

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

«06» января 2024 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 25 января 2024 г.

Руководители проекта

д-р техн. наук

А.Л. Финкельштейн

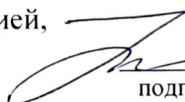
д-р физ.-мат. наук

Е.В. Шабанова

Иркутск 2023


## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

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

 28.12.2023  
подпись, дата

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


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

 28.12.2023  
подпись, дата

Е.В. Шабанова  
(Реферат, введение,  
блок 3, блок 4, блок 5,  
заключение)


### Исполнители:

Гл. науч. сотр., д-р техн. наук

 28.12.2023  
подпись, дата


И.Е. Васильева  
(Блок 4, блок 5)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук

 28.12.2023.  
подпись, дата


О.Ю. Белозерова  
(Блок 1 раздел 1.3)

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

 28.12.2023  
подпись, дата


О.В. Зарубина  
(Блок 2)

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

 28.12.2023  
подпись, дата


Е.В. Канева  
(Блок 1 раздел 1.2)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук

 28.12.2023  
подпись, дата


В.М. Чубаров  
(Блок 1 раздел 1.1)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук

 28.12.2023  
подпись, дата


Е.В. Чупарина  
(Блок 1 раздел 1.1)

Науч. сотр., канд. хим. наук

 28.12.2023  
подпись, дата

Ю.В. Сокольникова  
(Блок 3)

Нормоконтроль, канд. физ.-мат. наук

 10.01.2024  
подпись, дата

Т.Ю. Гармышева

## РЕФЕРАТ

Отчет 106 с., кн. 1, табл. 31, рис. 28, источн. 98, прил. 4

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ, СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ, АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ, ТВЁРДЫЙ ОСТАТОК СНЕГА, САГДИАНИТ, БИОТА РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ, МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ЗОЛЫ УГЛЕЙ И ПОЧВ

Цель проекта заключается в развитии и совершенствовании методического и метрологического обеспечения исследований химического, изотопного и вещественного состава природных и техногенных сред в науках о Земле. Особое внимание в 2023 г. уделено некоторым аспектам рентгеновских методов анализа вещества, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии, а также развитию коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН. Расширение возможностей этих аналитических методов при определении элементного, изотопного и вещественного составов объектов окружающей среды заключалось: в разработке методических подходов для оценки массы представительной пробы при РФА минеральных порошков; установлению термоупругого поведения минерала согдианита, имеющего потенциал промышленного применения; усовершенствовании методики рентгеноспектрального микроанализа породообразующих и аксессуарных редкометалльных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов; создании многоэлементных рентгенофлуоресцентных и атомно-эмиссионных методик анализа твёрдого остатка снега; совершенствовании химической пробоподготовки образцов тканей рыб для определения ртути методом ААС; подборе оптимальных условий исследования образцов почв и торфа на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300D для определения изотопного состава  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в голоцене; изучении возможностей спектральных методов анализа растительных материалов. Метрологическое обеспечение аналитических исследований состояло в изучении стабильности вещества государственных стандартных образцов состава золы уноса угля КАТЭКа ЗУК-2 и выделенных из золы и шлака углей фракций микросфер КММ-1 и ценосфер КМЦ-1, КМЦ-2; а также в разработке единого методического подхода к созданию и применению по целевому назначению универсальных СО почв для сокращения экономических затрат на аналитические работы в агрохимии и экогеохимии.

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

## СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....	6
ВВЕДЕНИЕ .....	7
БЛОК 1 РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА .....	9
1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	9
1.1.1 Оценка представительной массы и погрешности пробоотбора при рентгенофлуоресцентном анализе минеральных порошков .....	9
1.1.2 Совершенствование методического обеспечения рентгенофлуоресцентного анализа твердой фазы снегового покрова для оценки экологической ситуации на урбанизированных территориях .....	16
1.1.3 Рентгенофлуоресцентный анализ водных растений и пресноводных губок....	25
1.1.4 Рентгенофлуоресцентное определение основных элементов хромовых руд в прессованных порошковых пробах .....	31
1.2 Рентгеноструктурный анализ. Исследования кристаллохимических особенностей и высокотемпературного поведения минерала согдианита с помощью рентгенодифракционных методов .....	38
1.3 Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ. Сканирующая электронная микроскопия. Совершенствование методики рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа многокомпонентных минералов редкометалльных гранитов, пегматитов и метасоматитов .....	43
БЛОК 2 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ И $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ГОЛОЦЕНОВЫХ ПРОЦЕССОВ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ .....	50
БЛОК 3 АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ГИДРОБИОНТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ. АНАЛИЗ ТВЁРДОГО ОСТАТКА СНЕГА .....	54
3.1 Совершенствование химической пробоподготовки образцов тканей рыб для определения ртути методом ААС .....	54
3.2 Атомно-абсорбционный анализ твёрдого остатка снега .....	60
БЛОК 4 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ .....	62
4.1 Разработка методики атомно-эмиссионного определения 30 макро- и микроэлементов в твердом остатке снега по способу испарения вещества из канала графитового электрода .....	62
4.2 Изучение аналитических возможностей спектральных методов анализа растительных материалов на примере анализа сертифицированных стандартных образцов ЭЖ-1, Тр-1, ЛБ-1 и ХСС-1 из коллекции ИГХ СО РАН .....	73
БЛОК 5 МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ: РАЗВИТИЕ КОЛЛЕКЦИИ МАТРИЧНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИГХ СО РАН (Кластер "Почвы и зола") .....	79
5.1 Изучение стабильности вещества государственных стандартных образцов состава золы уноса угля КАТЭКа ЗУК-2 и выделенных из золы и шлака углей фракций микросфер КММ-1 и ценосфер КМЦ-1, КМЦ-2 .....	79
5.2 Оценка необходимости и возможности разработки универсальных СО состава почв для аналитического контроля в научных и практических задачах .....	81

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	89
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	92
ПРИЛОЖЕНИЕ А НАУКОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРОЕКТА.....	92
ПРИЛОЖЕНИЕ Б СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ПРОЕКТА .....	101
ПРИЛОЖЕНИЕ В СПИСОК КОНФЕРЕНЦИЙ С УЧАСТИЕМ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ ПРОЕКТА.....	103
ПРИЛОЖЕНИЕ Г СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ, ЗАДЕЙСТВОВАНЫХ В ПРОГРАММЕ .....	106

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

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

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

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

б/к – без коррекции

ГСО – государственный стандартный образец

ИркАЗ – Иркутский алюминиевый завод

МАЭС – многоканальный анализатор эмиссионных спектров

МР – множественная регрессия

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

ОСО – относительное стандартное отклонение

РСА – рентгеноструктурный анализ, метод рентгеновской дифракции

РСМА – рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФА ВД – рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией

РФА ПВО – рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением

РФС – рентгенофлуоресцентная спектрометрия

СО – стандартный образец

ССО – сертифицированный стандартный образец

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТОС – твёрдый остаток снега

ТЭЦ – теплоэлектроцентраль

ФП – фундаментальные параметры

ХП – химическая пробоподготовка

GeoPT – Международная программа профессионального тестирования геоаналитических лабораторий

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования природных и техногенных сред в науках о Земле опираются на разнообразные химические, физические и физико-химические методы определения элементного, компонентного, изотопного состава и структуры вещества. Широкое распространение получили рентгеновские, атомно-эмиссионные, масс-спектрометрические методы, в сочетании с химической подготовкой образцов вещества для анализа. Указанные методы имеют как преимущества, так и определённые ограничения, которые возникают при расширении круга анализируемых объектов, расширении списка определяемых элементов/компонентов, и нуждаются в совершенствовании методических процедур. Возникает необходимость разработки новых методических подходов, совершенствования имеющихся методик в применении к объектам, для которых отсутствует или имеется ограниченный опыт.

В соответствии с целью проекта – совершенствование методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава природных и техногенных сред в науках о Земле, в 2023 г. были проведены исследовательские работы в области рентгеновских методов (рентгенофлуоресцентного, электронно-зондового микроанализа, рентгенодифракционного анализа кристаллической структуры вещества), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (изотопный анализ), атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения атомов, а также развитие коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН. Работы проводились в соответствии с планами, и задачами Программы развития ИГХ СО РАН, и Стратегией научно-технического развития РФ.

В 2023 году исследования были сосредоточены в следующих направлениях:

1. Оценка представительной массы и погрешности пробоотбора при рентгенофлуоресцентном анализе порошковых проб минерального вещества ограниченной массы.
2. Совершенствование методического обеспечения рентгенофлуоресцентного анализа твердой фазы снегового покрова для оценки экологической ситуации на урбанизированных территориях.
3. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения повышенных содержаний металлов в водных растениях и пресноводных губках с использованием синтетических образцов сравнения с целью поиска биомаркеров состояния окружающей среды.
4. Продолжены исследования кристаллохимических особенностей и высокотемпературного поведения минералов группы миларита (кольцевые

- силикаты, потенциальные высокотемпературные суперионные проводники) с помощью метода рентгеновской порошковой дифракции для выяснения механизма диффузии ионов в кристаллической структуре.
5. Совершенствование комплекса методик рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа и сканирующей электронной микроскопии для определения состава многокомпонентных минералов редкометальных гранитов, пегматитов и метасоматитов.
  6. Поиск оптимальных условий исследования изотопного состава  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в образцах почв и торфа на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300D.
  7. Выбор наилучшего способа химической пробоподготовки образцов тканей рыб для последующего определения содержания общей ртути методом ААС.
  8. Разработка методики определения 20-30 макро- и микроэлементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом устойчивой к вариациям химического и минерального состава твёрдого остатка снега (нерастворимых в снеговой воде частиц аэрозольного переноса природного и техногенного происхождения).
  9. Изучение аналитических возможностей спектральных методов анализа растительных материалов на примере анализа сертифицированных стандартных образцов ЭК-1, Тр-1, ЛБ-1 и ХСС-1 из коллекции ИГХ СО РАН.
  10. Изучение стабильности вещества государственных стандартных образцов состава золы уноса угля КАТЭКа ЗУК-2 и выделенных из золы и шлака углей фракций микросфер КММ-1 и ценосфер КМЦ-1, КМЦ-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.
  11. Разработка единого научно-методического подхода к созданию новых универсальных СО состава почв с разной степенью техногенной нагрузки для аналитического контроля валовых содержаний биофильных и токсичных элементов, форм их присутствия и агрохимических показателей, а также выявления связей между разными характеристиками почв с учётом описания минерального и гранулометрического состава порошков, оцениванию их безопасности и плодородия при сокращении экономических затрат на аналитические работы в агрохимии и экогеохимии.



# БЛОК 1 РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

## 1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

### 1.1.1 Оценка представительной массы и погрешности пробоотбора при рентгенофлуоресцентном анализе минеральных порошков

Оценке массы представительной пробы при рентгенофлуоресцентном анализе порошков минеральных веществ редко уделяется внимание, поскольку обычно РФА оперирует с массами пробы более 500 мг и порошки минералов, поступающие на анализ в лаборатории, обычно измельчаются до размера частиц менее 75 мкм (200 меш.) [1]. Масса пробы 500 мг является представительной для большинства элементов, определяемых с помощью метода РФА. Например, представительная проба, указанная в каталоге для стандартных образцов горных пород [2], имеет массу в диапазоне от 100 до 500 мг для большинства основных и микроэлементов. В последнее десятилетие появились работы по РФА минерального вещества [3-7], в которых предлагается использовать навески 100-300 мг, и менее, и такая масса может не обеспечивать представительность пробы, даже для макрокомпонентов. Метод РФА ПВО оперирует навесками 10-50 мг при приготовлении суспензий порошков или растворов с использованием кислотного разложения [8, 9]. Для геохимических проб представительная масса должна обеспечивать погрешность количественного определения, как правило, менее 10 % для элементов с содержанием более 100 мкг/г [10, 11].

При использовании малых навесок порошковых проб оценка представительной массы является необходимым этапом при разработке методики и оценке ее метрологических характеристик. Для численных оценок погрешности пробоотбора и соответствующей представительной массы используются распределения Пуассона, биномиальное и гипергеометрическое распределение [12, 13]. В монографии [1], посвященной анализу горных пород, приведены таблицы для оценки представительной массы образца, основанные на статистике Пуассона, обеспечивающие относительную погрешность пробоотбора в диапазоне от 0.1 до 20 % при определении Au и Zr в диапазоне размеров частиц порошковой пробы 1-30 мкм. Предполагается, что определяемый элемент (аналит) присутствует в отдельной минеральной фазе, частицы фазы (зерна минералов) имеют одинаковую форму и распределены случайным образом в массе образца.

Математическое ожидание и дисперсия для распределения Пуассона равны:

$$M\zeta=N, D\zeta=N, \quad (1)$$

где  $N$  – среднее число частиц в массе порошка, содержащих аналит. Стандартное отклонение  $\sigma = \sqrt{D\xi} = \sqrt{N}$ , и ОСО (или коэффициент вариации  $V$ ) равен:

$$V = \frac{\sqrt{D\xi}}{M\xi} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2)$$

Среднее число частиц в массе порошка может быть выражено формулой:

$$N = \left( \frac{m}{\rho} \right) \frac{1}{v}, \quad (3)$$

где  $m$  – масса частиц порошка,  $\rho$  – плотность частиц,  $v = D^3$  – объем одной частицы,  $D$  – размер частиц. Для частиц, имеющих кубическую форму,  $D$  равен размеру ребра куба частицы. Для сферических частиц объем равен  $v = (\pi/6)D^3$ , где  $D$  – диаметр сферы.

Поглощение анализируемого рентгеновского излучения пороодообразующих элементов от Na до Ca, энергии аналитических  $K\alpha$ -линий которых менее 4 кэВ, в образце может ограничивать анализируемую массу вследствие того, что глубина проникновения такого излучения сопоставима или меньше толщины слоя анализируемой пробы.

Толщина слоя, поглощающего 99 % рентгеновского излучения, может быть рассчитана по известной формуле [14]:

$$d_{pd} = 4.61 / \mu, \quad (4)$$

где  $\mu$  – линейный коэффициент ослабления излучения в частицах порошка или в образце в целом, константа  $4.61 = -\ln(0.01)$ .

Например, при определении Si в порошках горных пород (средняя плотность  $\rho \approx 2.5$  г/см<sup>3</sup>), спрессованных в таблетки диаметром 40 мм, слой, поглощающий флуоресцентное излучение  $SiK\alpha$ -линии (1.74 кэВ), составляет приблизительно 30 мкм и масса образца, участвующего в генерации анализируемого излучения  $SiK\alpha$  составляет приблизительно 30 мг, и такая масса существенно меньше массы представительной пробы для СО горных пород (>100 мг). Это кажущееся противоречие возникает вследствие оценок в приближении гомогенного образца, которое не может быть применено к порошкам, размеры частиц которых превышают  $d_{pd}$ .

В настоящем исследовании предлагаются оценки представительной массы пробы, основанные на статистике Пуассона с учётом размера частиц порошка в сравнении с глубиной генерации анализируемого рентгеновского излучения.

Измерения проводили на кристалл-дифракционном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия) оснащённом рентгеновской трубкой с Rh анодом и коллиматорными масками 34, 28 и 8 мм, ограничивающими область поверхности и соответственно массу анализируемого образца. В качестве аналитических линий элементов использовали  $K\alpha$ -

линии. Интенсивности аналитических линий были измерены в положении максимума пика линий, интенсивности фона вблизи линий. Контрастность линий была более 50. Программное обеспечение спектрометра позволяет устанавливать статистическую погрешность счета импульсов детектора и автоматически определить экспозицию в соответствии с установленной погрешностью. Статистическая погрешность была установлена на значение  $<0.5\%$ , и время измерения одного образца составляло приблизительно 2-4 мин в зависимости от уровня интенсивности пика и фона. Для определения распределения размеров частиц порошков использовали лазерный анализатор Analysette 22 (Fritsch).

Порошки минералов циркона ( $ZrSiO_4$ ), ильменита ( $FeTiO_3$ ) и кварца ( $SiO_2$ ) рассматривали как вещества, содержащие определяемый элемент (аналит); порошки борной кислоты и тонко измельченной глины использовали в качестве матрицы образцов. Характеристики компонентов (порошков, минералов) используемых для приготовления смесей, а также аналитические линии, коэффициенты ослабления для излучения аналитических линий, и оценки глубины проникновения анализируемого излучения приведены в таблице 1.1.1.

Таблица 1.1.1 – Характеристики компонентов, используемые для приготовления смесей

Компонент	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Диапазон размеров частиц, мкм	Средний размер частиц $D$ , мкм	Аналит. линия / энергия, кэВ	$\mu_m$ , см <sup>2</sup> /г	$\mu$ , см <sup>-1</sup>	$d_{pd}$ , мкм
ZrSiO <sub>4</sub>	4.65	90-180	135	Zr K $\alpha$ / 15.78	12.65	59	784
FeTiO <sub>3</sub>	4.72	40-200	120	Ti K $\alpha$ / 4.51	122	575	80
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1.435	<100	30	Ti K $\alpha$ / 4.51	52	74	620
SiO <sub>2</sub>	2.65	300-1100	500	Si K $\alpha$ / 1.74	708	1877	25
Clay	2.5	<70	20	Si K $\alpha$ / 1.74	1300	3250	14

Приготовили следующие смеси:

- Смесь 1. 100 мг порошка циркона были смешаны с водным раствором метилцеллюлозы. Смесь была помещена на полипропиленовую пленку толщиной 10 мкм и затем высушена на воздухе. Диаметр подготовленного образца составлял 36 мм.
- Смесь 2. 6.45 %, мас. ильменита ( $FeTiO_3$ ) и 93.55 %, мас. борной кислоты ( $H_3BO_3$ ). Средняя плотность смеси 1.5 г/см<sup>3</sup>.
- Смесь 3. 20 %, мас. кварца и 80 %, мас. борной кислоты. Средняя плотность смеси 1.57 г/см<sup>3</sup>.
- Смесь 4. 20 %, мас. кварца и 80 %, мас. тонкодисперсной глины. Средняя плотность смеси 2.5 г/см<sup>3</sup>.

По две таблетки диаметром 36 мм были приготовлены прессованием порошковых смесей 2, 3 и 4. Каждую таблетку помещали в держатель проб спектрометра с диаметром отверстия 8 мм в центре и измеряли, используя коллиматорную маску 8 мм.

Были проведены измерения и расчеты погрешности пробоотбора для четырех приготовленных образцов, один из которых соответствует случаю, когда  $D \ll d_{pd}$ , один соответствует случаю  $D \approx d_{pd}$ , и два соответствуют случаю  $D \gg d_{pd}$ .

Порошок минерала циркона на пленке ( $D \ll d_{pd}$ ). Рассмотрим случай, когда образец состоит только из частиц минерала циркона имеющих средний размер 135 мкм (таблица 1.1.1, Смесь 1). Толщина излучающего слоя циркона 784 мкм и эта величина в несколько раз превышает средний размер частиц, т.е.  $d_{pd} \gg D_{Zr}$ . На рисунке 1.1.1 приведено изображение образца частиц циркона на плёнке. Образец был измерен в держателе образца с отверстием в центре 8 мм и коллиматорной маской 8 мм. Круги с цифрами на рисунке 1.1.1 соответствуют 5-ти областям измерения на поверхности, ограниченным коллиматорной маской 8 мм. В каждой нумерованной области было проведено по 2 измерения. Статистическая погрешность измерения составляла 1% отн. Величина ОСО для различных 5 областей составило величину 4.4%.



Рисунок 1.1.1 – Распределение частиц порошка циркона на плёнке из полипропилена.  
Нумерованные круги соответствуют 5-ти областям измерения

Из формулы (3) следует, что 100 мг порошка циркона содержит приблизительно 12500 сферических частиц. В каждую измеряемую область диаметром 8 мм попадает примерно 500 частиц. В соответствии с формулой (2) расчетный коэффициент вариации составляет 3.9 %. Для частиц кубической формы коэффициент вариации составляет 5.3 %. Измеренный коэффициент вариации 4.4% лежит в диапазоне между расчётными оценками для сферических и кубических частиц, и таким образом удовлетворительно согласуется с теоретическими оценками на основе статистики Пуассона.

Смесь порошков минерала ильменита и борной кислоты ( $D \ll d_{pd}$ ). Для смеси ильменита и борной кислоты (таблица 1.1.1, Смесь 2) толщина излучающего слоя для излучения TiK $\alpha$ -линии  $d_2 = 535$  мкм и эта величина в 4.5 раза превышает средний размер частиц ильменита 120 мкм. Масса порошка прессованной смеси составляла 3 г и толщина слоя образца с учетом средней плотности смеси ( $1.5 \text{ г/см}^3$ ) и диаметра образца (36 мм) составила приблизительно 0.2 см (2000 мкм). Эта величина больше толщины излучающего слоя ( $d_2$ ). Прессованные таблетки были измерены аналогично схеме измерения для образца циркона (рисунок 1.1.1). Измеренный коэффициент вариации интенсивности TiK $\alpha$ -линии для 5-ти различных пятен составил величину 5.3 %. В слое толщиной  $d_2$ , ограниченном маской 8 мм, содержится 36 мг смеси и среднее число сферических частиц ильменита равно  $N=549$ . Расчетный коэффициент вариации для сферических частиц равен 4.3 %, для кубических частиц 5.9 %. Измеренный коэффициент вариации 5.3 % лежит между оценками, основанными на статистике Пуассона, для сферических и кубических частиц.

Экспериментальные данные для ильменита свидетельствуют о том, что для случая, когда толщина излучающего слоя больше размера частиц, содержащих аналит, оценка погрешности пробоотбора, основанная на статистике Пуассона, должна учитывать массу порошка в слое, соответствующем глубине излучающего слоя пробы.

Смесь порошков минерала кварца и борной кислоты ( $d_{pd} \ll D$ ). Смесь порошков кварца и борной кислоты представляет другой предельный случай, когда размер частиц, содержащих аналит ( $D_{Qz}=500$  мкм), больше глубины генерации анализируемого излучения ( $d_{Qz}=25$  мкм), т.е.  $D \gg d_{pd}$ . Масса порошковой смеси для приготовления таблетки диаметром 36 мм составляла 2 г. Из порошковой смеси были приготовлены 2 таблетки на подложке из борной кислоты. Расчетная толщина слоя приготовленной смеси 1250 мкм. Эта толщина больше максимального размера частиц кварца (1100 мкм, таблица 1.1.1). Каждая таблетка была измерена с маской 8 мм в 5 различных областях поверхности пробы, подобно описанной выше схеме измерения для циркона (рисунок 1.1.1). Маска 8 мм ограничивает область, в которую из 2 г смеси попадает 99 мг. Измеренный коэффициент вариации аналитического сигнала SiK $\alpha$ - линии составил величину 13.3 % .

Несмотря на то, что  $d_{pd} \ll D_{Qz}$ , все частицы кварца в поверхностном слое пробы вносят вклад в аналитический сигнал. Поэтому при расчете коэффициента вариации в качестве массы пробы, вносящей вклад в аналитический сигнал необходимо выбрать слой равный размеру частиц кварца. В область таблетки ограниченную маской 8 мм, толщина которой 500 мкм соответствует среднему размеру частиц кварца, попадает приблизительно 39 мг смеси, содержащего 20 % кварца. Число частиц кварца, попадающего в эту область, составляет приблизительно 48 частиц в предположении, что частицы имеют сферическую

форму. Рассчитанный коэффициент вариации составляет 9.7 % для сферических частиц и 13.4 % для кубических частиц. Измеренный коэффициент вариации 13 % близок к расчетной оценке для кубических частиц. Это подтверждает, что в качестве оценки представительной массы для порошкового образца, размеры частиц которого превышают глубину генерации анализируемого излучения  $d_{pd}$ , необходимо выбирать массу слоя образца, глубина которого соответствует размеру частиц порошка, содержащих аналит.

Смесь порошков кварца и глины ( $d_{pd} \ll D_{Qz}$ ). Поскольку Si является одним из основных породообразующих элементов, и его содержание во многих породообразующих минералах составляет десятки процентов, мы рассмотрели случай, когда Si содержится во включениях и матрице. В качестве матрицы был выбран образец мелкодисперсной глины, средний размер частиц которой составлял 20 мкм. В этом случае число частиц, участвующих в образовании аналитического сигнала является суммой числа частиц кварца и глины с учётом содержания определяемого компонента ( $\text{SiO}_2$ ) в этих минералах [12].

$$N_{total} = N_{Qz} C_{SiO_2}^{Qz} + N_{Clay} C_{SiO_2}^{Clay}, \quad (5)$$

где  $N_{total}$  – полное число частиц,  $N_{Qz}$  – число частиц кварца,  $C_{SiO_2}^{Qz}$  – содержание  $\text{SiO}_2$  в кварце,  $N_{Clay}$  – число частиц глины,  $C_{SiO_2}^{Clay}$  – содержание  $\text{SiO}_2$  в глине.

Для экспериментальной оценки погрешности пробоотбора для случая, когда определяемый элемент находится во включениях и матрице была приготовлена смесь, состоящая из порошка кварца и порошка мелкодисперсной глины, содержащей 60 %  $\text{SiO}_2$ . Порошок кварца, используемый ранее для приготовления смеси с борной кислотой, был смешан в таком же соотношении с глиной (400 мг кварца и 1.6 г глины; 20 % мас. кварца и 80 % мас. глины). Так же, как и для случая смеси кварца с борной кислотой, из порошковой смеси были приготовлены две таблетки диаметром 36 мм на подложке из борной кислоты. Каждая таблетка была измерена в пяти различных областях поверхности пробы. Относительное стандартное отклонение статистики счета при измерении интенсивности  $\text{SiK}\alpha$ -линии составило 0.2 % отн. Измеренный коэффициент вариации аналитического сигнала  $\text{SiK}\alpha$ -линии составил величину 0.55 %.

В слое глины толщиной 20 мкм, соответствующим размеру частиц глины, на поверхности ограниченной маской 8 мм содержится приблизительно 120 000 сферических частиц глины. Среднее число частиц кварца, которое попадает в эту область, составляет только 48 частиц. Из формул (2) и (5) следует, что расчетный коэффициент вариации аналитического сигнала  $\text{SiK}\alpha$  для смеси кварца с глиной будет равен 0.3 %. Эта величина несколько меньше измеренного коэффициента вариации 0.55 %. Расчётные и измеренные

коэффициенты вариации для смеси составляют величину менее 1 % и таким образом крупные частицы кварца не вносят существенного вклада в суммарный коэффициент вариации, обусловленный неоднородностью их распределения в массе образца.

Рассмотренная модель включений кварца в глине объясняет наблюдаемую нами сравнительно низкую погрешность пробоотбора при определении макрокомпонентов в древней керамике [15]. На рисунке 1.1.2 приведено изображение фрагмента керамики, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMH (Tescan Brno, Чехия). На рисунке 1.1.2 видны крупные включения кварца и полевого шпата ( $KAlSi_3O_8$ ), имеющие размеры 300-600 мкм, в матрице мелкодисперсной глины.

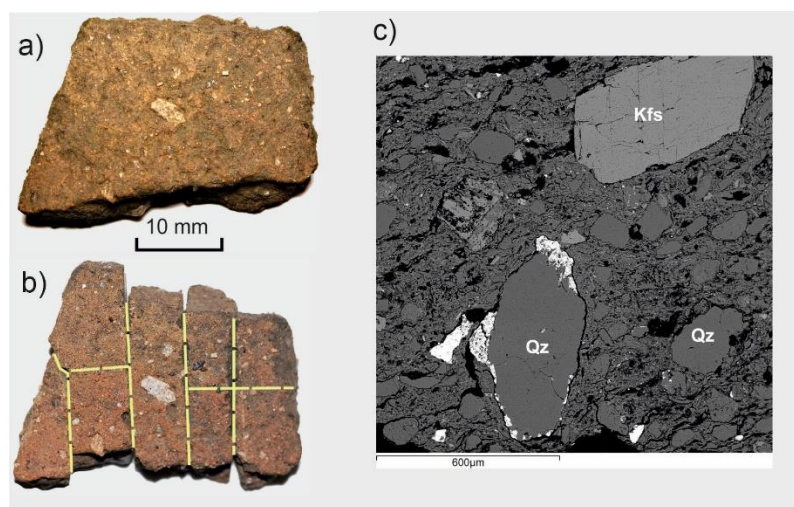


Рисунок 1.1.2 – а) – изображение образца керамики, б) – схема нарезки фрагментов, в) – изображение фрагмента керамики, полученные с помощью СЭМ.  
Kfs – калиевый полевой шпат, Qz – кварц

Образец древней керамики, фрагмент которой изображён на рисунке 1.1.2, был разделён на 11 небольших кусочков. Из каждого кусочка, измельчённого в агатовой ступке, были отобраны 160 мг порошка, которые были проанализированы с гомогенизацией сплавлением с боратным флюсом по методике, описанной в работе [7]. Коэффициенты вариации, характеризующие погрешности определения, включая погрешности пробоотбора, пробоподготовки и измерения, для макрокомпонентов  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $K_2O$  составили 0.7, 0.5 и 1.4 % соответственно, при уровне содержания в пробе  $Al_2O_3$  – 18.25 % мас.,  $SiO_2$  – 62.1 % мас.,  $K_2O$  – 2.65 % мас. Эти коэффициенты вариации сопоставимы с оценками относительной погрешности определения, приведёнными в работе [7] для  $Al_2O_3$  – 1.1 %, для  $SiO_2$  – 0.8 %, для  $K_2O$  – 1.5 %. Следовательно, наличие крупных включений кварца и полевого шпата в матрице глины не вносят существенного вклада в суммарную погрешность определения макрокомпонентов в керамике. Этот факт согласуется с оценками погрешности пробоотбора для модельной смеси кварца и глины.

В таблице 1.1.2 приведено сравнение расчетных ( $V^{calc}$ ) и измеренных ( $V^{meas}$ ) коэффициентов вариации, характеризующих погрешность пробоотбора для приведенных

ваших данных. Дополнительно приведены расчетные и измеренные коэффициенты вариации для аналита Fe в смеси ильменита и борной кислоты.

Таблица 1.1.2 – Сравнение расчетных ( $V^{calc}$ ) и измеренных ( $V^{meas}$ ) коэффициентов вариации, характеризующих погрешность пробоотбора, для порошковых смесей

Образцы порошков	Аналитическая линия / кэВ	Глубина проникновения излучения	$V^{calc}$ , % сфера / куб	$V^{meas}$ , %
Циркон	ZrK $\alpha$ / 15.775	$\approx$ 800 мкм	3.9 / 5.3	4.4
Смесь 0.0645 ильменита и 0.9355 борной кислоты	TiK $\alpha$ / 4.51 FeK $\alpha$ / 6.4	$\approx$ 500 мкм $\approx$ 1100 мкм	4.9 / 5.9 2.9 / 4.0	5.3 4.4
Смесь 0.2 кварца и 0.8 борной кислоты	SiK $\alpha$ / 1.74	$\approx$ 25 мкм	9.7 / 13	13
Смесь 0.2 кварца и 0.8 глины	SiK $\alpha$ / 1.74	$\approx$ 25 $\mu$ m	0.3 / 0.4	0.55

Таким образом, для оценки представительной массы пробы при РФА на основании статистики Пуассона необходимо учитывать, как размер частиц порошка, содержащих аналит, так и глубину генерации анализируемого рентгеновского излучения.

Если толщина излучающего слоя больше размера частиц, содержащих аналит, оценка погрешности пробоотбора, основанная на статистике Пуассона, должна учитывать массу порошка в слое, соответствующем глубине генерации анализируемого излучения.

Если глубина генерации анализируемого излучения меньше размера частиц, содержащих аналит, оценка погрешности пробоотбора должна учитывать массу порошка в слое, соответствующем среднему размеру таких частиц.

Сравнение экспериментальных и расчетных коэффициентов вариации для приготовленных порошковых смесей показывает, что статистика Пуассона является удовлетворительным приближением для оценки погрешности пробоотбора, несмотря на ее возможную высокую неопределенность из-за распределения частиц по размерам в реальных порошковых пробах.

### **1.1.2 Совершенствование методического обеспечения рентгенофлуоресцентного анализа твердой фазы снегового покрова для оценки экологической ситуации на урбанизированных территориях**

На территории Сибири постоянный снеговой покров удерживается около пяти месяцев, что позволяет использовать его в качестве индикатора состояния окружающей среды и получать большой объем информации о химических изменениях в атмосфере за длительный период. Образцы твердой фазы снегового покрова эффективно используются для контроля уровня загрязнения атмосферного воздуха, выявления зон загрязнения и источников потенциально токсичных элементов в зонах воздействия алюминиевого



производства и теплоэлектростанций (ТЭС) [16]. Особую роль в геохимическом мониторинге и оценке экологического состояния городов отводится изучению распространения тяжелых металлов.

Метод РФА широко используется для определения элементного состава различных объектов для различных областей исследований, в том числе экологических, однако, несмотря на относительно низкую стоимость анализа и высокую производительность, этот метод ранее практически не применялся для анализа твердой фазы снегового покрова. Рентгенофлуоресцентный анализ твердой фазы снегового покрова является нетривиальной задачей, поскольку масса пробы ограничена (от 100 мг) и часто существенно меньше обычно используемой при рутинном РФА навески 500 мг, а элементный и фазовый состав исследуемых образцов специфичен. Физико-химические методы анализа, основанные на процедуре кислотного разложения, мало чувствительны к особенностям матрицы образца. Для рентгенофлуоресцентного метода обычно требуются СО соответствующего состава для построения градуировочных функций, однако, доступные СО твердой фазы снегового покрова отсутствуют. Все это делает необходимым применения особых подходов при разработке методического обеспечения рентгенофлуоресцентного анализа твердой фазы снегового покрова.

Объектом исследования являлись образцы твердой фазы снегового покрова, отобранные на урбанизированных территориях Иркутской области: в районах г. Иркутска, г. Шелехова и их пригородов (рисунок 1.1.3). Отбор проб осуществляли на всю глубину снежного пласта за исключением пятисантиметрового слоя над почвой специальными поливиниловыми пробоотборниками в полиэтиленовые пакеты, при этом производили замер площади и глубины шурфа. Подготовка образцов включала оттаивание проб при комнатной температуре и фильтрование с последующим измельчением полученного осадка до среднего размера частиц менее 75 мкм. Масса полученных образцов составляла от 0.1 до 2 г. В антропогенной нагрузке исследуемой территории преобладают газопылевые выбросы, поэтому в качестве источников загрязнения рассматривали Иркутский алюминиевый завод (ИрАЛ) в г. Шелехове, на территории которого находится ТЭС, предприятия по производству кабеля и кремния, а также Ново-Иркутскую ТЭС, расположенную на границе Иркутского и Шелеховского районов. Дополнительно был выбран фоновый образец, отражающий специфические особенности Байкальской природной территории, отобранный при этом на значительном удалении от исследуемых источников загрязнения (в районе п. Большое Голоустное). Фазовый состав отобранных образцов, исследованный с помощью порошкового дифрактометра D8 Advance (Bruker

AXS, Германия) включал фазы Al и Fe, предположительно, техногенного происхождения (корунд, муллит, гематит) и природные минерал (кварц, анортит, мусковит, флогопит).

Для оценки уровня загрязнения результаты РФА твердой фазы снегового покрова сравнивали с региональными фоновыми значениями с использованием коэффициента концентрации  $K_c$ , который рассчитывается по формуле:

$$K_c = \frac{C}{C_{\phi}}, \quad (6)$$

где  $C$  – содержание элемента в пробе;  $C_{\phi}$  – фоновое содержание.

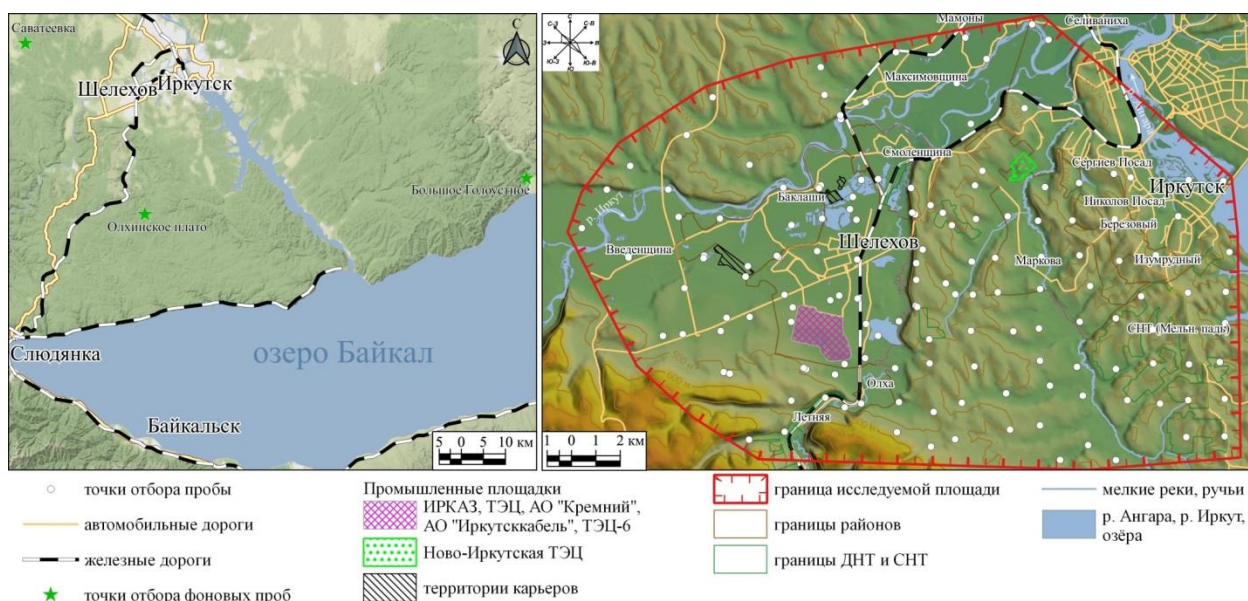


Рисунок 1.1.3 – Обзорная карта-схема района исследования

Анализ образцов методом РФА ВД для определения Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe выполнен на кристалл-дифракционном рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 PIONEER (Bruker AXS, Германия), оснащенный рентгенооптической схемой по Соллеру и коллиматорной маской потока флуоресцентного излучения пробы диаметром 8 мм. В таблице 1.1.3 приведены условия измерения аналитических линий.

Таблица 1.1.3 – Условия измерения аналитических линий при РФА ВД образцов твердой фазы снегового покрова

Аналитическая линия	Напряжение, кВ / сила тока, мА	Кристалл / коллиматор	Детектор
NaK $\alpha$ , MgK $\alpha$	30 / 80	OVO-55 / 0.46°	FC
AlK $\alpha$ , SiK $\alpha$ , PK $\alpha$	30 / 80	PET / 0.46°	FC
KK $\alpha$ , CaK $\alpha$ , TiK $\alpha$	50 / 40	LiF (200) / 0.23°	FC
FeK $\alpha$ , MnK $\alpha$	50 / 40	LiF (200) / 0.23°	SC

Примечания: SC – сцинтилляционный детектор, FC – проточно-пропорциональный счетчик.

Экспозиции измерения выбирали таким образом, чтобы обеспечить статистическую погрешность счета импульсов на аналитических линиях на уровне менее 0.3 % отн. Суммарная экспозиция измерения одной пробы составляла приблизительно 15 минут. Для коррекции матричных эффектов были сопоставлены два основных подхода: модель

фундаментальных параметров (ФП), основанная на теоретической модели взаимодействия рентгеновского излучения с образцом и уравнение множественной регрессии (МР) с эмпирическими коэффициентами влияния.

Пробы для РФА ВД готовили гомогенизацией сплавлением 110 мг образца, предварительно прокаленного при 950 °С, и 1.1 г метабората лития при температуре 1050 °С в электропечи TheOX (Claisse, Канада) [17]. Такой способ позволяет минимизировать матричные эффекты и использовать образцы разнообразного состава для построения градуировочных функций.

Для оценки концентраций потенциально токсичных элементов (As, Pb, Zn, Ni, Cu, Cr, V, Mn и Sr) методом РФА ПВО использовали спектрометр S2 PICOFOX (Bruker Nano, Германия), оборудованный кремниевым дрейфовым детектором с разрешением 130 эВ. Образцы готовили в виде суспензии: 20 мг образца помещали в пластиковую пробирку и добавляли 2 мл 1% раствора поверхностно-активного вещества Triton X-100. В качестве метода расчета содержаний использовали способ внутреннего стандарта, который позволяет обходиться при анализе без внешних градуировок, для этого добавляли стандартный раствор Se, после чего 10 мкл полученной суспензии наносили на кварцевую подложку. Измерения проводились в течение 500 секунд.

Результаты рентгенофлуоресцентного метода сравнивались с результатами, полученными аттестованными методиками атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) и спектрофотометрии (таблица 1.1.4).

Таблица 1.1.4 – Диапазоны содержаний компонентов по результатам анализа 12 образцов твердой фазы снегового покрова аттестованными методиками

Компонент	Диапазон содержаний, % мас.	Метод
Na <sub>2</sub> O	0.10-1.79	Атомно-эмиссионная спектрометрия (спектрометр ДФС-12, ЛОМО, СССР)
K <sub>2</sub> O	0.12-3.02	
MgO	0.11-1.99	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.54-73.07	Атомно-абсорбционная спектрометрия (спектрометр М403, Perkin-Elmer, США)
CaO	0.51-5.26	
MnO	0.03-0.10	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36-6.40	
SiO <sub>2</sub>	6.63-48.26	Спектрофотометрия (спектрофотометр СФ-56, ОКВ «Спектр», Россия)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06-0.20	
TiO <sub>2</sub>	0.07-0.77	

Для исследования было выбрано 12 максимально загрязненных проб твердого осадка снегового покрова: 10 проб из них были отобраны вблизи ИркаЗа и 2 около Ново-Иркутской ТЭЦ. Для построения градуировочных функций был выбран набор СО в соответствии с диапазонами содержаний элементов, определенных для образцов твердой фазы снегового покрова методиками сравнения (таблица 1.1.4). В связи с отсутствием аттестованных СО, соответствующих анализируемой матрице, в градуировочный набор

были включены СО магматических и осадочных пород производства ИГХ СО РАН (Иркутск): СДУ-1 (дунит), СКД-1 (кварцевый диорит), СГД-2А (габбро), СГ-3 и СГ-4 (граниты), ГБПг-1 (гранат-биотитовый плагиогнейс); Западно-Сибирского Испытательного Центра (Екатеринбург): СО-12 (гранит); образцы, проанализированные в рамках программы GeoPT: DBC-1 (GeoPT33, глина), UoKLoess (GeoPT13, лёсс) и SdAR-1 (GeoPT31, модифицированный речной осадок); СО алюминиевого сырья производства НИИ прикладной физики при ИГУ (Иркутск): СБ-1 и СБ-2 (бокситы), СНС-1 (нефелиновая руда) и Центра минеральных технологий (Бразилия): ВХСП-1, ВХМГ-1, ВХМГ-3, ВХМГ-5, ВХРА-2 и ВХГО-1 (бокситы). СО содержат высокие концентрации Al из-за присутствия минералов гидроксидов (бемит, диаспор, гиббсит) и силикатов алюминия (каолинит, цеолит). Поскольку фазовый состав градуировочного набора и анализируемых образцов существенно различались, было рассмотрено несколько вариантов построения градуировочных уравнений.

I. Перечисленные выше СО использовались в качестве градуировочного набора. Для каждого аналита был выбран диапазон градуировки на основе данных, полученных методиками сравнения (таблица 1.1.4). Количество градуировочных образцов варьировалось от 9 до 17. Матричные эффекты корректировались двумя методами – ФП или МР, при этом Al, Si и Fe рассматривались как влияющие элементы.

II. Образцы твердой фазы снегового покрова, проанализированные с помощью методик сравнения, были разделены на две группы. Два образца, отобранных вблизи ИркАЗа и одна проба, отобранная возле Ново-Иркутской ТЭЦ, были выбраны для оценки правильности. Остальные девять образцов использованы в качестве градуировочного набора.

Таблица 1.1.5 – Характеристики градуировочных уравнений (% мас.) при РФА ВД образцов твердой фазы снегового покрова

Компонент	I				II				НПО
	Диапазон	$S_0$			Диапазон	$S_0$			
		б/к	ФП	МР		б/к	ФП	МР	
Na <sub>2</sub> O	0.04-2.41	0.11	0.11	0.11	0.11-1.96	0.08	0.08	0.05	0.04
MgO	0.10-2.31	0.06	0.05	0.03	0.13-2.18	0.05	0.05	0.05	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.10-90.60	2.50	2.45	1.08	30.45-88.33	2.57	2.36	0.69	0.15
SiO <sub>2</sub>	6.89-58.82	0.95	0.93	0.46	8.01-51.69	0.71	0.71	0.58	0.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04-0.38	0.02	0.02	0.01	0.07-0.24	0.01	0.01	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	0.01-3.73	0.06	0.06	0.06	0.15-3.28	0.03	0.03	0.03	0.01
CaO	0.22-7.39	0.07	0.08	0.06	0.62-5.51	0.10	0.10	0.07	0.01
TiO <sub>2</sub>	0.02-0.87	0.03	0.03	0.03	0.08-0.78	0.02	0.02	0.02	0.02
MnO	0.02-0.28	0.012	0.009	0.009	0.04-0.11	0.005	0.005	0.003	0.005
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.04-9.51	0.27	0.21	0.21	0.67-8.41	0.17	0.15	0.15	0.02

В таблице 1.1.5 приведены диапазоны определяемых компонентов, нижний предел обнаружения (НПО) и среднеквадратичные отклонения ( $S_0$ ), характеризующие

градуировочные уравнения для различных вариантов коррекции матричных эффектов (б/к – без коррекции). Как видно из данных таблицы 1.1.5, метод эмпирических коэффициентов влияния позволяет существенно снизить значения  $S_0$  для Al и Si по сравнению с использованием метода фундаментальных параметров, в то время как для остальных элементов в значениях  $S_0$  при использовании разных способов коррекции разница незначительна.

Чтобы оценить точность и выбрать оптимальное градуировочное уравнение, были проанализированы три тестовых образца по способам I и II. В таблице 1.1.6 показаны значения ОСО, рассчитанного как:

$$\text{ОСО} = \sqrt{\frac{\sum \left( \frac{C_{РФА} - C_{ср}}{C_{ср}} \right)^2}{n}}, \quad (7)$$

где  $C_{РФА}$  – полученный методом РФА результат анализа,  $C_{ср}$  – результат анализа, полученный методикой сравнения,  $n$  - число образцов. Также приведены значения критерия  $Z$ , используемого для оценки правильности аналитических результатов в рамках программы GeoPT [11] и рассчитанного как

$$Z = \frac{C_{РФА} - C_{ср}}{H_a}, \quad (8)$$

где  $H_a$  – функция Хорвитца, определяемая для целей прикладной геохимии [11] как:

$$H_a = 0.02 \cdot (C_{ср})^{0.8495} \quad (9)$$

Из данных таблицы 1.1.6 следует, что использование образцов твердой фазы снегового покрова, проанализированных методиками сравнения, в качестве градуировочных позволяет уменьшить погрешность определения Al, Si и Ca более чем в 3 раза, а для Mg более чем в 2 раза, тогда как погрешность при определении Na, K и Ti практически не менялась. Согласно Z-критерию, результаты определения Al, Si и Fe во всех трех пробах, проанализированных методиками сравнения (способ II) можно принять как удовлетворительное ( $|Z| < 2$ ).

Для анализа с использованием СО (способ I) результаты можно считать сомнительным только для Al ( $2 < |Z| < 3$ ). Всего из тридцати проанализированных образцов результаты только для восьми признаны удовлетворительными, а еще восемь образцов – сомнительными (способ I). Используя расчет по способу II результаты по двадцати пробам можно признать удовлетворительными и для шести образцов – как сомнительные. Таким образом, показано, что в качестве градуировочного набора для РФА ВД при определении макросостава необходимо использовать образцы твердой фазы снегового покрова, проанализированные методиками сравнения.

Таблица 1.1.6 – Сравнение погрешностей РФА ВД образцов твердой фазы снегового покрова с использованием различных способов коррекции матричных эффектов

№		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	C <sub>ср</sub> , мас. %	0.14	1.48	29.98	48.26	0.16	0.83	5.26	0.77	0.09	7.38
	Z <sub>I</sub>	-1.20	-9.68	1.96	-3.88	-5.62	-2.79	4.05	-2.53	-2.70	2.78
	Z <sub>II</sub>	2.69	-4.51	0.29	-1.14	0.40	-0.31	0.67	-2.74	5.07	0.26
10	C <sub>ср</sub> , мас. %	1.17	1.58	36.37	37.75	0.15	2.12	2.35	0.45	0.09	4.78
	Z <sub>I</sub>	-2.70	-7.55	2.03	-1.56	-6.01	1.79	0.02	-0.18	-15.68	-5.11
	Z <sub>II</sub>	-0.13	-0.82	-1.12	0.62	0.06	3.08	0.27	2.09	-7.65	-1.89
12	C <sub>ср</sub> , мас. %	0.82	0.60	59.01	15.17	0.08	0.42	1.73	0.20	0.04	1.89
	Z <sub>I</sub>	3.57	3.16	2.71	-2.40	-9.02	-0.36	-2.24	-2.90	-17.09	1.41
	Z <sub>II</sub>	2.37	3.13	-0.08	-0.48	-2.64	0.84	-0.25	1.57	2.84	0.94
OCO <sub>I</sub>		5.55	13.88	2.56	3.28	19.73	3.82	4.35	5.24	41.54	5.47
OCO <sub>II</sub>		5.03	6.34	0.78	0.92	4.49	3.38	0.72	4.86	16.21	2.00

На основании полученных данных по формуле (6) были рассчитаны значения коэффициентов  $K_c$ . В таблице 1.1.7 приведены максимальные и средние значения коэффициентов  $K_c$ , а также процент загрязненных проб ( $K_c\%$ ), что отражает долю образцов с  $K_c > 1$ .

Таблица 1.1.7 – Минимальные, максимальные, средние значения коэффициентов концентрации элементов и процент загрязненных проб по данным РФА ВД образцов твердой фазы снегового покрова

Элемент	$K_{c\text{ мин}}$	$K_{c\text{ макс}}$	$K_{c\text{ среднее}}$	$K_c\%$
Na	0.2	1.9	0.4	4
Mg	0.1	1.1	0.6	3
Al	0.9	2.8	1.5	92
Si	0.1	1.2	0.8	47
P	0.1	1.4	0.6	1
K	1.0	37.0	8.9	100
Ca	0.2	2.0	1.0	51
Ti	0.1	1.8	1.1	57
Mn	0.1	1.7	0.9	51
Fe	0.2	6.1	1.1	60

Как видно из данных таблицы 1.1.7, не наблюдается существенного загрязнения твердой фазы снегового покрова такими элементами как Na, Mg и P (значения  $K_c$  было больше 1 только для одного образца для P, для двух образцов для Mg и 3 образцов для Na). Несмотря на то, что Na, наряду с Al, является одним из основных компонентов выбросов алюминиевой промышленности, только 4% проб содержат концентрации Na, превышающие фоновые значения, что может быть связано с распределением элементов между твердой и жидкой фазой при фильтрации снега.

При анализе методом РФА ПВО, исходя из предварительного анализа спектров, с учетом аналитических возможностей метода в качестве аналитов в нашем исследовании были выбраны потенциально токсичные элементы: As, Pb, Zn, Ni, Cu, Cr, V, Mn и Sr. Значения повторяемости не превышало 15% для определяемых элементов (в большинстве случаев было ниже чем 10%), что позволяет сделать вывод об удовлетворительной однородности приготовленных суспензий. Значения предела обнаружения при РФА ПВО для V и Cr составляют 4-5 мкг/г, Mn – 3.0 мкг/г, Ni, Cu, Zn, Pb – 1-2 мкг/г, As, Sr – 0.8 мкг/г. Результаты метода РФА ПВО были сопоставлены с данными, полученными методами РФА ВД (методика анализа микроэлементов из прессованных таблеток) и ААА (спектрометр АAnalyst-200 (Perkin Elmer, США) использовали для определения Cu, Zn, Mn, Sr, Ni и V, спектрометр АAnalyst-800 (Perkin Elmer США) – для определения Pb и Cr) при анализе 6 образцов твердой фазы снежного покрова с относительно высокой массой (от 500 мг и более). На рисунке 1.1.4 показаны зависимости между результатами РФА ПВО и результатами РФА ВД и ААА для Mn, V, Cr, Cu, Sr и Pb, для которых величины квадратов коэффициентов корреляции ( $r^2$ ) близки к 1.

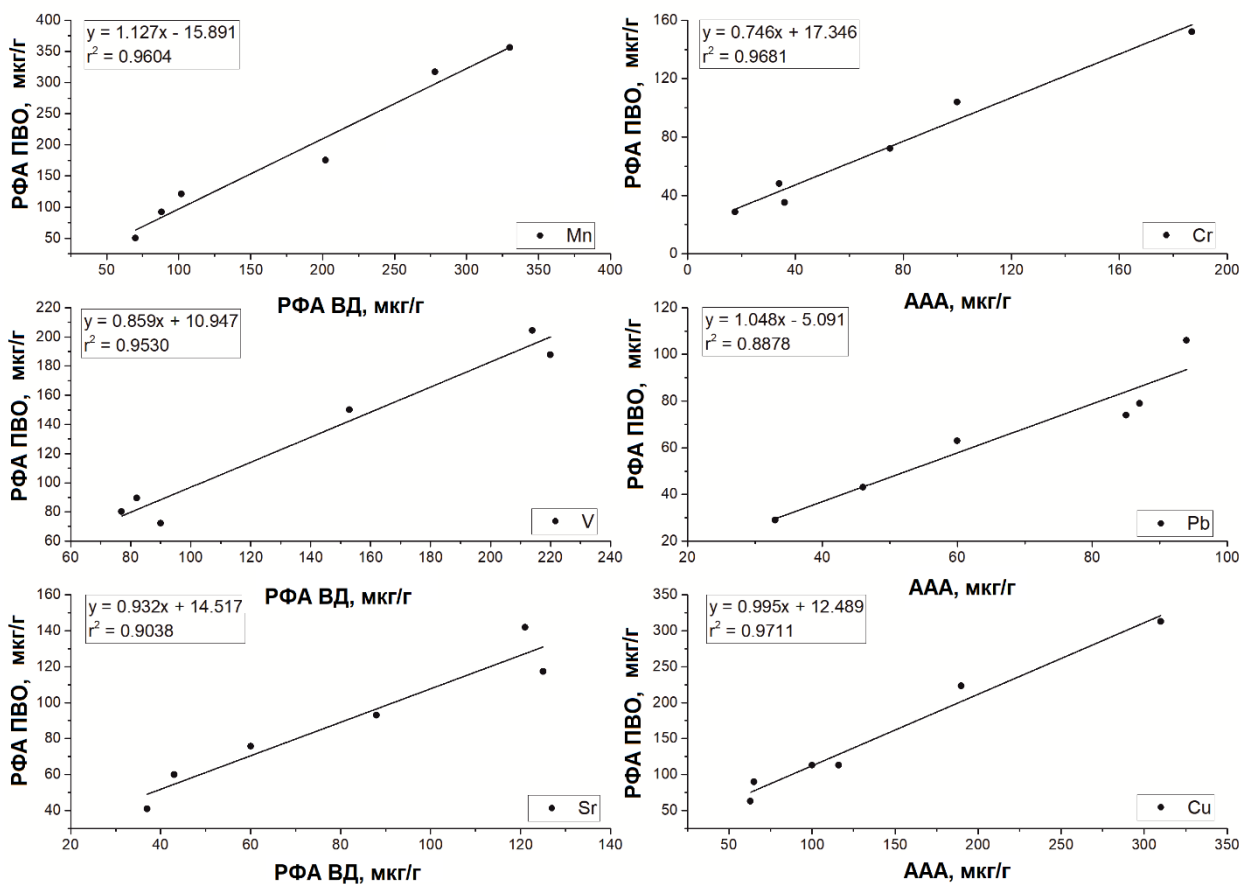


Рисунок 1.1.4 – Линейная зависимость между результатами РФА ПВО и РФА ВД или ААА при анализе образцов твердой фазы снежного покрова

Для оценки уровня загрязнения с использованием результатов РФА ПВО были проанализированы 40 образцов твердой фазы снежного покрова урбанизированных

территорий Иркутской области. Каждый образец был измерен трижды. На рисунке 1.1.5 представлены полученные содержания элементов, фоновые значения (красная линия), средние значения (черный квадрат) и его стандартное отклонение (серое поле), а также значения вне диапазона (светло-серые точки).

Согласно данным рисунка 1.1.5, содержания для большинства элементов не превышают фоновые значения кроме Zn, а для Cr, Ni и As средние значения находятся на уровне фоновых.

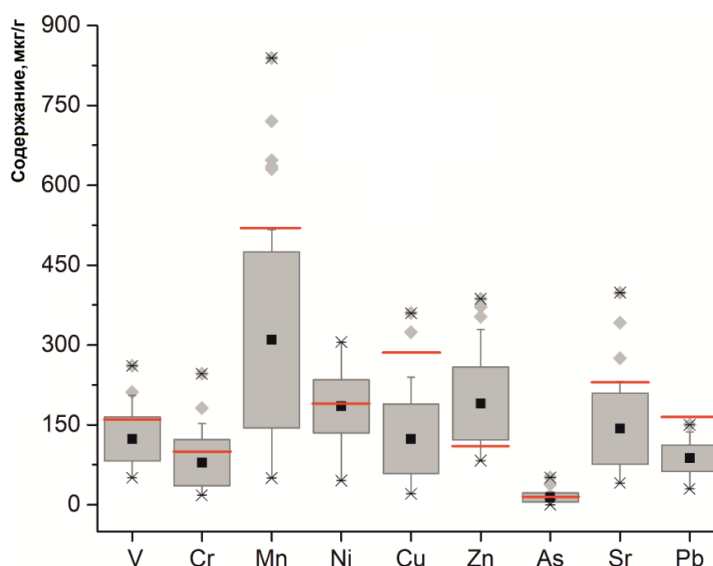


Рисунок 1.1.5 – Диаграмма результатов РФА ПВО образцов твердой фазы снегового покрова

В таблице 1.1.8 приведены максимальные и средние значения коэффициента концентрации элементов, а также процент загрязненных проб ( $K_c\%$ ), что отражает долю образцов с  $K_c > 1$ .

Таблица 1.1.8 – Минимальные, максимальные, средние значения коэффициентов концентрации элементов и процент загрязненных проб по данным РФА ПВО

Элемент	$K_c^{\max}$	$K_c^{\text{среднее}}$	$K_c\%$
V	1.3	0.7	13
Cr	2.5	0.7	18
Mn	1.6	0.5	5
Ni	1.6	1.0	55
Cu	1.3	0.6	5
Zn	3.5	1.6	93
As	1.6	0.9	30
Sr	1.2	0.6	5
Pb	0.9	0.5	0

Как видно из данных таблицы 1.1.8, существенного загрязнения твердой фазы снегового покрова Pb, Sr, Mn и V не наблюдается ( $K_c > 1$  только для двух образцов для Mn, Cu и Sr, и для пяти образцов для V), однако наблюдается средняя загрязненность исследуемой территории Ni, As и Cr и высокая загрязненность Zn.



### 1.1.3 Рентгенофлуоресцентный анализ водных растений и пресноводных губок

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТЕНИЯХ

Исследование состояния водных экосистем относится к приоритетным направлениям экологических исследований. В ИГХ СО РАН в рамках проекта НИР № 0284-2021-0003 «Пространственно-временная изменчивость экосистем и климата Восточной Сибири в позднем плейстоцене-голоцене» проводится поиск и определение биоиндикаторных свойств водных организмов для оценки загрязнения тяжелыми металлами водной среды Братского водохранилища. Река Ангара и образованное на ней Братское водохранилище – объекты высокой потребительской и хозяйственной значимости. Риски загрязнения системы водохранилища связаны с воздействием промышленных выбросов и хранением отходов металлургической, машиностроительной, химической, нефтяной, транспортной и агропромышленной деятельности. В этих условиях необходим постоянный мониторинг водной среды. При мониторинге водных объектов в качестве биоиндикаторов предпочтительны водные растения, в сравнении с донными осадками и образцами воды: химический состав растений не так быстро меняется из-за перемещения водных масс [18].

Ранее авторами была разработана методика РФА для определения сравнительно высоких содержаний элементов в водных растениях [19]. Градуировочная модель в методике опирается на искусственные образцы сравнения, приготовленные из химических соединений и растительных ССО. Применение синтетических образцов сравнения позволило расширить диапазоны концентраций определяемых металлов по сравнению с имеющимися ССО растений. Доработка методики [19] заключалась в расширении набора определяемых элементов и диапазонов содержаний Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и Pb в водных растениях для оценки состояния водной экосистемы Братского водохранилища.

Водные растения (макрофиты): уруть колосистая *Myriophyllum spicatum* L., рдест гребенчатый *Potamogeton pectinatus* L., элодея канадская *Elodea canadensis* Michx. и водоросль *Cladophora glomerata* L. были собраны в нескольких заливах Братского водохранилища. Высушенное на воздухе растительное сырье после измельчения (масса 0.5 г) прессовали в виде таблетки на подложке из борной кислоты. Интенсивность флуоресценции аналитических K $\alpha$ -линий Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и L $\beta$ -линии Pb измеряли с помощью кристалл-дифракционного рентгенофлуоресцентного спектрометра S4 PIONEER (Bruker AXS, Германия).

Концентрации Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и Pb в водных растениях Братского водохранилища приведены в таблице 1.1.9. Значения пределов определения составили

(мкг/г): Ni (2), Cr и Pb (3), Cu (6), Ti, Zn и Mn (10) и Fe (50). Правильность определения оценивали сравнением результатов РФА с данными ААС. Сходимость между результатами РФА и ААС, выраженная через коэффициент  $R=(C_{\text{РФА}}-C_{\text{ААС}})/C_{\text{ААС}}$ , составляла, (%): 82-87 для Ti, Cr, Mn, Ni и Pb и 92-97 для Cu, Fe и Zn.

Индикаторные способности макрофитов оценили, рассчитав их коэффициенты биоаккумуляции. Значения коэффициентов биоаккумуляции  $10^4$ - $10^6$  превышают пограничный уровень  $10^3$  [20], что указывает на хорошую накопительную способность. В качестве биоиндикаторов были выбраны *M. spicatum* и *C. glomerata*, как наиболее широко распространенные в водоеме.

Таблица 1.1.9 – Результаты РФА водных растений Братского водохранилища (мкг/г)

Элемент	<i>P. perfol.</i>	<i>M. spicatum</i>	<i>E. canadensis</i>	<i>C. demers.</i>	<i>P. pectinat.</i>	<i>B. trichophyl</i>
Ti	367±37	727±73	822±82	131±13	959±96	410±41
Cr	16±4	17±4	23±6	8±2	31±8	6±2
Mn	760±77	637±64	3262±161	1911±133	960±96	1454±102
Fe	3710±300	7830±630	8720±690	1600±160	10780±750	6520±520
Cu	53±6	50±6	109±13	190±21	353±37	106±13
Ni	7.3±2	8±2	12±3	7±2	20±5	14±4
Pb	15±4	21±5	9.6±3	16±4	23±5	12±4

Пространственное загрязнение водной среды было изучено с помощью дендрограмм кластерного анализа (рисунок 1.1.6).

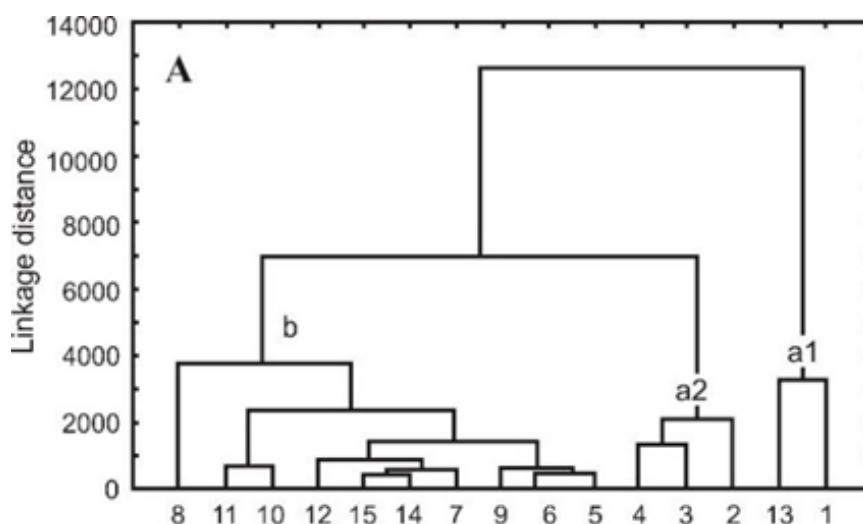


Рисунок 1.1.6 – Дендрограмма для 15 точек отбора проб, основанная на концентрациях 8 элементов в *M. Spicatum*

Рисунок 1.1.6 демонстрирует сходства и различия между 15 местами отбора проб, расположенными в разных частях водохранилища, по степени загрязнения их металлами. На дендрограмме выделяются кластеры a1, a2 и b. К первым двум группам относятся локации вблизи промышленных объектов городов Ангарск, Усолье-Сибирское, Свирск и Братск. Образцы растений из этих точек характеризуются высоким содержанием (мкг/г): Cr

(17-26), Ti (600-1040), Mn (900-1250), Fe (11400-18000), Ni (9-13), Cu (60-130) и Zn (50-64). Содержание Pb достигало 104 мкг/г вблизи г. Свирска. Промышленные выбросы, как при воздушной эмиссии, так и со сточными водами, ингредиенты удобрений и отходы рекреационной деятельности, отходы использования водного транспорта – основные источники поступления металлов в водоем, вызывающие его загрязнение.

Кластер «b» представлен участками, расположенными в бухтах и поселках с лесной и рекреационной средой. Здесь закономерности распределения металлов аналогичны; они характеризуют участки с низкой эмиссионной нагрузкой. В итоге средние содержания элементов в *M. spicatum* в естественной среде (группа «b») составляют: Ti (420), Cr (6), Mn (540), Fe (4530), Ni (6), Cu (30), Zn (28) и Pb (7) мкг/г. Среднее содержание металлов в *S. glomerata* следующие: Ti (490), Cr (8), Mn (450), Fe (5480), Ni (6), Cu (60), Zn (28) и Pb (10) мкг/ г. В основном, на таких участках природные факторы способствуют поступлению металлов в водную среду. Среди них: экзогенные процессы (абразии и оползни) и тектонические разломы, интенсивный размыв береговой линии в результате сильных волновых процессов [21] и гниение растений, оказавшихся под водой после затопления больших территорий. Установлено более высокое содержание металлов в водных растениях Братского водохранилища по сравнению с растениями других сибирских водоемов (озера Байкал и Гусиного озера).

Были рассчитаны суммарные индексы загрязнения исследуемого места (pollution location index *PLI*) [22], исходя из индивидуальных загрязняющих факторов для каждого элемента, и интегральные индексы Немерова (Nemerov pollution index *NPI*) [23], характеризующие степень загрязнения окружающей среды:

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 * CF_2 * \dots * CF_n}, \quad (10)$$

где  $CF_i$  – индивидуальный фактор загрязнения для элемента [24], рассчитанный как  $CF_i = C_i / C_0$  где  $C_i$  – элементное содержание в растении, собранном в месте исследования;  $C_0$  – пороговое содержание элемента в растении, собранном в незагрязненном месте (оз. Байкал).

$$NPI = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{C_i}{C_0}\right)_{\max}^2}{2}}, \quad (11)$$

где  $c_i$  и  $c_0$  – содержания металла в растении изучаемого и фонового участков (оз. Байкал), соответственно;  $n$  – число металлов ( $n=8$ ).

Оценки загрязнения с помощью этих индексов позволили установить территории среднего загрязнения (группа b) и сильного загрязнения (группы a1 и a2).

Рассмотренные виды водных растений показали хорошие биоиндикаторные свойства и использованы для оценки загрязнения тяжелыми металлами водной среды Братского водохранилища.

## ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ TI, MN, FE, CU, ZN И PB В ЭНДЕМИЧНЫХ ГУБКАХ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Губки озера Байкал являются уникальными природными организмами, фильтрующими воду озера, сохраняя ее чистоту. Губки используют в качестве биомониторов из-за способности накапливать металлы. Скелет губок представлен аморфным кремнеземом  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , спикулы соединены органическим веществом спонгином, в порах обитают симбиотные водоросли, бактерии, простейшие организмы [25].

Ветвистые губки *Lubomirskia baikalensis* отбирали в прибрежной зоне озера Байкал с глубин 5-15 м в трех котловинах (северной, центральной и южной) в 2019 и 2022 гг. Образцы замораживали при температуре  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ , помещали в полиэтиленовые пакеты и доставляли в лабораторию. Далее образцы высушивали до постоянного веса и измельчали в агатовой ступке в течение часа. Измельченный материал поступал на аналитические исследования. Методы РФА ВД, РФА ПВО и СЭМ были применены для определения содержания и распределения Ti, Mn, Fe, Cu, Zn и Pb в губках.

Измерения методом РФА ВД проводили на спектрометре S4 PIONEER (Bruker AXS, Германия), методом РФА ПВО – на спектрометре S2 PICOFOX (Bruker, Германия). Сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 LMH (Tescan Brno, Чехия), оснащенный системой микроанализа, использовали для изучения неоднородностей структуры и связанной с ней неоднородностью распределения элементов.

Подготовка пробы для измерения РФА ВД заключалась в прессовании таблетки на подложке из борной кислоты диаметром 40 мм, приготовленной из 0.4 г измельченного порошка губок с добавлением 0.1 г связующего вещества (синтетический воск) [19].

Градуировочный набор был сформирован на основе ССО состава растений и биологических тканей. Дополнительно в него были добавлены образцы губок, проанализированные ранее. Набор градуировочных образцов включал: лист березы ЛБ-1 (ГСО 8923-2007), луговую травосмесь Тр-1 (ГСО 8922-2007), клубни картофеля СБМК-02, зерна пшеницы СБМП-02, байкальский окунь БОк-2, польские CRMs травосмеси INCT-MPH-2 и соевой муки INCT-SBF-4 и китайский CRM GSV-4 листьев чая. Диапазоны содержания элементов в градуировочном наборе составили (мкг/г): Ti 1.3-59; Mn 2-930; Fe 54-730; Cu 1.9-17.3; Zn 23-93.7; Pb 0.2-4.4. Использование в градуировке реальных образцов

губки позволило увеличить верхние границы содержаний Ti, Fe и Cu до значений, мкг/г: Ti 90.7; Fe 2300; Cu 480.

В качестве контрольного образца использовали СО элодеи канадской ЭК-1. Для большинства элементов было достигнуто удовлетворительное согласие результатов РФА ВД с аттестованными значениями: Ti  $70 \pm 7$  (РФА),  $77 \pm 14$  (атт.); Mn  $485 \pm 34$  (РФА),  $520 \pm 30$  (атт.); Fe  $2650 \pm 80$  (РФА),  $2600 \pm 100$  (атт.); Cu  $12.4 \pm 2.4$  (РФА),  $11.2 \pm 0.4$  (атт.); Zn  $18.9 \pm 3.3$  (РФА),  $20.6 \pm 1.4$  (атт.); Pb < 3 (РФА),  $1.1 \pm 0.1$  (атт.). Пределы обнаружения элементов составили (мкг/г): 1 (Cu, Zn), 3 (Pb), 4 (Ti) и 5 (Mn и Fe).

Методы РФА ПВО и РФА ВД основаны на измерении сигнала рентгеновской флуоресценции, но процедуры подготовки проб и методики расчета содержаний элементов отличаются. В случае РФА ВД, погрешности определения содержаний макрокомпонентов обычно ниже, чем при РФА ПВО [15].

На рисунке 1.1.7 представлены корреляции между сравниваемыми методами ( $n=8$ ). Очевидна удовлетворительная корреляционная связь между массивами данных для большинства элементов. Содержание Ti в трех образцах (№ 2, 3 и 4) оказалось ниже предела обнаружения, поэтому в сравниваемых выборках было по 5 образцов.

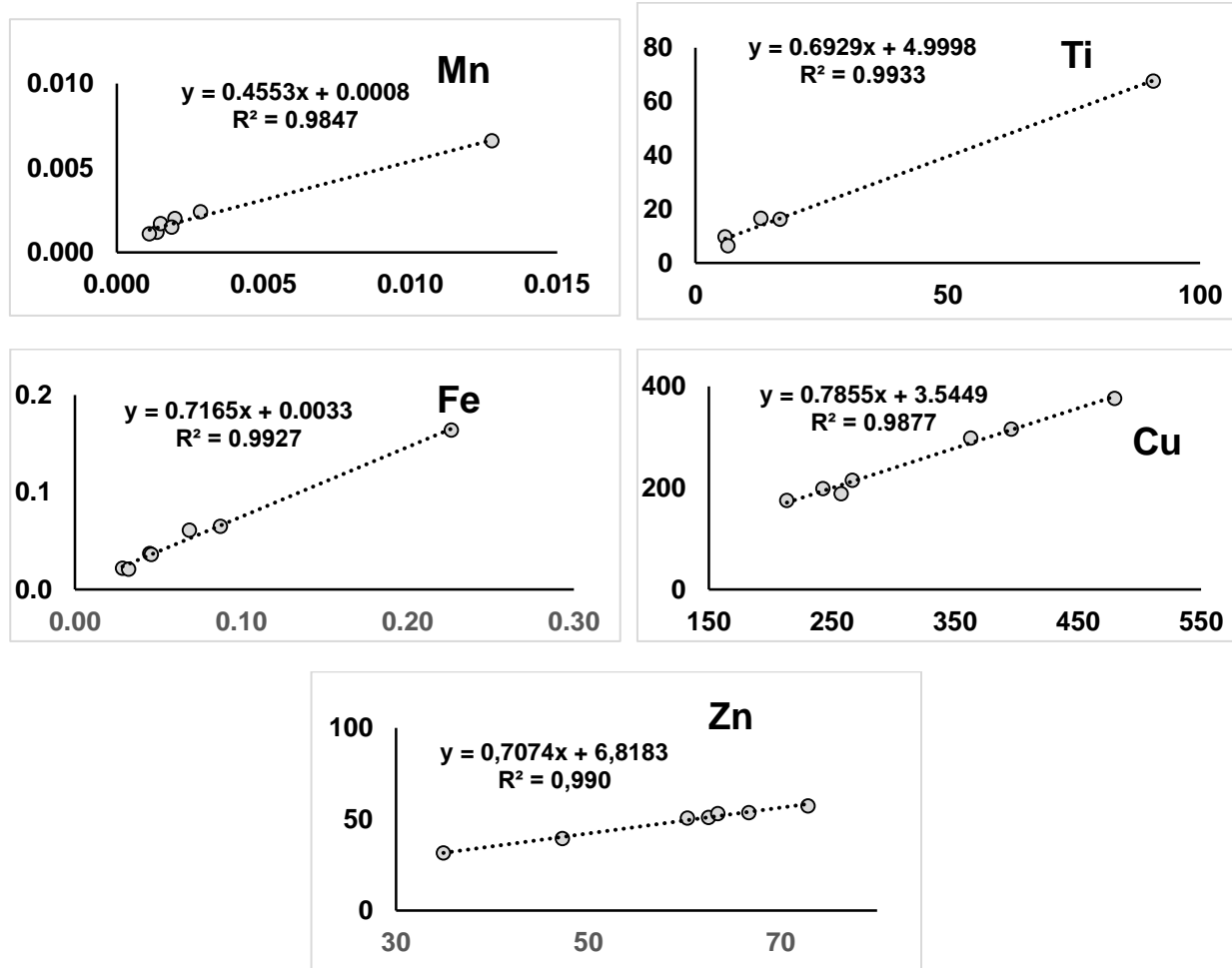


Рисунок 1.1.7 – Корреляционные зависимости между результатами РФА ВД и РФА ПВО (мкг/г)

Содержание Pb, определенное методом РФА ВД, оказалось ниже предела обнаружения (< 3 мкг/г) для всех образцов. Методом РФА ПВО Pb обнаружен лишь в образцах №5 (1.8±0.5), №6 (2.5±0.3) и №7 (1.3±0.3). В остальных губках его содержание ниже предела обнаружения.

В таблице 1.1.10 приведено сравнение результатов РФА ВД и РФА ПВО. Приведены диапазоны содержания для выборок образцов губки ( $n=8$ ), проанализированных обоими методами, среднее содержание в выборке ( $C_{\text{сред}}$ ), стандартное отклонение ( $S$ ) и коэффициент детерминации ( $R^2$ ). Видно общее удовлетворительное согласие данных, полученных указанными методами. Наблюдается, однако, систематическое занижение концентраций, установленных методикой РФА ВД по сравнению с результатами РФА ПВО.

Для определения причины таких различий, были проведены исследования однородности порошкового материала губок, размеров включений и их элементного состава методом СЭМ. Порошковый материал и неполированные кусочки губок (их наружная и внутренняя части), были наклеены на металлическую подложку с помощью углеродного скотча. Для снятия электростатического заряда они предварительно были покрыты тонкой пленкой углерода толщиной (20-30 нм) с помощью вакуумной установки Q150R ES (Quorum Technologies).

Таблица 1.1.10 - Результаты определения методами РФА ВД и РФА ПВО (мкг/г)

Методика	Параметр	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
РФА ПВО	диапазон	6.3-90	8-71	285-2260	140-480	29-73
	$C_{\text{сред}}$	26.8	23.2	705	295	54.6
	$S$	35.5	20.3	662	110	15.8
РФА ВД	диапазон	9.8-68	8.3-71	229-2350	140-447	26-57
	$C_{\text{сред}}$	24.1	20,3	684	273	45.3
	$S$	24.6	21,1	714	102	11.5
$R^2$		0.990	0.986	0.926	0.991	0.994

Результаты СЭМ показали неоднородность структуры порошков губки (рисунок 1.1.8). Волокна органического вещества и обломки спикул представлены частицами разного размера. Видно, что измельчение в ступке не обеспечивает однородность частиц порошкового материала губок. Несомненно, этот фактор влияет на результаты обоих методов. Детальное изучение частей неизмельченной губки показало, что элементный состав фрагментов спикул, представлен главным компонентом –  $\text{SiO}_2$ , и примесями - P и S. В одном из образцов были обнаружены единичные минеральные частицы, содержащие Fe, Cr, Mn и Cu. Неоднородность распределения минеральных включений в образцах губки может приводить к возрастанию погрешности определения как при РФА ПВО вследствие малой навески и ее недостаточной представительности, так и при РФА ВД. Волокна

органического вещества и обломки спикул представлены частицами разного размера. Видно, что измельчение в ступке не обеспечивает однородность частиц порошкового материала губок. Несомненно, этот фактор влияет на результаты обоих методов.

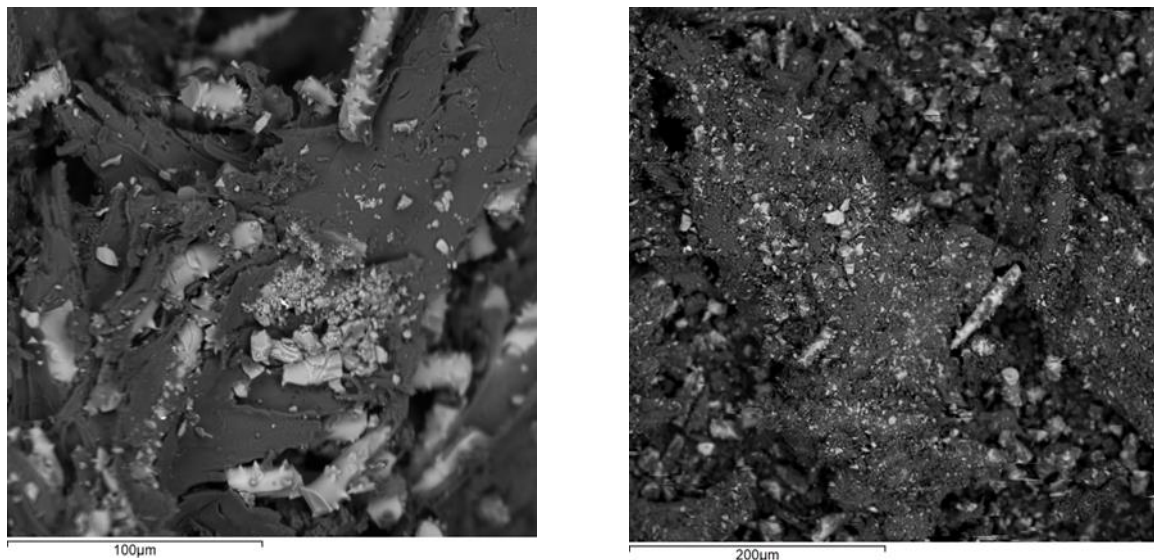


Рисунок 1.1.8 – Растровые изображения образцов губки *Lubomirskia baikalensis*, полученные методом СЭМ в режиме обратно рассеянных электронов (внешняя часть губки – слева, порошок – справа)

Методика РФА ВД для определения содержания Ti, Mn, Fe, Cu, Zn и Pb, в губках озера Байкал применена при исследовании губок в кооперации с сотрудниками Лимнологического института СО РАН, проект № 0279-2021-0005 «Исследование трансформаций состояния водоемов и водотоков Восточной Сибири в сезонных и долговременных аспектах в контексте изменений климата, геологической среды и антропогенных нагрузок».

#### **1.1.4 Рентгенофлуоресцентное определение основных элементов хромовых руд в прессованных порошковых пробах**

Хромовые руды являются важным сырьем для производства феррохрома, который используется в металлургии при производстве нержавеющей стали, изготовления огнеупоров, а также в химической промышленности для производства реактивов. Основным полезным компонентом хромовых руд является минерал хромит ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) и его изоморфные модификации (часто представляемые как  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$ ). Кроме хромита в рудах присутствуют различные силикатные минералы (оливин, хлорит, серпентин, плагиоклаз и др.). Хромит относится к трудновскрываемым в кислотах компонентам, это обстоятельство определяет специфику определения Cr, Fe и других породообразующих элементов, поскольку они входят как в хромиты, так и в другие составляющие силикатные минеральные виды. Наряду с методами, основанными на

разложении проб в кислотах с гравиметрическим или спектрофотометрическим окончанием, для определения основных элементов в хромовых рудах используют атомно-абсорбционную спектрометрию, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой [26-31], а также рентгенофлуоресцентный анализ [32-38]. В работе [28] приведено сопоставление титриметрического, спектрофотометрического и атомно-абсорбционного метода определения главного компонента  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в нескольких образцах хромовых руд. Погрешность определения в диапазоне содержания приблизительно 20-40 % мас. характеризуется стандартным отклонением 0.25-0.35 % мас. [28]. Оценка погрешности определения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , приведенная в работе [29] для двух стандартных образцов хромовой руды при уровне содержания приблизительно 50 % мас., составила 0.2 % мас. Метод РФА обладает преимуществом в производительности в сравнении с физико-химическими методами, основанными на разложении проб в кислотах, вследствие низких затрат на пробоподготовку. Работы [33-37], посвященные РФА хромовых руд опираются на подготовку проб, основанную на гомогенизации сплавлением с боратами лития для устранения влияния минерального и гранулометрического состава на аналитический сигнал. Гомогенизация сплавлением с флюсом хромовых руд существенно осложняется по сравнению с гомогенизацией силикатных горных пород [34-36]. В работе [35] приведены оценки средней квадратичной погрешности определения основных компонентов в хромовых рудах, которая составила величину 0.33 % мас. для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.36 % мас. для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и менее 0.20 % мас. для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Такие погрешности сопоставимы или немного превышают погрешность упомянутых выше физико-химических методов. Авторы работы [38] исследовали возможность РФА порошковых прессованных проб хромитов. Такой способ снижает затраты на пробоподготовку и существенно повышает экспрессность и производительность анализа. Оценки погрешности РФА хромовой руды, приведенные в работе [38] для стандартных образцов SARM 8 и SARM 9 [39] с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  46.45 и 48.97 % мас. соответственно, значительно выше, чем для гомогенизированных проб и достигают 1.55 % мас. для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 0.64 % мас. для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В описании методики анализа НПО «Спектрон» порошковых проб хромовой руды [40] указано, что проба «измельчается до крупности частиц порядка 50 мкм», однако по данным работы [38] такое измельчение может быть недостаточным. На основании литературных данных [38, 40] трудно сделать вывод о погрешности РФА порошковых проб хромовых руд, используемых в промышленности при содержании полезного компонента  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в диапазоне 20-50 % мас. Целью настоящей работы являлась разработка способа рентгенофлуоресцентного определения основных элементов хромовых руд в прессованных порошковых пробах и оценка погрешности определения элементов, представленных в форме оксидов:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,



Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, а также MnO и TiO<sub>2</sub>. Исследования были выполнены в предыдущие годы, однако не вошли в отчет 2022 года.

Измерения проводили на кристалл-дифракционном рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 PIONEER (Bruker) оснащенном гониометром с рентгенооптической схемой по Соллеру и рентгеновской трубкой с Rh анодом. В таблице 1.1.11 приведены условия измерения интенсивностей аналитических линий: напряжение на рентгеновской трубке, сила тока, кристаллы-монокроматоры, коллиматоры и детекторы излучения. Программное и аппаратное обеспечение спектрометра позволяет задавать статистическую погрешность измерения интенсивности линии и, таким образом, автоматически выбирать экспозицию измерения. При измерении интенсивности линий Fe, Cr, Si, Al и Mg была задана статистическая погрешность 0.3 % отн., при измерении интенсивности линий Mn и Ti – 1 % отн. Скорости счета при измерении интенсивностей линий основных элементов – десятки кимп/с, общее время измерения одной пробы составляет около 4 мин.

Таблица 1.1.11 – Условия измерения аналитических линий

Аналитическая линия	Напряжение, кВ / Сила тока, мА	Кристалл / коллиматор	Детектор*
CrK $\alpha$	40 / 20	LiF(200) / 0.23°	FC
FeK $\alpha$	40 / 20	LiF(200) / 0.23°	SC
MgK $\alpha$	30 / 80	OVO-55 / 0.46°	FC
AlK $\alpha$ , SiK $\alpha$	30 / 80	PET / 0.46°	FC
TiK $\alpha$	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	FC
MnK $\alpha$	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	SC

Примечание: SC – сцинтилляционный детектор, FC – проточно-пропорциональный счетчик

Коллекция образцов хромовой руды, имеющаяся в лаборатории, включает отраслевые СО элементного состава хромовой руды производства ФГУП «ВИМС»: ОСО № 456-11, ОСО № 457-11, ОСО № 459-11, ОСО № 460-11; стандартные образцы ЗАО ИСО (г. Екатеринбург): ГСО 10906-2017 (P14д), ГСО 7983-2002 (P27); и рядовые пробы некоторых месторождений Урала, проанализированные в лаборатории ИГХ СО РАН спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами анализа. В описании материала ОСО имеется характеристика крупности частиц порошка – менее 100 мкм для всей массы, и 95 % массы пробы имеет крупность менее 44 мкм. В паспорте на стандартные образцы ЗАО ИСО приведена крупность частиц – менее 45 мкм (P14д) и менее 63 мкм (P27). В стандартных образцах и рядовых пробах присутствуют основные хромсодержащие минералы: хромит FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, хромпикотит (Mg,Fe)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, хромшпинелид (Mg,Fe<sup>2+</sup>)(Cr,Al,Fe<sup>3+</sup>Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, магнезиохромит MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и некоторые другие нестехиометрические изоморфные модификации. Основные силикатные минеральные

виды, не содержащие хром: группа хлорита (клинохлор), группа серпентина, группа оливина.

Авторы работы [38] рассмотрели возможность измельчения образцов хромовой руды в трех различных типах истирателей до состояния, когда размер частиц порошка меньше 50 мкм, и рекомендовали сухое измельчение и прессование порошковой пробы. Особенностью хромовых руд по отношению к процессу измельчения является как наличие сравнительно твердых минералов (хромит имеет твердость 5.5-6 по Моосу, оливин – 6), так и минералов с низкой твердостью 2.5 (клинохлор, серпентин, и др.).

В настоящей работе использовали вибрационный истиратель ИВ 6 (Вибротехник) с шестью контейнерами из инструментальной стали, которые позволяют измельчать материал твердостью до 8 по Моосу. Измерение распределения частиц порошка по размеру проводили на лазерном анализаторе ANALYSETTE 22 (Fritsch). На рисунке 1.1.9 приведено распределение частиц по размеру для порошка рядовой пробы хромовой руды до и после дополнительного измельчения в течение 30 мин (содержание основных компонентов:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 32 % мас.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 27 % мас.,  $\text{SiO}_2$  – 12 % мас.,  $\text{MgO}$  – 14 % мас.). Видно, что распределение заметно смещается в область меньших размеров частиц после дополнительного измельчения. Главная мода распределения частиц пробы до и после измельчения – 29 и 17 мкм, соответственно. В исходной пробе присутствует фракция, размеры частиц которой достигают 100 мкм. В дополнительно истертой пробе практически отсутствуют частицы размером более 50 мкм, и такой способ измельчения приблизительно соответствует способу измельчения, рекомендованному в работе [38].

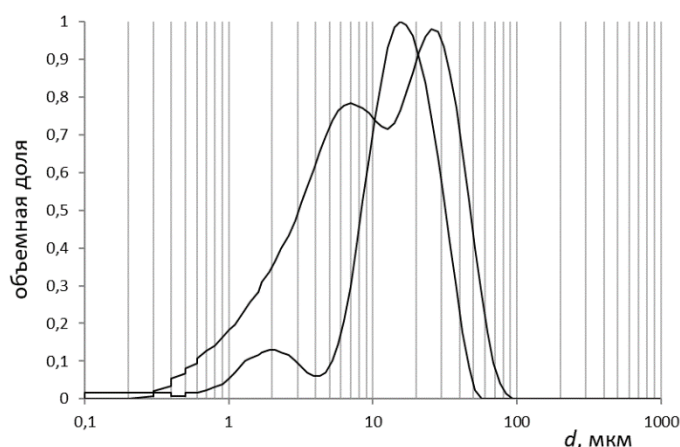


Рисунок 1.1.9 – Распределение частиц по размеру для пробы хромовой руды до и после дополнительного измельчения

Порошковые пробы для измерения на спектрометре были спрессованы в таблетки диаметром 40 мм на подложке из борной кислоты при усилии 100 кН.

На рисунке 1.1.10 приведены зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции аналитических линий для элементов с относительно высоким содержанием

(Fe, Cr, Si, Mg) от времени измельчения для пробы хромовой руды, для которой на рисунке 1.1.9 приведено распределение частиц порошка по размерам.

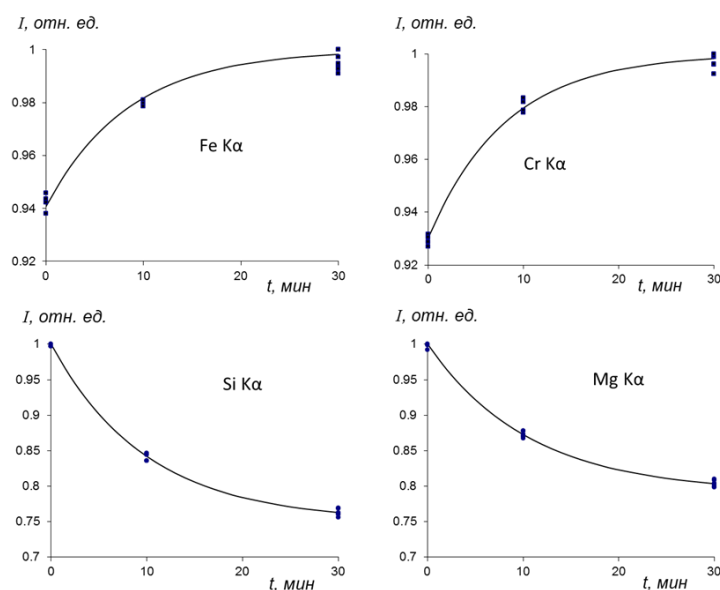


Рисунок 1.1.10 – Зависимости интенсивностей аналитических линий Fe, Cr, Si и Mg от времени истирания образца

Точки на рисунках соответствуют трем параллельным отобраным образцам исходной и истертой пробы, спрессованным в таблетки и измеренным дважды; линии на рисунках соответствуют аппроксимации экспоненциальной функцией. Измеренные интенсивности аналитических линий на рисунке нормированы на максимальную интенсивность линии соответствующего элемента.

Из рисунка 1.1.10 видно, что аналитический сигнал для Fe и Cr увеличивается приблизительно на 5 % отн., а для Si и Mg – уменьшается на 20 % отн. с увеличением времени измельчения (уменьшением размера частиц). Такое поведение зависимости интенсивности флуоресценции от размера частиц пробы, в общих чертах, согласуется с теоретическими модельными оценками [41, 42]. Так, например, линейный коэффициент ослабления ( $\mu$ ) для Cr K $\alpha$ -линии в хромите –  $353 \text{ см}^{-1}$ , ( $(1/\mu) \approx 20 \text{ мкм}$ ) и порошок с частицами размером 10-20 мкм соответствует «грубому» по отношению к поглощению рентгеновского излучения согласно классификации, приведенной в [42].

Для оценки влияния степени измельчения на параметры калибровочной функции были выбраны 8 образцов хромовой руды: четыре стандартных образца ФГУП «ВИМС» и четыре рядовые пробы известного химического состава. Пробы и стандартные образцы были истёрты в течение 30 минут и спрессованы в таблетки. Результаты измерения были обработаны с помощью множественной регрессии для определения калибровочной функции в виде следующего линейного уравнения:

$$C_i = a_0 + a_{1i}I_i + \sum_j a_{ij} I_j, \quad (12)$$

где  $C_i$  и  $I_i$  – содержание  $i$ -того компонента пробы и интенсивность  $i$ -той аналитической линии;  $I_j$  – интенсивности аналитических линий других элементов пробы;  $a_0$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{ij}$  – коэффициенты уравнения, определяемые в процедуре множественной регрессии. Для компонентов MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> включение коэффициентов  $a_{ij}$  не приводит к уменьшению остаточного стандартного отклонения уравнения регрессии. Для компонента Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кроме коэффициентов  $a_{0i}$  и  $a_{1i}$  выявляется значимый коэффициент  $a_{FeCr}$ , для компонента Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – коэффициент  $a_{CrAl}$ . В таблице 1.1.12 приведены остаточное стандартное отклонение уравнения регрессии (12) для исходных ( $S_{исх}$ ) и истертых образцов ( $S_{ист}$ ) и диапазон содержаний компонентов.

Таблица 1.1.12 – Стандартное отклонение уравнения регрессии для исходных ( $S_{исх}$ ) и истертых ( $S_{ист}$ ) образцов, % мас.

Компонент	Диапазон содержания	$S_{исх}$	$S_{ист}$
MgO	16-33	1.11	1.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-23	0.49	0.53
SiO <sub>2</sub>	1.3-25	0.93	1.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19-56	0.93	0.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11-17	0.53	0.35

Из таблицы 1.1.12 следует, что измельчение позволяет уменьшить стандартное отклонение уравнения регрессии (12) для главных полезных компонентов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 1.5-2 раза. Для компонентов MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> измельчение не приводит к уменьшению стандартного отклонения калибровочной функции. Как отмечено ранее для аналитических линий Al, Si и Mg излучающий слой составляет доли или единицы мкм и измельчение до среднего размера частиц 20 мкм не позволяет ослабить эффекты микроабсорбционной неоднородности при определении этих элементов.

В программном обеспечении Spectra<sup>PLUS</sup> спектрометра S4 PIONEER имеется опция эмпирической коррекции на матричные эффекты с помощью следующего нелинейного уравнения, подобного уравнению Лукаса-Туса [43]:

$$C_i = a_{0i} + a_{1i}I_i(1 + \sum_j a_{ij} I_j) \quad (13)$$

Шесть ССО и четыре пробы известного состава из имеющейся коллекции были приготовлены для построения калибровочной функции (13). В таблице 1.1.13 приведены выбранные калибровочные уравнения для соответствующих определяемых компонентов, обеспечивающие минимальные остаточные среднеквадратические отклонения ( $S_0$ ) для уравнения (13). Значимые влияния элементов Fe, Cr, Al обусловлены изоморфными замещениями этих элементов в хромитах и определяют наличие дополнительных членов уравнений, пропорциональных интенсивности их аналитических линий ( $I_{Fe}$ ,  $I_{Cr}$ ,  $I_{Al}$ ). Влияние CrK $\alpha$ -линии ( $I_{Cr}$ ) при определении MnO обусловлено наложением CrK $\beta$ -линии на MnK $\alpha$ -линию. Для компонентов MgO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> уравнения включают только линейные

члены, пропорциональные интенсивности соответствующей аналитической линии. Оценки  $S_0$  для компонентов  $Cr_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  сопоставимы с оценками, приведенными в работе [35] (0.33 и 0.36 % мас.) для гомогенизированных сплавлением с боратами лития образцов хромовых руд, для компонентов  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  оценки  $S_0$  в несколько раз больше приведенных в работе [35] (0.20 % мас.).

Таблица 1.1.13 – Калибровочные уравнения для определяемых компонентов и значения  $S_0$ , % мас.

Компонент / калибровочное уравнение	Диапазон содержания	$S_0$
$MgO / C(MgO) = a_0 + a_{Mg}I_{Mg}$	11-33	1.25
$Al_2O_3 / C(Al_2O_3) = a_0 + a_{Al}I_{Al} \cdot (1 + a_{AlCr}I_{Cr})$	4-23	0.48
$SiO_2 / C(SiO_2) = a_0 + a_{Si}I_{Si}$	1.3-25.0	1.38
$Cr_2O_3 / C(Cr_2O_3) = a_0 + a_{Cr}I_{Cr} \cdot (1 + a_{CrFe}I_{Fe} + a_{CrAl}I_{Al})$	19-56	0.48
$Fe_2O_3 / C(Fe_2O_3) = a_0 + a_{Fe}I_{Fe} \cdot (1 + a_{FeCr}I_{Cr} + a_{FeAl}I_{Al})$	12-29	0.33
$MnO / C(MnO) = a_0 + a_{Mn}I_{Mn} \cdot (1 + a_{MnCr}I_{Cr})$	0.11-0.25	0.01
$TiO_2 / C(TiO_2) = a_0 + a_{Ti}I_{Ti}$	0.075-0.780	0.016

В таблице 1.1.14 приведено сравнение результатов РФА ( $C^{PФА}$ ) с результатами химического анализа ( $C^{хим}$ ) для четырёх контрольных проб хромовых руд, не входящих в калибровочную выборку, в диапазоне содержания компонентов  $Cr_2O_3$  18-56 % мас. и  $Fe_2O_3$  10-26 % мас.

Таблица 1.1.14 – Отклонения результатов РФА от данных химического анализа ( $\Delta$ ) и допустимое среднеквадратичное отклонение ( $S_d$ ), % мас.

Компонент	Л 1163				Л 1003			
	$C^{хим}$	$C^{PФА}$	$\Delta$	$S_d$	$C^{хим}$	$C^{PФА}$	$\Delta$	$S_d$
MgO	13.93	14.52	-0.59	0.47	16.40	14.98	1.42	0.56
$Al_2O_3$	6.21	6.50	-0.29	0.34	19.93	20.04	-0.11	0.70
$SiO_2$	3.57	2.70	0.87	0.24	1.90	0.67	1.23	0.18
$Cr_2O_3$	55.99	55.65	0.34	0.56	43.21	43.35	-0.14	0.43
$Fe_2O_3$	19.56	19.52	0.04	0.41	17.34	17.45	-0.11	0.36
MnO	0.20	0.205	0.005	0.016	0.13	0.143	-0.013	0.014
$TiO_2$	0.12	0.114	0.006	0.017	0.27	0.24	0.03	0.03
Компонент	1117				Л 1001			
	$C^{хим}$	$C^{PФА}$	$\Delta$	$S_d$	$C^{хим}$	$C^{PФА}$	$\Delta$	$S_d$
MgO	15.40	16.62	-1.22	0.52	31.82	31.95	-0.13	0.57
$Al_2O_3$	5.91	6.04	-0.13	0.32	5.21	5.38	-0.17	0.28
$SiO_2$	6.34	6.30	0.04	0.32	22.98	21.70	1.28	0.44
$Cr_2O_3$	43.50	43.69	-0.19	0.44	17.80	18.12	-0.32	0.36
$Fe_2O_3$	26.16	26.00	0.16	0.37	10.69	10.59	0.10	0.22
MnO	0.23	0.22	0.01	0.016	0.100	0.0996	0.0004	0.01
$TiO_2$	0.670	0.665	0.005	0.06	0.090	0.088	0.002	0.02

В таблице 1.1.14 приведены абсолютные отклонения результатов РФА от данных химического анализа ( $\Delta$ ) и допустимое среднеквадратичное отклонение ( $S_d$ ), рассчитанное из данных о допустимом относительном среднем квадратическом отклонении, приведенном в отраслевом стандарте ОСТ 41-08-212-04 [44].

Из данных таблицы 1.1.14 видно, что для главных компонентов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а также для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{TiO}_2$  отклонение результатов РФА от результатов химического метода анализа не превышают допустимого среднеквадратичного отклонения. Для компонентов  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$ , представленных в основном в силикатных минералах, не содержащих полезных с точки зрения добычи компонентов, отклонения результатов РФА от результатов химического анализа превышает допустимое отклонение, установленное для количественного определения.

Таким образом, предлагаемый способ рентгенофлуоресцентного анализа порошковых прессованных проб хромовых руд обеспечивает количественное определение главных компонентов:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в диапазоне содержания 18-56 % мас. и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в диапазоне содержания 10-26 % мас. Количественное определение обеспечивается также для компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{TiO}_2$ , погрешность определения которых сопоставима или меньше допустимой погрешности, установленной при анализе горных пород [44]. Для компонентов  $\text{MgO}$  (в диапазоне содержания 14-32 % мас.) и  $\text{SiO}_2$  (в диапазоне содержания 2-22 % мас.) погрешность определения может быть более 1 % мас., что превышает допустимую для количественного определения [44]. Для ослабления влияния гранулометрического состава на аналитический сигнал порошковые пробы и образцы сравнения подвергались дополнительному измельчению, которое обеспечивало размер частиц порошка менее 50 мкм и средний размер частиц менее 20 мкм.

## **1.2 Рентгеноструктурный анализ. Исследования кристаллохимических особенностей и высокотемпературного поведения минерала согдианита с помощью рентгенодифракционных методов**

Минералы группы миларита играют важную роль в изучении кристаллохимии кольцевых силикатов. Благодаря своему уникальному строению и особенностям внутреннего взаимодействия между анионными и катионными группами в кольцевых структурах, они являются модельными объектами для исследования оптико-физических особенностей соединений подобного типа. Их изучение позволяет лучше понять связь между кристаллической структурой и химическими свойствами материалов.

Предшествующие исследования демонстрируют, что фазы, аналогичные согдианиту, представляют потенциал в качестве высокотемпературных суперионных проводников [45-47]. Это уникальное свойство высокой электропроводности, привязанное к особенностям кристаллической структуры, имеет большую ценность для производства тонкопленочных электролитов, используемых в катионных литиево-натриевых проводниках, где быстрая передача заряда в определенных направлениях через электролит

может преодолеть ограничения, накладываемые тонкопленочными межфазными границами. Исследования поведения данных соединений в высокотемпературных условиях имеет значение для оценки их потенциала в качестве перспективных материалов.

В рамках общего интереса к минералогии миларитовой группы и роли легких элементов в минералах, а также механизмов теплового расширения и структурной эволюции минералов группы кольцевых силикатов при высоких температурах, настоящий этап работы посвящен исследованию термоупругого поведения согдианита методом высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции *in situ*, и сравнения результатов с ранее опубликованными данными [45-47].

Исследуемым образцом являлся согдианит, обнаруженный в щелочном массиве Дара-й-Пиоз (Таджикистан).

Для рентгеноструктурного анализа выбранного монокристалла использовался автоматический дифрактометр D8 VENTURE (Bruker AXS, Германия) с  $MoK\alpha$ -излучением. Рабочие условия: напряжение 50 кВ, ток 1 мА и расстояние от кристалла до детектора 40 мм, комнатная температура. Химический состав и заселенности структурных позиций были определены комбинированием методов уточнения кристаллической структуры на монокристалле и электронно-зондового микроанализа.

Для получения данных о высокотемпературном поведении порошкового образца была использована порошковая дифрактометрия с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) с геометрией Брэгга-Брентано. Исследования проводились на воздухе с использованием  $Cu-K\alpha$  излучения при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Для нагревания образца применялась нагревательная камера НТК16.

Для изучения температурного поведения образца порошка согдианита была составлена следующая экспериментальная методика: дифрактограммы были сняты в диапазоне между  $6^\circ$  и  $70^\circ 2\theta$  с размером шага  $2\theta - 0.02^\circ$  и временем экспозиции 1 с на шаг. Температурный шаг скорости ступенчатого нагрева составлял  $50^\circ C/мин$  с дискретными ступенями –  $50^\circ C$  до  $750^\circ C$  и временем уравнивания – 1 мин. Охлаждение выполнялось со скоростью при  $50^\circ C/мин$  с дискретными ступенями –  $100^\circ C$  до  $100^\circ C$ , и затем при комнатной температуре.

Структурная модель согдианита, полученная методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа, была взята за основу для уточнения параметров элементарной ячейки, выполненного с помощью программного пакета TOPAS 4.2 [48]. Коэффициенты тензора теплового расширения и ориентация главных осей тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей определялись с помощью программы TEV [49].

Кристаллохимическая формула исследуемого образца, рассчитанная на основе 12 атомов Si, имеет вид  $(\text{Fe}^{3+}_{0.74}\text{Zr}_{0.64}\text{Ti}_{0.46}\text{Al}_{0.15})(\square_{1.02}\text{Na}_{0.98})\text{K}[\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ , где  $\square$  – вакансия. Согласно [50, 51], основываясь на преобладании элементов с определенным зарядом в конкретных позициях структуры сложных минералов при гетеровалентном изоморфизме, идеальный состав конечного члена такого твердого раствора будет представлять собой состав согдианита. Параметры элементарной ячейки, уточненные на основе данных порошковой дифракции с использованием метода Ритвельда в пространственной группе  $R\bar{6}/mcs$  (#192), составляют:  $a = 10.144(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.339(9) \text{ \AA}$  и  $V = 1277.9(8) \text{ \AA}^3$ , и близки к значениям, полученным с помощью уточнения данных монокристалльной рентгеновской съемки при комнатной температуре.

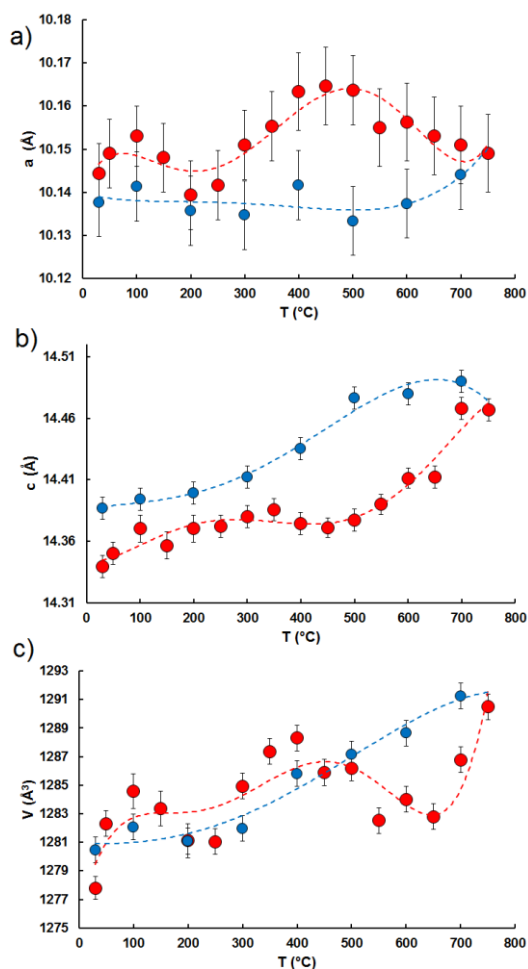


Рисунок 1.2.1 – Параметры (a, b) и объем (c) элементарной ячейки исследуемого согдианита в зависимости от температуры. Символы: красные круги – нагревание, синие круги – охлаждение. Показаны расчетные стандартные отклонения

Рентгенофазовый анализ согдианита в исследованном интервале температур (30-750 °C) не выявил признаков фазового перехода; все дифрактограммы были успешно проиндексированы в пространственной группе  $R\bar{6}/mcs$ . Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры представлена на рисунке 1.2.1 (a) и (b) и в таблице



1.2.1, а изменение объема элементарной ячейки показано на рисунке 1.2.1 (с) Установлено, что характер теплового расширения согдианита является анизотропным.

В интервале температур 30–50 °С исследуемый образец проявляет положительное расширение во всех направлениях (рисунок 1.2.1) (коэффициенты теплового расширения  $\alpha_a = \alpha_b : \alpha_c = 6.04 \times 10^{-6} : 1.10 \times 10^{-5}$  при 50 °С), а сжатие перпендикулярно оси *c* можно наблюдать при 100–200 °С (рисунок 1.2.1, таблица 1.2.1).

Таблица 1.2.1 – Параметры элементарной ячейки и коэффициенты тензора теплового расширения ( $\alpha_{ij}$ ) исследуемого согдианита в зависимости от температуры. Для гексагональной сингонии:  $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{21} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{32} = 0$ ;  $\alpha_{11} = \alpha_{22}$ ;  $\alpha_a = \alpha_{11}$ ,  $\alpha_b = \alpha_{22}$ ,  $\alpha_c = \alpha_{33}$ .

T / °С	a / Å	c / Å	V / Å <sup>3</sup>	Rwp / %	$\alpha_{11}$	$\alpha_{33}$
Нагревание						
30	10.144(7)	14.339(9)	1277.8(8)	6.8	$1.31 \times 10^{-5}$	$7.32 \times 10^{-6}$
50	10.149(8)	14.350(9)	1282.3(9)	7.2	$6.04 \times 10^{-6}$	$1.10 \times 10^{-5}$
100	10.153(7)	14.370(11)	1284.6(12)	7.6	$-3.32 \times 10^{-6}$	$1.43 \times 10^{-5}$
150	10.148(8)	14.357(11)	1283.4(12)	7.7	$-4.32 \times 10^{-6}$	$1.23 \times 10^{-5}$
200	10.139(8)	14.370(11)	1281.1(12)	7.0	$-8.02 \times 10^{-7}$	$7.53 \times 10^{-6}$
250	10.142(8)	14.372(9)	1281.0(9)	7.2	$4.21 \times 10^{-6}$	$2.40 \times 10^{-6}$
300	10.151(8)	14.380(9)	1284.9(9)	6.7	$8.43 \times 10^{-6}$	$-1.45 \times 10^{-6}$
350	10.155(8)	14.386(9)	1287.4(9)	6.4	$1.04 \times 10^{-5}$	$-2.88 \times 10^{-6}$
400	10.163(9)	14.374(9)	1288.3(9)	6.9	$9.32 \times 10^{-6}$	$-1.32 \times 10^{-6}$
450	10.165(9)	14.371(8)	1285.9(9)	6.2	$5.35 \times 10^{-6}$	$3.25 \times 10^{-6}$
500	10.164(8)	14.377(9)	1286.2(9)	6.2	$-7.05 \times 10^{-7}$	$1.03 \times 10^{-5}$
550	10.155(9)	14.390(8)	1282.5(9)	6.4	$-7.23 \times 10^{-6}$	$1.87 \times 10^{-5}$
600	10.156(9)	14.411(8)	1284.0(9)	6.4	$-1.18 \times 10^{-5}$	$2.67 \times 10^{-5}$
650	10.153(9)	14.412(9)	1282.8(9)	6.5	$-1.14 \times 10^{-5}$	$3.23 \times 10^{-5}$
700	10.151(9)	14.468(9)	1286.8(9)	6.3	$-1.82 \times 10^{-6}$	$3.25 \times 10^{-5}$
750	10.149(9)	14.467(9)	1290.5(9)	6.6	$2.15 \times 10^{-5}$	$2.42 \times 10^{-5}$
Охлаждение						
700	10.144(9)	14.490(11)	1291.2(12)	7.8		
600	10.137(9)	14.480(9)	1288.7(10)	7.6		
500	10.133(9)	14.477(10)	1287.2(11)	7.7		
400	10.142(9)	14.435(11)	1285.8(11)	7.6		
300	10.135(9)	14.412(12)	1282.0(12)	7.7		
200	10.136(9)	14.399(10)	1281.1(11)	7.3		
100	10.141(9)	14.394(9)	1282.1(10)	7.0		
30	10.138(9)	14.387(9)	1280.5(9)	6.9		

Коэффициенты теплового расширения равны  $\alpha_a = \alpha_b : \alpha_c = -4.32 \times 10^{-6} : 1.23 \times 10^{-5}$  при 150 °С. В интервале температур 250–450 °С согдианит подвергается расширению в плоскости (*a–b*) наряду с увеличением объема элементарной ячейки (рисунке 1.2.1 (а) и (с), таблица 1.2.1). Коэффициенты термического расширения равны  $\alpha_a = \alpha_b : \alpha_c = 4.21 \times 10^{-6} : 2.40 \times 10^{-6}$  при 250 °С и  $9.32 \times 10^{-6} : -1.32 \times 10^{-6}$  при 400 °С. Начиная с 450 °С минерал демонстрирует значительное отрицательное тепловое расширение в той же плоскости (рисунок 1.2.1 (а)), которое снова становится положительным после 650 °С. Коэффициенты теплового расширения равны  $\alpha_a = \alpha_b : \alpha_c = -1.18 \times 10^{-5} : 2.67 \times 10^{-5}$  при 600 °С и  $2.15 \times 10^{-5}$ :

$2.42 \times 10^{-5}$  при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Что касается направления, параллельного оси  $c$ , то расширение прекращается после  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , а сжатие происходит до диапазона температур  $400\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$  (таблица 1.2.1). В дальнейшем расширение возобновляется с положительной тенденцией.

При сравнении результатов с ранее опубликованными данными [45-47] отмечается, что существенная разница заключается в значениях температурного барьера для начала и окончания процессов теплового расширения и сжатия в разных направлениях кристаллической структуры. В [45, 46] тепловое расширение структуры происходит нелинейно с положительными коэффициентами объемного теплового расширения элементарной ячейки при повышении температуры. Параметр  $a$  элементарной ячейки несколько уменьшается в интервале температур от  $27$  до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , а затем увеличивается до  $1000$  и  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  ([45, 46], соответственно). В нашем эксперименте уменьшение значения  $a$  происходит при более высоких температурах – от  $50$  до  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 1.2.1 (а)). Выявлено уменьшение объема в диапазоне  $400\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$ , чего не наблюдается в экспериментах [45, 46]. Также, в нашем эксперименте происходит постепенное увеличение значения  $c$ -параметра до температуры  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  с последующей паузой в диапазоне  $350\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Затем происходит дальнейшее увеличение, сравнимое с тенденцией роста значений  $c$ -параметра [45, 46].

Охлаждение образца (от  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  до комнатной температуры) происходит относительно постепенно, что приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки и общему уменьшению объема (рисунок 1.2.1, синие кривые), без каких-либо существенных изменений наблюдаемых тенденций.

Наблюдаемое термоупругое поведение порошкообразного образца, исследуемого Fe-обогащенного согдианита можно объяснить наличием механизма диффузии ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в кристаллической структуре, как это предполагается в работах [45-47].

Изучение структурного и химического поведения материалов на основе кольцевых силикатов при высоких температурах является важным направлением в материаловедении. Материалы на основе миларитового структурного типа (в т.ч. согдианит) обладая кольцевыми кристаллическими структурами, могут претерпевать некоторые структурные искажения, химические изменения и возможно фазовые переходы при повышении температуры. Исследование их термической стабильности напрямую связано с изменениями их свойств, таких как теплопроводность и механическая прочность, и позволяет определить оптимальные условия применения этих материалов в различных технологических процессах, включая высокотемпературные применения, катализ и электронику, а также для разработки новых производственных процессов и улучшения существующих технологий. Получаемые в результате высокотемпературных экспериментов данные помогут оптимизировать применение этих материалов в разных

областях, способствуя развитию новых передовых технологий и материалов на основе кольцевых силикатов.

Результаты исследования включены в рукопись, отправленную на рассмотрение в редакцию журнала *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*: Kaneva E., Belozeroва O., Radomskaya T., and Shendrik R. “Crystal chemistry, Raman and FTIR spectroscopy, optical absorption, and luminescence study of Fe-dominant sogdianite”

### **1.3 Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ. Сканирующая электронная микроскопия. Совершенствование методики рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа многокомпонентных минералов редкометалльных гранитов, пегматитов и метасоматитов**

Изучение сложных многокомпонентных систем, минералов редкометалльных гранитов, пегматитов и метасоматитов, получение новой информации о видовом составе, установление их принадлежности к различным минералого-геохимическим типам и изучение процессов концентрирования редкометалльной минерализации невозможно без применения локальных методов исследования вещества. В этой связи, исследование и количественная оценка изменений фазового и химического состава данных исследуемых объектов и включений в них мелких аксессуарий редкометалльных минералов на микронном и субмикронном уровне важно, как для понимания минералого-геохимических процессов, так и для исследования особенностей их эволюции в целом. С этой точки зрения, для решения подобных задач перспективными являются методы СЭМ и РСМА.

Основные трудности, возникающие при изучении таких объектов, связаны с многокомпонентностью их состава, наложением аналитических линий определяемых элементов, неустойчивостью некоторых минералов, содержащих летучие компоненты, под воздействием электронного зонда, малыми размерами минеральных фазовых включений и отсутствием образцов сравнения адекватного состава. Все эти отмеченные моменты необходимо учитывать при анализе подобных материалов. Известно достаточно много работ в этом направлении [52-57], в которых рассматриваются различные аналитические подходы к их решению. Однако большое разнообразие, состав и свойства исследуемых объектов, методические трудности, используемое оборудование, программное обеспечение и наличие стандартных материалов требуют совершенствования и развития методик анализа конкретных групп минералов.

Целью настоящей работы явилось совершенствование методики РСМА многокомпонентных порообразующих и аксессуарных редкометалльных минералов

гранитов, пегматитов и метасоматитов с использованием комплекса методов СЭМ и РСМА и на ее основе продолжение исследования минералов из разных типов пород многофазного массива Бага-Газрын (Центральная Монголия) [58].

Для проведения исследований методами СЭМ и РСМА образцы изучаемых объектов готовили в виде запрессовок в эпоксидной смоле и прозрачных шлифов. Далее полировали послойно с помощью абразивных материалов до достижения удовлетворительной поверхности, требуемой для анализа [52, 59]. Для обеспечения электропроводности образцов, на их поверхность наносили пленку углерода толщиной 20-30 нм методом напыления в вакууме [59] с помощью вакуумной установки Q150R ES производства Quorum Technologies.

Исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMH (Tescan Brno, Чехия) и рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL, Япония).

В режиме сканирующего электронного микроскопа во вторичных и в обратно рассеянных электронах изучены поверхность исследуемых объектов, неоднородность фазового распределения материала по основной матрице образцов, оценены размеры и форма выделяющихся минеральных фаз. Идентификация элементного состава минеральных фаз породообразующих и редкометалльных акцессорных минералов из разных пород массива первоначально была проведена с помощью системы микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с безазотным энергодисперсионным спектрометром (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ, поглощенном токе 4.5 нА, диаметре пучка 90 нм. Спектры обработаны с помощью программного обеспечения аналитического комплекса Aztec.

Точный количественный анализ химического состава породообразующих и редкометалльных акцессорных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов был выполнен на микроанализаторе с помощью волновых дисперсионных спектрометров с кристаллами-анализаторами TAPM, PETJ, LIF и LIFN.

Для выбора оптимальных условий регистрации аналитического сигнала предварительно на образцах исследуемых минералов были изучены зависимости относительных интенсивностей определяемых элементов от времени воздействия электронного пучка на образец, полученные при разных напряжениях, токах зонда и диаметрах зонда, согласно рекомендациям [55, 60-63]. Условия анализа выбраны с учетом свойств изучаемого материала: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, время измерения составляло 10 с. Диаметр зонда варьировали от 1 до 10 мкм, учитывая размер исследуемых объектов и их устойчивость под воздействием электронного зонда. С

помощью точечного зонда анализировали породообразующие силикатные минералы, цирконы и включения колумбита. Анализ флюоритов и фосфатных включений редкоземельных минералов проводили электронным зондом, расфокусированным до 10 мкм, в зависимости от размера включений.

Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержания определяемых элементов выполнен методом ZAF-коррекции по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора Superprobe JXA-8200. В качестве образцов сравнения использовали массивные плоско полированные образцы чистых металлов, простых оксидов, фосфатов и фторидов редкоземельных и силикатных минералов известного состава, аттестованные как стандартные образцы предприятий, близкие по содержанию к исследуемым объектам.

Серьезной проблемой при анализе редкометалльных минералов является наложение аналитических линий определяемых элементов. Наложение аналитических линий учтено с помощью коэффициентов наложения, экспериментально определенных на образцах известного состава [55, 61].

Для оценки метрологических характеристик методики использовали образцы сравнения известного состава, аттестованные как стандартные образцы предприятий в Объединенном институте геологии, геофизики и минералогии СО РАН (Новосибирск), и международные сертифицированные стандартные стекла BCR-2G, BIR-1G, изготовленные геологической службой США [64], K-412, приготовленное и аттестованное Национальным Институтом стандартов и технологий США [65]. Сопоставление результатов определения содержания с аттестованными значениями и относительных стандартных отклонений, характеризующих воспроизводимость измерений, с допустимыми значениями среднеквадратических отклонений для всех определяемых элементов показало, что предложенная многокомпонентная методика РСМА по воспроизводимости и правильности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко второй категории точности количественных определений [44] и требованиям к аналитическим данным для исследований в области прикладной геохимии (GeoPT) [10].

На основе предложенной методики РСМА изучен фазовый минеральный и химический состав породообразующих минералов и включений аксессуарных минералов редкометалльных гранитов, пегматитов и метасоматитов из разных типов пород многофазного массива Бага-Газрын Центральной Монголии. На рисунках 1.3.1 и 1.3.2 в качестве примера приведены растровые изображения в обратно рассеянных электронах минеральных фаз и включений, определенных в исследуемом массиве.

Результаты исследований показали, что во всех разновидностях пород этого многофазного массива обнаружены включения и минеральные фазы зерен гематита, рутила, флюорита, мусковита, биотита, циркона, размерами от 10-50 до 100-800 микрон. Силикатная минеральная составляющая породообразующих минералов во всех типах горных пород представлена плагиоклазом, биотитом, мусковитом, полевым шпатом, альбитом, кварцем. Эти минералы в разных породах массива незначительно различаются по составу.

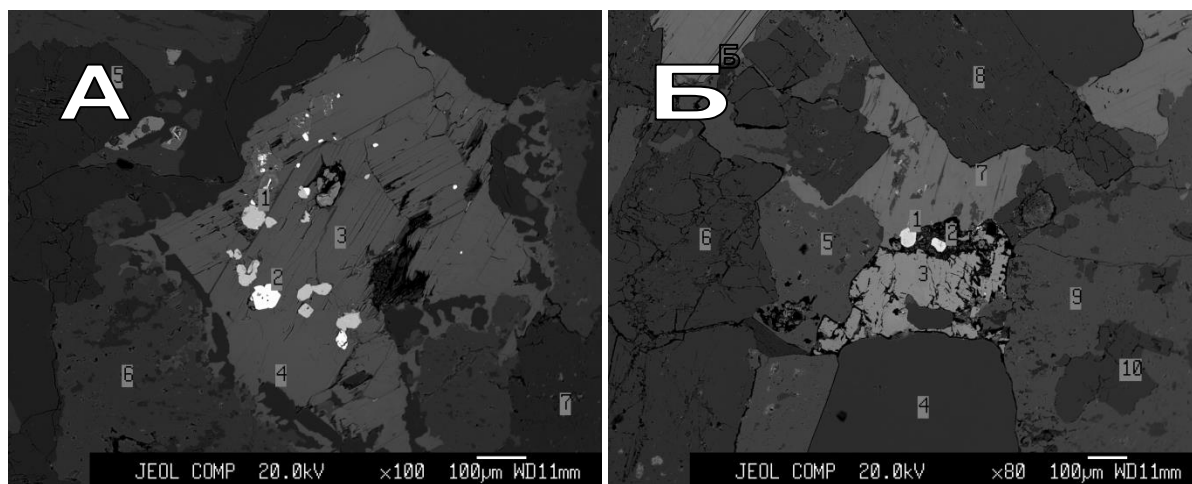


Рисунок 1.3.1 – А: Биотитовые граниты главной фазы. Образец 1014, область 4; 1 – циркон, 2 монацит, 3 – биотит, 4 – кварц, 5 – альбит, 6 – калиевый полевой шпат, 7 – плагиоклаз.  
 Б: Лейкограниты поздней фазы. Образец 1011, область 4; 1-2 – циркон, 3 – флюорит, 4 – кварц, 5 – калиевый полевой шпат, 6 – альбит, 7 – биотит, 8 – плагиоклаз, 9 – калиевый полевой шпат, 10 – плагиоклаз

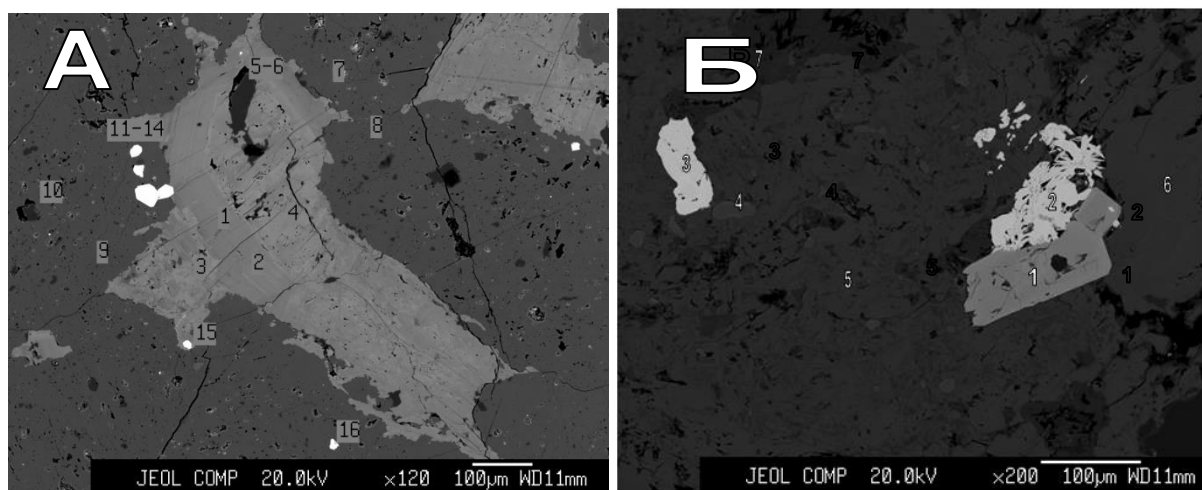


Рисунок 1.3.2 – А: Микроклиниты. Образец 1013, область 1; 1-2 – мусковит, 3-4 – биотит, 4 – кварц, 5-6 – кварц, 7-9 – калиевый полевой шпат, 10 – кварц, 11-14 – циркон, 15-16 – гематит.  
 Б: Цвиттеры. Образец 1015, область 7; 1 – циркон, 2-3 монацит, 4-6 – биотит, 7 – мусковит

Таблица 1.3.1 – Состав включений аксессуарных минералов из разных пород массива Бага-Газрын (Центральная Монголия).

Тип пород	Образцы	Содержание элементов, % мас.																			
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	F	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Сумма	
I	1014 обл. 1-5		1.31	28.96	0.10			0.69	0.20	0.22			0.10		15.21	34.52	10.82	5.46		97.59	
	1014 обл. 4-2		1.04	28.82	0.10			0.22	0.10	1.70			0.11	0.14	13.64	34.57	13.38	3.64		97.46	
	1014 обл. 2-1	0.18	34.45								64.33										98.96
	1014 обл. 3-1		33.85								65.62										99.47
	1014 обл. 4-1		34.88			0.11		0.29	0.12	0.37	64.22							0.30	0.10		100.39
II	957 обл. 1-1		31.31			2.92		3.95			63.35									101.53	
	957 обл. 3-1	2.56	31.80		1.78			4.09			59.77						0.22	0.11		100.33	
	957 обл. 2-5		3.34		0.57	1.99	2.56	19.10			72.93									100.49	
	1011 обл. 1-3		35.29					0.11			64.70							0.18	0.14	100.42	
	1011 обл. 4-1	0.25	33.82		0.17	0.25		0.86	0.56	0.53	63.04							0.55	0.27	100.30	
	1011 обл. 4-2	2.94	28.49		3.03			1.55			63.96										99.97
	1011 обл. 6-1					1.55	2.66	17.06				50.72		28.66							100.65
	1011 обл. 6-3					1.54	3.93	16.75				51.05		25.75							99.02
III	1013 обл. 1-11	1.75	31.18		2.29			1.79			63.38									100.39	
	1013 обл. 1-12	1.49	31.76		0.97			1.95			63.89									100.06	
	1013 обл. 1-13		34.09			0.15			0.23	0.58	64.69							0.26	0.48	100.48	
	1013 обл. 1-14	0.98	33.58								65.37									99.93	
	1016-2 обл. 5-2							0.41					99.51							99.92	
IV	1015 обл. 7-1		0.73	29.60				0.10		0.46				16.97	35.76	11.71	3.31			98.64	
	1015 обл. 7-2		0.46	29.34	0.10			0.20		0.40			0.10	15.67	35.95	13.06	2.68			97.96	
	1015 обл. 7-5		0.21	28.11	0.22			0.14		0.64			0.10	14.35	35.02	14.69	4.19			97.67	
	1015 обл. 5-2		34.66					0.10		0.20	65.44									100.40	
	1015 обл. 6-2	0.10	30.52		0.35	0.22		0.45	0.63	0.87	63.81							0.30	1.25		98.50

Примечание: I – Биотитовые граниты главной фазы; II – Лейкограниты поздней фазы; III – Микроклиниты; IV – Цвиттеры

К минералам-концентраторам редких земель и Y относятся флюорит, ксенотим и монацит. Результаты приведены в таблицах 1.3.1 и 1.3.2. Эти минералы различаются по химическому составу в зависимости от типа породы. Например, для флюорита характерны геохимические различия по содержанию иттрия. В гранитах ранней и поздней фаз массива флюорит содержит от 2.06 до 3.39 % Y, в цвиттерах от 0.1 до 1.83 %, в микроклинитах содержание Y во флюорите несколько выше предела обнаружения. В составе монацитов из разных типов пород присутствуют примеси Fe, W, Sn, Si до 0.7 % и Y от 0.22 до 1.70 %.

Таблица 1.3.2 – Состав флюоритов из разных пород массива Бага-Газрын (Центральная Монголия)

Тип пород	Образцы	Содержание элементов, % мас.						Сумма
		F	Na	K	Ca	Y	Th	
I	1014 обл. 1-2	49.61	0.10		48.56	1.94		100.21
	1014 обл. 1-3	51.26			45.53	2.21	0.11	99.11
	1014 обл. 2-1	50.73	0.10		46.89	2.98	0.10	100.80
II	957 обл. 1-4	50.45	0.10	0.13	45.93	2.61	0.12	99.34
	957 обл. 2-3	50.49	0.19		45.62	2.88		99.18
	957 обл. 2-4	51.64	0.11	0.20	44.68	2.58	0.20	99.41
	1011 обл. 3-4	50.86	0.20		45.66	3.48	0.10	100.30
	1011 обл. 4-3	51.10	0.22		45.18	3.39		99.89
III	1013 обл. 1-18	47.51		0.37	51.94		0.10	99.92
	1013 обл. 2-7	47.25		0.14	52.54	0.41		100.34
	1013 обл. 2-11	46.53		0.31	52.69	0.38		99.91
	1013 обл. 2-12	46.46		0.18	52.71	0.21		99.56
IV	1015 обл. 5-6	50.98	0.25		47.41	1.51		100.15
	1015 обл. 5-7	50.53	0.10		46.92	2.14	0.15	99.84
	1015 обл. 5-9	50.87	0.30		47.34	1.83	0.20	100.54
	1015 обл. 6-9	50.13	0.12		47.68	1.69	0.11	99.73

Примечание: I – Биотитовые граниты главной фазы; II – Лейкограниты поздней фазы; III – Микроклиниты; IV – Цвиттеры

Цирконы цвиттеров отличаются от цирконов из биотитовых гранитов и микроклинитов повышенным содержанием урана от 0.70 до 1.25 % и имеют сложное зональное строение. Цирконы из всех типов пород содержат примеси Th, Fe, Ti, Ca, F, а содержание Y в них составляет до 0.37 % в гранитах, до 0.87 % в центральной зоне цвиттера и 0.58 % в микроклинитах.

Сочетанием комплекса методов СЭМ и РСМА усовершенствована ранее разработанная методика РСМА многокомпонентных породообразующих и аксессуарных редкометалльных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов. Подобраны условия возбуждения и регистрации аналитических линий элементов, позволяющие минимизировать влияние температурного воздействия электронного пучка на аналитический сигнал. Искажение аналитического сигнала из-за эффекта взаимного наложения аналитических линий определяемых элементов корректировалось с помощью коэффициентов наложения, предварительно определенных на образцах, не содержащих



определяемый элемент. Оценка метрологических характеристик методики показала, что она соответствует второй категории точности [44] и рекомендованным показателям точности аналитических данных для прикладной геохимии (GeoPT) [10].

На основе предложенной методики изучены редкометалльные граниты, пегматиты и метасоматиты многофазного массива Бага-Газрын (Центральная Монголия). Полученные результаты исследования методами СЭМ и РСМА о фазовом и элементном составе многокомпонентных породообразующих и включений редкометалльных акцессорных минералов из разных типов пород массива, позволили получить новую информацию о минералого-геохимических особенностях различных типов гранитоидов, закономерностях распределения в них минеральных акцессорных фаз, геохимической эволюции, а также P-T условий их образования. Исследования были проведены в рамках сотрудничества по выполнению проекта ИГХ СО РАН № 0284-2021-0007 «Роль магматических, метаморфических и геодинамических процессов в рециклинге вещества и в формировании изотопно-геохимически неоднородной континентальной литосферы в складчатом обрамлении Сибирского кратона».

По материалам исследования отправлена в печать статья в специальный выпуск журнала "X-Ray Spectrometry": Olga Yu. Belozeroва, Victor S. Antipin, Larisa V. Kushch, D. Odgerel. Investigation of rare-metal granites, pegmatites and metasomatites minerals of Mongolia by scanning electron microscopy and X-ray electron probe microanalysis methods.

## БЛОК 2 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ И $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ГОЛОЦЕНОВЫХ ПРОЦЕССОВ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ

Специфический изотопный состав свинца позволяет отличить естественный свинец, характерный для пород и почв того или иного района, от антропогенного свинца атмосферных выпадений, и проследить его источник поступления в горизонты почв. Установленным фактом является доминирующая роль антропогенного свинца в современных атмосферных выпадениях даже в удаленных от индустриальных центров территориях. Антропогенный свинец может как доминировать в верхних горизонтах почв, так и контролироваться естественными факторами, такими как геологическое строение и климат [66, 67].

Цель работы заключалась в подборе оптимальных условий определения изотопного состава  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в образцах почв и торфа на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300D для исследования процессов осадконакопления в голоцене.

Исследование голоценовых процессов построено на образцах из полноценного разреза торфа верхового болота Старосельский Мох (архив атмосферных выпадений свинца), выбранного как фоновый для исследуемой территории, и образцах почв Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника (ЦЛГЗ) зона южной тайги, Нелидовский район Тверской области, Россия. Химическая пробоподготовка образцов заключалась в сушке образцов торфа и почв до воздушно-сухого состояния. Затем озолённые в муфельной печи при температуре  $550^\circ\text{C}$  пробы (навеска 0.0050 г) переводили смесью кислот в раствор [68].

В качестве калибровочного раствора использован стандартный раствор Tuning Solution с концентрацией  $1 \times 10^{-9}$  мас. % Li, Mg, In, Ce, Pb и U (SPEX, США), а для выбора оптимальных условий – моноэлементный стандартный образец (СО) ионов свинца с содержанием 3-5 мг/кг (SPEX, США).

Все измерения выполнены на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300D (Perkin-Elmer, США). Параметры работы масс-спектрометра представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Операционные параметры масс-спектрометра NexION 300D

Параметр	Значение
ICP RF Power	1500 W
Nebulizer/Auxiliary/Plasma gas flow l/min	1.2/1.2/18
Sensitive U <sup>238</sup> Уравнение коррекции на ртуть ( $\text{Pb}^{204} - 0.230074 * \text{Hg}^{202}$ )	37000/ppb
Total time	20 мин
Oxide CeO/Ce <sup>156/140</sup>	0.9 %

Перед началом работы проводили настройку прибора и оптимизацию инструментальных параметров с целью получения максимального значения аналитического сигнала и его стабильности.

Оптимизация условий работы проведена по времени интегрирования изотопов (Read Delay) – диапазон варьирования от 5 до 25 секунд; количеству шагов накопления (Number of Readings) – от 10 до 25; числу измерения последовательных циклов (Number of Replicates) – от 10 до 30 замеров образца при постоянном количестве проходов (Number of Sweeps).

На основании полученных данных в ходе эксперимента для анализа изотопного отношения  $Pb^{204}/Pb^{207}/Pb^{208}/Pb^{206}$  в качестве оптимальных условий регистрации признаны: время интегрирования каждого изотопа 15 секунд, 20 шагов накопления, 10 измерений последовательных циклов. В начале анализа проводился замер СО с концентрацией 3 мг/кг, исследуемый образец и СО с концентрацией 5 мг/кг.

Профильное распределение свинца, строение почвенных профилей и плотность почвы показаны на рисунке 2.1. В верхних горизонтах (до 50 см) дерново-подзолистой почвы наблюдается возрастание концентраций свинца к поверхности с максимумом на границе горизонтов А и АВ.

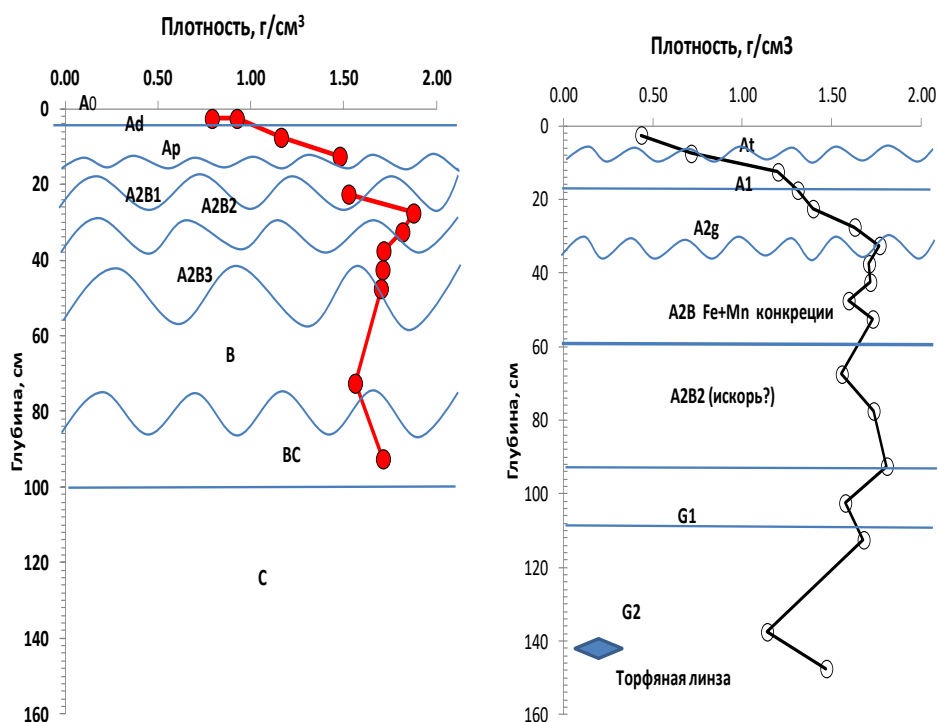


Рисунок 2.1 – Профильное распределение свинца, строение почвенных профилей и плотность почвы

В перегнойно-глеевой почве резкое возрастание концентрации свинца отмечено в верхних горизонтах на уровне 20 см это связано с уменьшением плотности почвы верхних горизонтов. Изменения содержаний свинца выглядят аналогично для обеих почв, с

максимумом его запаса на границе горизонтов А и АВ. Возможно, это связано и с уменьшением атмосферных выпадений свинца, и миграцией антропогенного атмосферного свинца, попавшего в почву в период максимальных атмосферных выпадений.

Интересной особенностью распределения свинца в профиле почв является наличие максимумов и в нижних горизонтах: в горизонте В дерново-подзолистой и в горизонте G2 перегнойно-глеевой почвы. Этот факт может быть связан с литологической неоднородностью почвообразующих пород, представленных на территории заповедника четвертичными отложениями, связанными с ледниковыми покровами московской стадии днепровского оледенения. На рисунке 2.2 показано изотопное отношение  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в торфе и почвах.

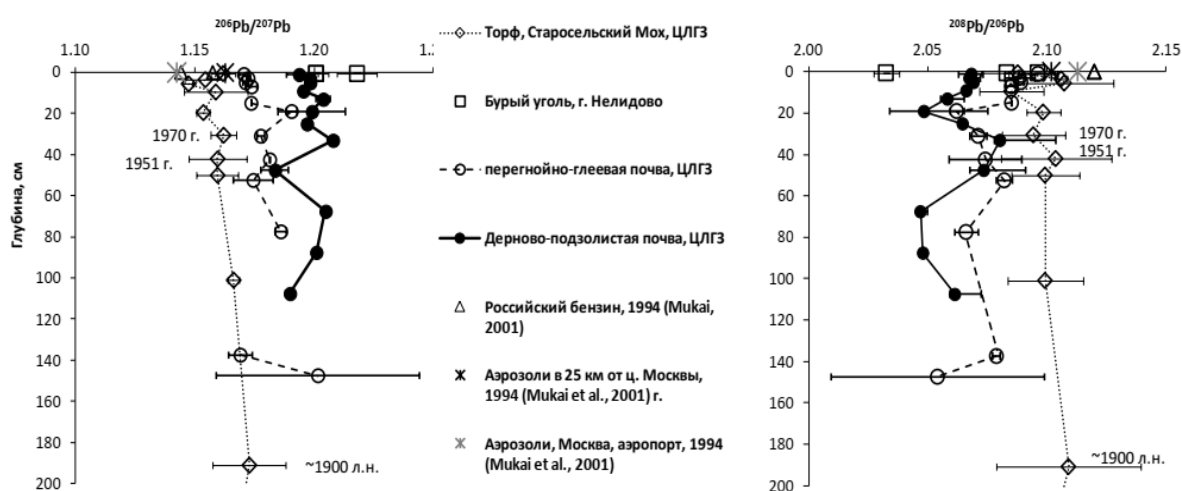


Рисунок 2.2 – Распределение изотопного отношения  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в профиле почв и торфа. Даты относятся к датированным слоям торфа

В верхних 20 см профиля перегнойно-глеевой почвы отношение изотопного состава  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  свинца смещается в сторону отношений, характерных для современных атмосферных выпадений, реконструированных по верхним горизонтам торфа соседнего болота Старосельский Мох. В отличие от перегнойно-глеевой почвы в верхней части профиля дерново-подзолистой почвы достоверного сдвига изотопного состава свинца к составам «атмосферного» не происходит. При значительных колебаниях отношение  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в дерново-подзолистой почве не выходит за пределы среднего состава доантропогенных атмосферных выпадений. Это обусловлено более высоким содержанием минеральной составляющей и связанного с ней литогенного свинца. Добавка антропогенного свинца атмосферных выпадений не настолько существенна, чтобы приводить к изменению изотопных отношений. Доля «рудного» свинца в верхней части профиля перегнойно-глеевой почвы рассчитана по изотопному составу на основе бинарной модели смешения двух составляющих: этилированного бензина 1994 г. и «естественного»

литогенного свинца нижних горизонтов почвенного профиля. Изотопный состав последнего принят равным среднему изотопному составу свинца в интервале глубин от 19 до 102 см профиля, где изотопные отношения и концентрации свинца изменялись незначительно. Доля содержания «рудного» свинца в верхних 20 см профиля составило порядка 30% от «естественного» литогенного свинца. Однако неопределенность таких расчётов очень велика из-за близости изотопных составов и большой вариации естественного свинца.

В ходе выполнения работы впервые подобраны оптимальные условия определения изотопного состава  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300D. Реконструирована голоценовая история атмосферных потоков и источников свинца с использованием концентраций и изотопного состава свинца в датированном профиле омбротрофного торфа. Однако классификация источника поступления свинца в почву и торф по его изотопным составам может оказаться качественной, так как стандартная ошибка расчета «рудного» и «естественного» литогенного свинца в ряде случаев достигает 100%.

Практическая значимость. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и подобранные оптимальные условия работы позволяют сократить время изотопного анализа свинца в почвах и торфе. Исследование отношения состава  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  дало возможность проследить историю голоценовых атмосферных потоков и источников свинца в ЦЛГЗ. В ходе выполнения работы можно сделать вывод о фундаментальных процессах на Земле, в частности в области изотопной геохронологии в датированном профиле омбротрофного торфа, как фонового индикатора.

### **БЛОК 3 АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ГИДРОБИОНТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ. АНАЛИЗ ТВЁРДОГО ОСТАТКА СНЕГА**

Программа научно-исследовательских работ, проводимых для совершенствования возможностей атомно-абсорбционной спектрометрии и расширения типов анализируемых объектов, частично претерпела изменения. Решение задачи "Оптимизация условий пробоподготовки для определения платиноидов методами МС-ИСП и ЭТА-ААС" на неопределённое время приостановлено из-за невозможности сопоставления результатов указанных методов, вызванной поломкой масс-спектрометра Element 2 (Thermo Fisher Scientific, Германия), которая неустранима в рамках современной недружественной политической ситуации. В связи с этим были усилены исследования экологической направленности.

#### **3.1 Совершенствование химической пробоподготовки образцов тканей рыб для определения ртути методом ААС**

Контроль за содержанием ртути в гидробионтах необходим при оценке степени загрязнения водоёмов и донных отложений, так как этот химический элемент является высокотоксичным, способным мигрировать и накапливаться в различных объектах окружающей среды. Для этого хорошо зарекомендовал себя метод атомно-абсорбционной спектрометрии, так как он обладает высокой селективностью, экспрессностью и простотой определения содержания ртути. Анализ образцов рыбы можно выполнять, как с помощью пиролиза твёрдого образца, так и способом «холодного пара» из растворов-минерализатов. Так как современные спектрометры, например, анализатор ртути модификации РА-915М (ООО ЛЮМЭКС, Россия), оснащены приставками для реализации способа «холодного пара» и пиролитического анализа (соответственно РП-92 и ПИРО 915+), то необходимо для каждого варианта анализа изучаемых объектов устанавливать способы их предварительной и химической пробоподготовки. С другой стороны, химическая пробоподготовка (ХП) в значительной степени влияет на метрологические параметры и продолжительность выполнения аналитической методики.

НИР работы в рамках блока «Атомно-абсорбционной спектрометрии» включали выбор наилучшего способа химической пробоподготовки образцов состава тканей рыб для последующего определения содержания общей ртути методом ААС. Для этого были оценены результаты, полученные пиролизом и способом «холодного пара»; выявлены потери аналита при пиролизе проб. Кроме этого, изучены возможности ХП сырого и высушенного материала проб; выполнено сравнение трёх способов получения растворов-

минерализатов: в открытых сосудах, автоклавах с термическим нагревом и микроволновой системе (состав реагентов и условия нагрева).

#### ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛА ПРОБ: СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА, РЕАКЦИОННАЯ СМЕСЬ, НАВЕСКА, СИСТЕМА МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Влияния состояния (сырое или сухое) материалов проб изучено на образцах рыб язя, щуки, плотвы и окуня, выловленных в акватории Братского водохранилища в рамках исследований биоаккумуляции и распределения ртути в хищных рыбах – звеньях трофической цепи.

Преимуществом анализа сырого образца является исключение долгой стадии высушивания пробы, которая может занимать от нескольких часов до нескольких дней. Однако элементное распределение в образцах сырой рыбы недостаточно однородно, в том числе и по количеству содержащейся в тканях воды. В связи с этим может потребоваться увеличение массы / числа параллельных аналитических навесок сырых материалов.

Высушивание образцов позволяет исключить указанные недостатки и обоснованно оценить качество выполнения анализа, поскольку агрегатное состояние исследуемых образцов становится идентичным контрольным пробам (БОк-2 и DORM-2). Поэтому замороженные образцы рыб размораживали при комнатной температуре, а затем сушили до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 50-60 °С. Далее материал каждого вида рыб отдельно гомогенизировали в бытовом блендере и растирали в агатовой ступке до пылевидного состояния.

Химическая пробоподготовка проб выполнена тремя вариантами с помощью открытых сосудов на плите; автоклавного комплекса МКП-03 (ООО НПФ Анкон-АТ-2, Россия) и микроволновой системы туннельного типа MultiVIEW (SPC SCIENCE, Канада).

В открытых сосудах кислотная минерализация проб высушенной рыбы (250 мг) или сырой рыбы (500 мг) проведена тремя вариантами реакционной смеси, состоящей из (а) азотной кислоты, (б) «царской водки», (в) азотной кислоты с добавлением нескольких капель перекиси водорода. Нагрев химических стаканов с навесками, залитыми 5 мл реакционной смеси, проведён в течение двух часов при температуре 50±5 °С.

В автоклавах с резистивным нагревом выполняли кислотную минерализацию образцов массой 200-300 мг, которые загружали в реакционные камеры автоклавов, с добавлением 5 мл реакционной смеси (а) или (б), режим нагрева и выдержки автоклавов при температуре 160 °С был либо в течение одного часа (режим АК-1), либо 30 минут (режим АК-2).

Кислотная минерализация образцов рыб, выполненная с помощью микроволновой системы MultiVIEW, проведена в пяти вариациях (таблица 3.1.1).

Таблица 3.1.1 – Режимы работы микроволновой системы и аналитические навески

Режим	Навеска, мг	Реагент (мл)	Условия нагрева
МВ-1	200	HNO <sub>3</sub> (5)	10 минут нагрев до 180 °С, 10 минут поддержание температуры 180 °С, 15 минут остывание в системе
МВ-2	300	HNO <sub>3</sub> (3)	15 минут поддержание температуры 120 °С, 10 минут поддержание температуры 120 °С, 10 минут остывание в системе
МВ-3			15 минут поддержание температуры 120 °С, 5 минут поддержание температуры 120 °С, 10 минут нагрев до температуры 150 °С, 5 минут поддержание температуры 150 °С, 10 минут остывание в системе
МВ-4	100	HNO <sub>3</sub> (2)	15 минут нагрев до 120°С,
МВ-5		HNO <sub>3</sub> (2) + перекись	5 минут поддержание температуры 120 °С, 10 минут остывание в системе

Во всех вариантах ХП полученные минерализаты после остывания переносили в пробирки объёмом 50 мл и доводили до метки деионизованной водой.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ РТУТИ МЕТОДОМ ААС: ПИРОЛИЗ VS «ХОЛОДНЫЙ ПАР»

Прямое определение ртути с помощью приставки ПИРО 915+ (термическое разложение) выполнено для сырого (250 мг) и высушенного (100 мг) материала разных видов рыб. Для этого навеску образцов помещали в кварцевую лодочку, которая далее была размещена в отверстии печи. Нагрев вещества проводили в соответствии с программой приставки при 700 °С. В качестве градуировочных образцов использованы искусственно созданные референтные материалы: 50, 100, 250 мл раствора ионов ртути (ГСО 7879-2001, ООО «Экохим», Россия) нанесены методом накапывания на несколько навесок (200-250 мг) угля активированного МАРКА АГ-3 (АО «Вектон», Россия).

Способ «холодного пара» реализован на атомно-абсорбционном анализаторе ртути РА-915М. Измерение атомного поглощения ртути выполняли на резонансной длине волны Hg I 253.7 нм. Градуировочные растворы, по которым построена линейная градуировочная зависимость, были приготовлены последовательным разбавлением из водного раствора ионов ртути (ГСО 7879-2001, ООО «Экохим», Россия). Массовую концентрацию ртути в пробе определяли после введения в реакционный сосуд восстановительного раствора (SnCl<sub>2</sub> в серной кислоте), стабилизации базовой линии (выдержка не менее 20 секунд), и последующего добавления 5 мл подготовленных растворов проб.

Качество анализа проверено с помощью контрольных проб БОк-2 (мышечная ткань байкальского окуня) и DORM-2 (мышечная ткань морских рыб).



На рисунке 3.1.1 отражены найденные в прямую и после химической пробоподготовки (вариант (а) и условие №1) содержания ртути в высушенных и сырых образцах. В случае анализа сырого материала и прямого определения ртути результаты оказываются заниженными.

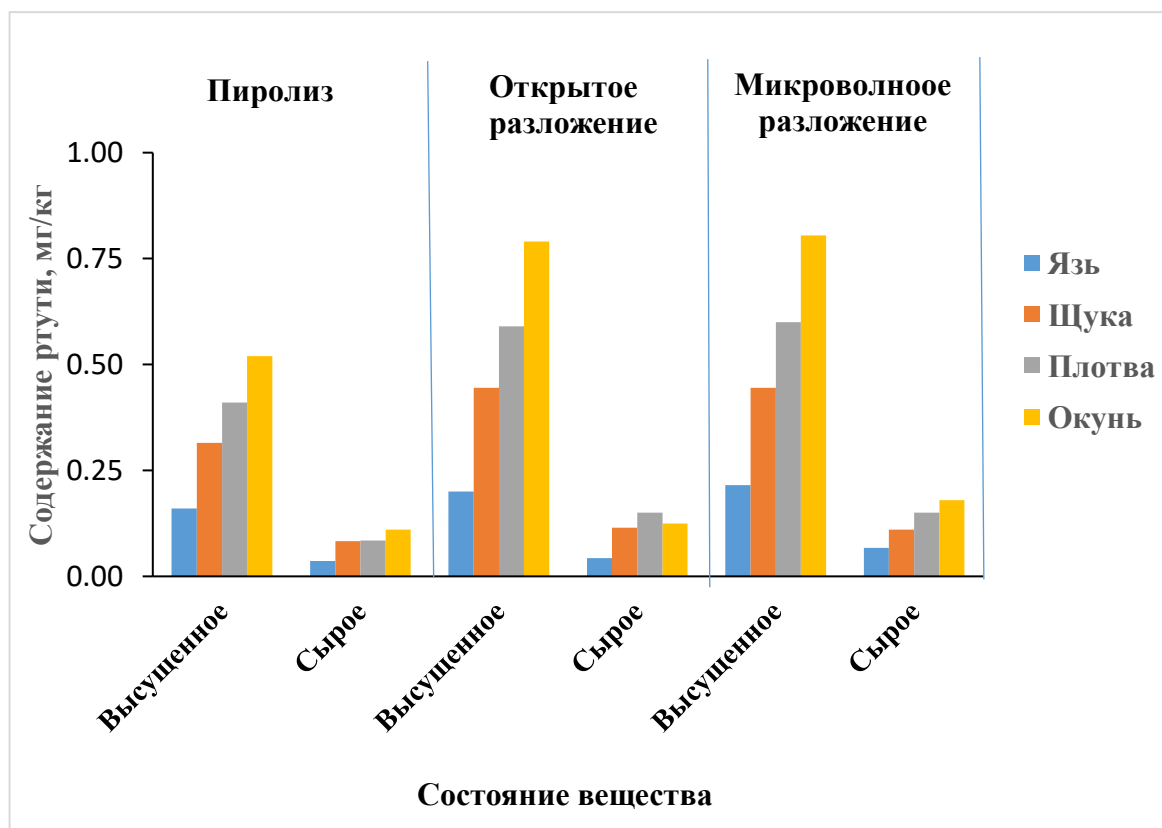


Рисунок 3.1.1 – Результаты определения ртути в высушенном и сыром материале проб рыб разных видов

Кроме этого, установлено, что при пиролизе не происходит полное высвобождение атомов ртути из вещества проб, и, как следствие, наблюдается занижение её результатов определения (рисунок 3.1.2).

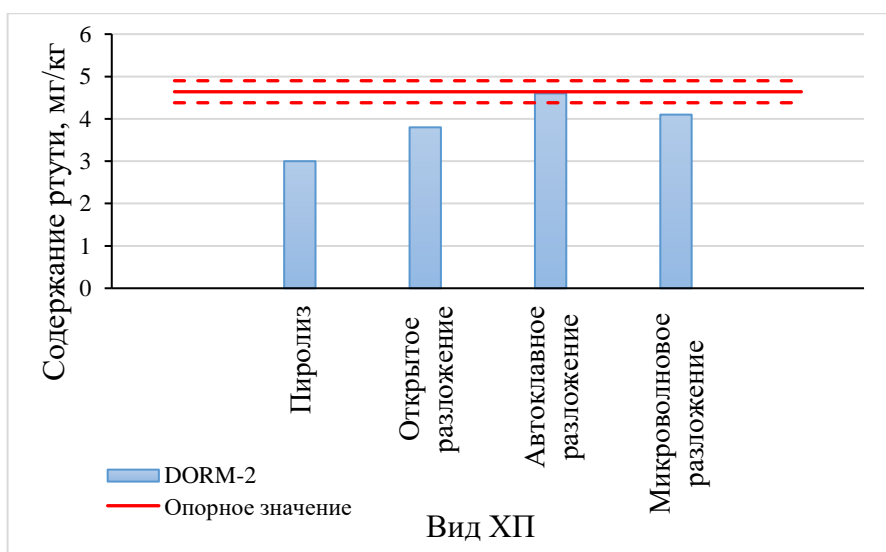


Рисунок 3.1.2 – Найденные содержания ртути в контрольном образце DORM-2 при разных способах ХП

Влияние реакционной смеси и системы, используемой для химической пробоподготовки, на точность определения ртути показана в таблице 3.1.2. Результаты анализа растворов, полученных в закрытых системах, ближе к опорным значениям, чем результаты прямого определения и результатов анализа растворов, минерализаты для которых получены при химической пробоподготовки в открытых системах. Вариант (в) реакционной смеси ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) приводит к занижению результатов, вероятно, из-за потери аналита в течение более бурной реакции, чем при ХП с использованием одной азотной кислоты (варианта (а)). Наименьшее время на химическую пробоподготовку тратится при использовании микроволновой системы (таблица 3.1.2).

Таблица 3.1.2 – Массовая доля общей ртути (мг/кг) в контрольных образцах рыб установленные прямым и с различной химической пробоподготовкой ААС ( $n=2-6$ )

Контрольный образец (опорное содержание)	Пиролиз	Вариант химической пробоподготовки и используемой системы						
		Открытые сосуды			Автоклав с резистивным нагревом		Микроволновое разложение	
		(а)	(б)	(в)	(а)	(в)	(а)	(в)
		$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3)	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
Бок-2 ( $0.5 \pm 0.2$ )	0.41	0.54	0.58	0.38	0.58	0.54	0.56	0.28
DORM-2 ( $4.64 \pm 0.26$ )	3.0	3.8	3.9	3.3	4.3	4.0	4.0	3.9
Окунь ( $0.87 \pm 0.26$ )*	0.52	0.79	0.80	–	0.85	0.79	0.86	–
Плотва (0.56)	–	0.54	0.60	0.49	–	0.56	0.55	0.41
Контрольный опыт	–	0.02	0.012	0.030	0.015	0.015	0.011	0.016
Время ХП, мин	–	200-300			90-150		35-45	
Число проб одновременно проходящих ХП	Не ограничено				18		48	

Примечание: звездочка (\*) – значение рассчитано по методу добавок; прочерк (–) не анализировали

Один из вариантов оценки возможных потерь ртути при различных вариантах химической пробоподготовки был способ «введено-найдено» (таблица 3.1.3). Для этого водные растворы ГСО ионов ртути (концентрации Hg 0.5; 1 и 5 мкг/л) с добавлением 5 мл азотной кислоты проводили через все операции ХП аналогичные при работе с реальными пробами, затем полученные растворы анализировали. Отсутствие значимых различий в найденных содержаниях ртути при использовании разных систем ХП может быть связано с тем, что в основе градуировочных и приготовленных образцов употреблён один и тот же водный раствор ГСО.

Таблица 3.1.3 – Результаты определения ртути при минерализации азотной кислотой в открытых и закрытых системах методом «введено-найдено» ( $n = 2-6$ )

Введено. мкг/л	Найдено, мкг/л		
	Открытые сосуды	Микроволновая система	Автоклавы с резистивным нагревом
ГСО 0.5±0.05	0.49±0.15	0.49±0.15	0.49±0.15
ГСО 1.0±0.1	1.1±0.22	1.1±0.22	1.1±0.22
ГСО 5.0±0.15	5.1±1.1	–	5.0±1.0

Таким образом, далее исследовали условия ХП разных масс высушенного материала с помощью азотной кислоты в закрытых системах при их разных режимах работы.

Применимость разных режимов работы автоклавного комплекса (режимы АК-1 и АК-2) и микроволновой системы (режимы МВ-1÷4) для получения гомогенных растворов при минерализации проб состава рыб оценена по значениям относительного среднеквадратичного отклонения между параллельными измерениями (рисунок 3.1.3). Наиболее гомогенные растворы получены для микроволновой системы режима МВ-3. При этом величина контрольного опыта при этом режиме также самая малая (таблица 3.1.2).

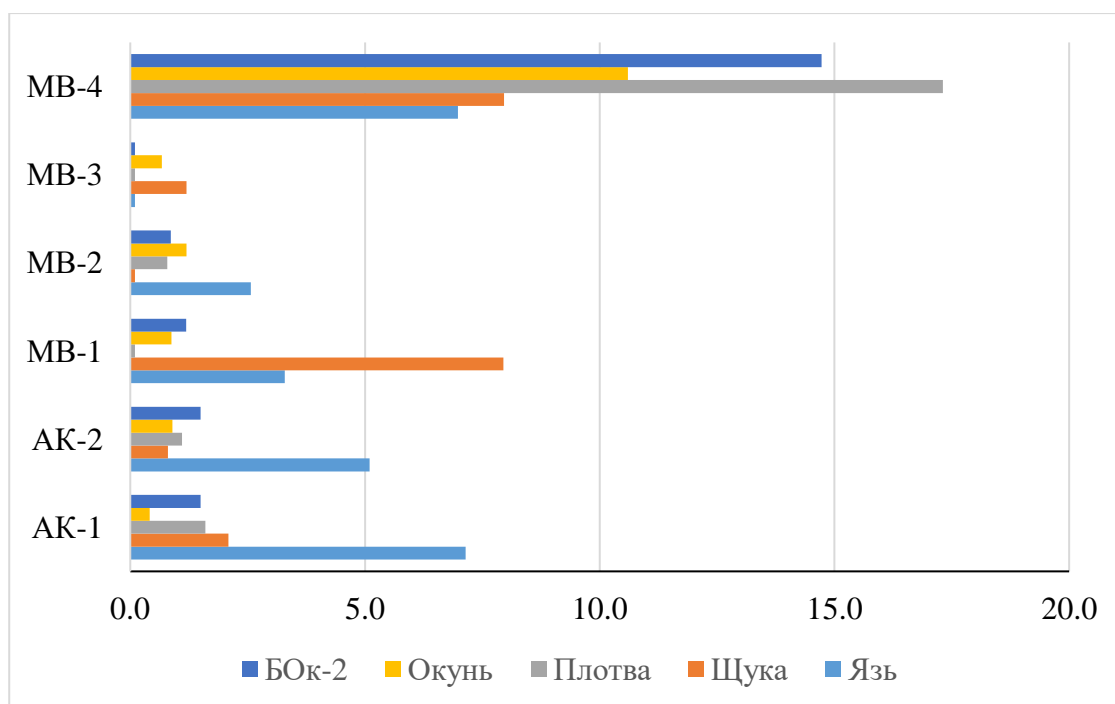


Рисунок 3.1.3 – Величины относительного среднеквадратичного отклонения между параллельными измерениями в зависимости от вида ХП

Выбор аналитической навески для атомно-абсорбционного определения ртути способом «холодного пара» при химической пробоподготовке в микроволновой системе проведён по результатам определения ртути из разных масс 100, 200 и 300 мг контрольного образца БОк-2. Все полученные результаты определения Hg входят в допустимый интервал опорного значения, приписанного контрольному образцу БОк-2 (рисунок 3.1.4). Следовательно, использование навески материала рыб более 100 мг не ухудшит точность

результатов для содержаний ртути выше 0.5 мг/кг. При более низких содержаниях Hg необходимо увеличивать навеску.

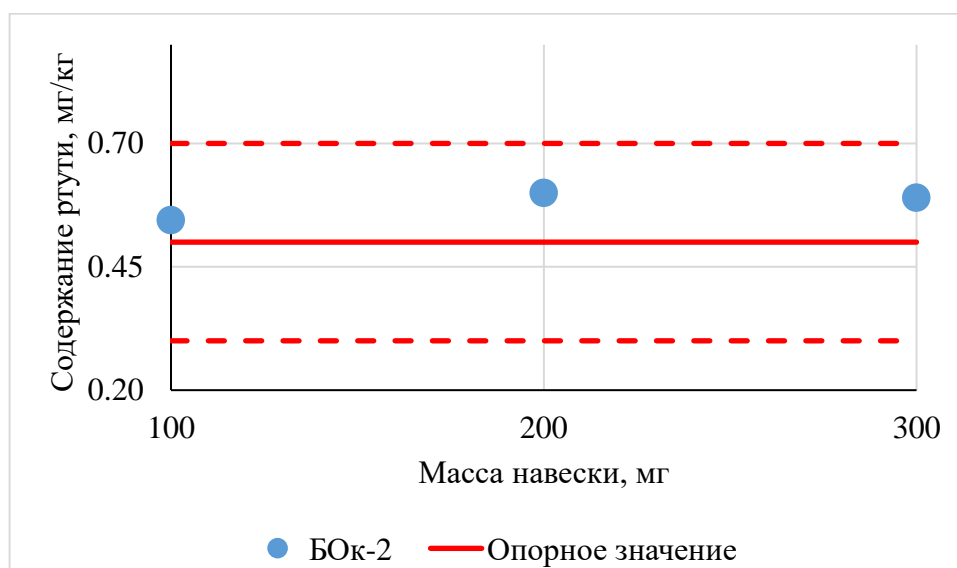


Рисунок 3.1.4 – Найденные содержания ртути в контрольном образце БОк-2 относительно опорного значения

Практическая значимость. Проведённые исследования позволили сократить время анализа, улучшить точность результатов определения ртути в гидробионтах, и, как следствие, более надёжно оценивать степень загрязнения водоёмов и донных отложений этим высокотоксичным химическим элементом.

### 3.2 Атомно-абсорбционный анализ твёрдого остатка снега

Изучение степени загрязнения окружающей среды в районах, где расположены промышленные предприятия и близлежащих к ним территорий, включают в себя мониторинг за содержанием токсичных и потенциально токсичных элементов в разнообразных объектах (воздух, вода, почва, осадки, биота растительного и животного происхождения). Для этого привлекают различные методы анализа вещества. Хотя атомно-абсорбционная спектрометрия является моноэлементным методом, имеет другой принцип анализа и более затратна в сравнении с РФА ПВО, она может быть полезна при оценке правильности рентгеновских методик (см. раздел 1.1.2).

При анализе твёрдого остатка снега существует ряд принципиальных проблем: (1) небольшая масса изучаемого материала, не более 1 г; (2) отсутствие стандартных образцов соответствующего состава; (3) сложность химической пробоподготовки труднорастворимых минералов, присутствующих в снежном покрове урбанизированных территорий.

Полное растворение твёрдого остатка снега (масса 0.5 г) достигнуто смесью кислот (HF, HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> квалификации ос.ч. и х.ч.) при нагревании. Для подготовки анализируемых растворов использовали деионизованную воду и HCl х.ч. (Реагент, Россия).

Измерения проводили из 5 % об HCl растворов проб. При определении Sr анализируемые растворы буферировали раствором 5 % LaCl<sub>3</sub> (50 мг/см<sup>3</sup>), а при определении Pb применяли модификатор PdCl<sub>3</sub>. Растворы для определения Mg, Al, Ca, Mn и Fe получены сплавлением образцов (0.1 г) со смесью соды и буры. Измерения проведены на спектрометрах:

1. AAnalyst-200 (Perkin Elmer, USA) с атомизацией в пламенах воздушно-ацетиленовом и закись азота-ацетилен – регистрация абсорбционных линий Cu, Zn, Mn, Sr, Ni и V;
2. AAnalyst-800 (Perkin Elmer, USA) с электротермической атомизацией – регистрация абсорбционных линий Pb и Cr;
3. M403 (Perkin-Elmer, USA) – регистрация абсорбционных линий Mg, Al, Ca, Mn и Fe.

Источником резонансного излучения аналитов во всех случаях служили лампы с полым катодом (Perkin Elmer, USA). Измерения абсорбции проводили на аналитических длинах волн аналитов (нм): Mg – 285.2, Al – 309.3, Ca – 422.7, Mn – 279.4, Fe – 248.3, Cu – 324.75, Pb – 283.3, Mn – 279.5, Ni – 232.0, Zn – 213.8, Cr – 357.9, Sr – 460.7, V – 318.5. Для учета неселективного поглощения применялись дейтериевая коррекция и эффект Зеемана. Пределы обнаружения аналитов методом ААС составили: (г/т) Cu – 5.0, Pb – 2.0, Mn – 5.0, Ni – 10.0, Zn – 1.0, Cr – 0.5, Sr – 50.0, V – 50.0; (% мас.) Mg – 0.02, Al – 0.05, Ca – 0.05, Mn – 0.004 и Fe – 0.03. Массовые доли аналитов рассчитаны по градуировочным зависимостям (метод ограничивающих стандартов), полученным с помощью государственных стандартных образцов СГХМ-2, СГХ-5, БИЛ-1, СДПС-1, СГД-2А, СТ-2А. Процедуры градуирования проконтролированы по результатам СО разнообразного состава.

Таблица 3.2.1 – Результаты определения массовых долей аналитов в пробах ТОС методом ААС

Проба	Массовая доля, %				Массовая доля, мг/кг										
	Al	Mg	Ca	Fe	P	Mn	Cu	Zn	Sr	Co	Ni	Cr	Cd	V	Pb
1	15.08	0.88	3.69	5.53	611	770	310	222	413	79	144	187	0.18	430	87
2	18.79	1.2	1.92	3.08	786	540	65	134	222	18.1	110	75	0.4	140	33
3	37.21	0.16	0.65	0.81	873	230	65	197	42	12.1	150	23	0.61	140	58
4	34.4	0.28	0.86	1.12	393	310	100	190	48	13.1	134	34	1.2	150	60
5	21.91	0.6	1.52	3.99	742	460	190	198	107	17	155	100	1	180	85
6	15.88	0.89	3.76	5.18	698	700	300	172	413	67	132	187	0.85	440	71
7	15.93	0.48	0.94	4.34	698	620	130	213	105	15	74	120	0.83	80	67
8	19.26	0.95	1.68	3.36	655	460	84	218	84	15.8	90	88	0.91	130	72
9	37.05	0.16	0.65	0.87	262	230	63	217	42	10.8	128	17.7	1.1	150	46
10	26.73	0.31	1.09	2.1	393	390	107	188	93	21	167	43	1.3	160	63
11	31.23	0.36	1.24	1.33	349	310	88	175	55	16	133	40	1	160	51
12	38.69	0.07	0.36	0.39	349	230	38	170	22	5	139	11	1	110	42

Получена удовлетворительная сопоставимость результатов контрольной методик и разрабатываемой (рисунок 1.1.5 и таблица 3.2.1). Содержания некоторых элементов (ванадий, свинец, марганец, цинк), найденные методом ААС, имели вариации шире, чем результаты, полученные с помощью РФА ПВО.

## **БЛОК 4 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

### **4.1 Разработка методики атомно-эмиссионного определения 30 макро- и микроэлементов в твердом остатке снега по способу испарения вещества из канала графитового электрода**

С деятельностью предприятий теплоэнергетики, металлургии, химической и нефтехимической промышленности, стройиндустрии и других производств связано поступление в атмосферу аэрозолей, загрязняющих природные среды (воздух, почвы, воду и донные отложения) близлежащих территорий.

В регионах, где устойчивый снеговой покров сохраняется в течение зимних месяцев, для оценки интенсивности техногенной аэрозольной нагрузки экологический мониторинг проводят с использованием отбора проб снега – снегогеохимическая съёмка.

Снегогеохимическую съёмку выполняют в конце зимнего периода устойчивого снежного покрова перед началом подтаивания, до грануляции снега. Геохимические пробы снега весом 5-7 кг отбирают в полиэтиленовые пакеты из лунок 50 × 50 см (зависит от глубины снега) на всю мощность снежного покрова 0.4-0.6 м, за исключением слоя над почвой 5-10 см, во избежание загрязнения проб литогенной составляющей. Для отделения твёрдого остатка снега (ТОС) – нерастворимых в снеговой воде фаз атмосферных аэрозолей – пробы снега после таяния в лабораторных условиях фильтруют через фильтр «синяя» лента, затем высушивают при комнатной температуре и взвешивают. Масса отфильтрованного ТОС проб обычно составляет от нескольких миллиграммов (на площадях с минимальной техногенной нагрузкой) до 1-2 г (для сильно загрязнённых территорий). Изучение элементного состава твёрдого остатка снега – один из этапов оценки экологического состояния природно-техногенных территорий, необходимый для разработки рекомендаций по снижению негативного влияния промышленных предприятий на состояние окружающей среды.

Объектом исследования были пробы ТОС, состав которых зависит от того, какие предприятия расположены на территории исследуемого региона. Аэрозоли теплоэнергетических станций – зола от сжигания в котлах угля или мазута – представлены частицами несгоревших углеродистых соединений, минеральных фаз природного и техногенного происхождения. Выбросы предприятий алюминиевой и кремниевой промышленности содержат тонкодисперсные частицы (более 60-80 % от общей массы ТОС) техногенных оксидов алюминия и кремния, криолит и т.д. К накоплению в снеговом покрове природных минеральных частиц из горных пород и почв приводит ветровая эрозия.

За счет аэрозольного переноса в снеге могут присутствовать мелкие частицы сухих растений (соломы, семян, коры деревьев и т.д.). Вариации количества вещества разного генезиса значительно варьирует в пробах ТОС.

Поэтому цель исследования заключалась в разработке методики определения более 30 макро- и микроэлементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом (АЭС-ДР) устойчивой к вариациям химического и минерального состава ТОС. Методика должна была учитывать такие особенности проб ТОС как небольшая масса (5-50 мг), присутствие большого количества органических соединений, а также углерода (уголь, сажа) и плохо растворимых в минеральных кислотах веществ (шпинели, криолит, бокситы, муллит и др.).

В дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии для одновременного определения макро- и микроэлементов в пробах разнообразного состава обычно используют способ полного испарения вещества из канала графитового электрода в плазму вертикальной дуги. Этот способ минимизирует матричные влияния на величину аналитических сигналов [69-71]. Спектральный комплекс (рисунок 4.1.1) для анализа ТОС этим способом включал дифракционный спектрограф ДФС-458С (КОМЗ, Россия), многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) с 10 фотодиодными линейками, электродуговой генератор «Везувий-2» (ВМК-Оптоэлектроника, Россия); штатив для вертикальной дуги ПС-164 (ЛОМО, СССР). Перед входной щелью спектрографа установлена трёхлинзовая система, обеспечивающая равномерное освещение входной щели. Регистрируемый спектральный диапазон 196-370 нм. Обратная линейная дисперсия составляет 0.54 нм/мм. Синхронизация управления работы комплекса выполнялась в программе «Атом» (ВМК-Оптоэлектроника, Россия).



Рисунок 4.1.1 – Спектральный комплекс для АЭС методики анализа ТОС

Для анализа использовали графитовые электроды и графитовый порошок марки ОСЧ-8-4. Размеры нижнего электрода (анод): диаметр основания – 6 мм, высота – 35 мм;

глубина канала – 4 мм, диаметр внешний – 5.5 мм, диаметр внутренний – 3.5 мм, толщина стенки – 1 мм. Верхний электрод диаметром 6 мм заточен на плоскость. Для снижения содержания в электродах примесей и улучшения пределов обнаружения определяемых элементов (например, Mg, Fe и Cu) проводили предварительно обжиг электродов перед их заполнением градуировочными и исследуемыми образцами ТОС. Режим обжига: сила тока – 10 А, экспозиция – 10 секунд. Взвешивание образцов и проб, графитового порошка и их смесей выполняли на аналитических весах ЛВ-210А (Сартогосм, Россия).

Для градуировки методики и контроля точности результатов анализа применяют сертифицированные стандартные образцы (СО) российского и зарубежного производства, такие как зола энергетических углей и выделенные из них фракции микросфер, горные породы, почвы и рыхлые отложения, комплекты микропримесей на графитовом коллекторе, чистые соединения алюминия и кремния, а также их смеси.

В твёрдом остатке снега доля частиц, содержащих несгоревшую часть углей и другие органические соединения, зависит от типа топлива (уголь, мазут и т.д.), особенностей котлов ТЭС и способов очистки золошлаковых выбросов, присутствия соединений из почвы [72]. Для снижения негативного влияния вариаций матрицы проб ТОС применяют разбавление проб и градуировочных стандартов графитовым порошком *осч.* в соотношении 1:1. Избыточное разбавление графитовым порошком способствует ускорению процесса испарения вещества и образованию плазмы с температурой максимальной для угольной дуги, горящей на воздухе [69]. Смеси градуировочных образцов и графитового порошка взвешивали по две навески (масса  $10 \pm 1$  мг) и помещали в предварительно обожженные графитовые электроды. Пробы занимали не более 80 % объема канале электрода, обеспечивая струйность испарения, легколетучих элементов (As, Sb, Cd, Pb, Zn, Li и др.) [69]. При экспериментальном изучении скорости поступления определяемых элементов в плазму непрерывно горящей дуги постоянного тока установлено время полного испарения смесей проб ТОС с графитовым порошком 120 секунд. Сила тока менялась ступенчато: 12, 15 и 15 А. Длительность каждой ступени 40 с. Применение токо-временной развертки спектра улучшает разрешающую способность спектрометра и отношение сигнал/шум измерений интенсивности спектральных линий аналитов. Условия записи и обработки интенсивностей спектральных линий в ПО «Атом» реализованы в рамках требований современных технологий АЭС (таблица 4.1.1). Были найдены наилучшие способы расчета аналитических параметров спектральных линий аналитов (поиск положения аналитических сигналов, вычисление их аналитических параметров для учета интенсивности фона и спектральных наложений), а также типы градуировочных зависимостей (ГЗ) и диапазоны определяемых содержаний.



Таблица 4.1.1 – Методика определения 30 элементов по способу полного испарения проб ТОС из канала графитового электрода. Условия обработки некоторых спектральных линий в ПО «Атом»

Аналитическая линия, нм	Аналитический параметр (АП)				Градуировочные зависимости (ГЗ)					
	Поиск		Вычисление		степень	CO <sub>мин</sub> , %	CO <sub>макс</sub> , %	СКО градуировки	F- критерий	
	минимальный фон в интервале +/- число диодов	центр линии (число диодов)	фон	интенсивность (число диодов)					эксп.	табл.
Si I 243.5155	МЗП (10)	2	ПМП	интеграл (2)	1	0.033	5.8	0.042	0.75	5.59
Si I 243.8767	ТП (10)	2	ПМП	интеграл (2)	1	0.03	46.4	0.054	2.01	2.01
Si I 257.7151	МЗП (7)	2	ПМП	интеграл (1)	1	1.17	46.4	0.066	0.34	2.19
Al I 265.2476	ТП (20)	2	слева	интеграл (1)	1	0.0032	6.7	0.107	1.32	3.30
Al I 220.4660	МИФ (30)	2	ПМП	гаусс	2	0.23	14.33	0.068	0.56	3.04
Al I 305.0073	ТП (20)	2	ПМП	интеграл (2)	1	0.23	18.4	0.075	0.30	2.24
Al I 220.4668	ТП (40)	2	слева	интеграл (5)	1	0.8	18.4	0.066	1.33	2.06
Al 237.8394	ТП (20)	2	ПМП	интеграл (5)	1	0.8	35.0	0.073	0.36	2.18
Al I 225.8003	ТП (20)	2	слева	интеграл (1)	2	0.8	35.0	0.065	1.53	1.97
Al I 305.9924	МИФ (10)	2	ПМП	гаусс	2	0.23	52.9	0.074	0.59	2.60
Mg II 279.0774	МЗП (20)	2	ПМП	интеграл (1)	1	0.042	7.75	0.096	1.21	2.30
Mg I 291.5453	ТП (10)	2	слева	интеграл (1)	1	0.03	7.75	0.135	0.57	2.00
Ca II 315.8869	МЗП (15)	2	справа	интеграл (1)	1	0.01	1.98	0.116	0.75	2.85
Ca I 299.7315	МЗП (25)	2	ПМП	интеграл (2)	1	0.1	27.5	0.106	1.46	1.92
Ca I 272.1644	МЗП (15)	2	справа	интеграл (1)	2	0.16	27.5	0.128	0.77	1.94
Fe I 302.4033	ТП (20)	2	ПМП	интеграл (1)	1	0.0032	4.39	0.096	1.70	2.03
Fe II 254.3432	ТП (20)	2	ПМП	интеграл (2)	1	0.35	10.23	0.075	0.96	1.93
Fe I 290.191	МЗП (20)	2	ПМП	интеграл (2)	1	0.35	10.23	0.078	1.12	1.94
Be I 234.861	ТП (10)	2	справа	интеграл (1)	1	4E-05	0.0027	0.059	0.98	2.07
Be II 313.042	МЗП (20)	2	ПМП	интеграл (1)	1	4E-05	0.016	0.058	2.18	2.18

Примечания: МЗП – минимум фона в зоне поиска; ТП – минимум фона в ближайших точках перегиба; МИФ – минимум интенсивности фона на интервале (заданном числе диодов); ПМП – фон под максимумом пика

Для расчета содержаний легколетучих элементов использовали спектры первой экспозиции, содержания остальных аналитов установлены по интегральным спектрам за 120 с. Применение группы аналитических линий каждого элемента позволило расширить диапазоны определения содержаний аналитов, учесть влияние спектральных и матричных помех (таблица 4.1.1, рисунок 4.1.2).

Для оценки качества построения градуировок и контроля правильности результатов анализа использовали *t*-критерий Стьюдента и тест-recovery (*R*).

Выбранные операционные условия обеспечили возможность одновременного количественного определения по единому градуировочному графику (ГГ) большого числа элементов, входящих в твердые частицы ТОС разного состава и генезиса (рисунки 4.1.2 и 4.1.3). Обучающие выборки, по которым строят ГГ для каждой линии каждого определяемого элемента, включают горные породы силикатного (СГ-3, ССЛ-1, СГД-2, СКД-1) и карбонатного (СИ-1÷3) состава, илы (БИЛ-1,-2; серия СГХ), почвы (серия СГХМ), растения (ЛБ-1, Тр-1, ЭК-1), зола углей (ЗУК-1, ЗУА-1), комплекты стандартных образцов на графитовом коллекторе (СОГ-21, СОГ-37), другие геосреды и их смеси.

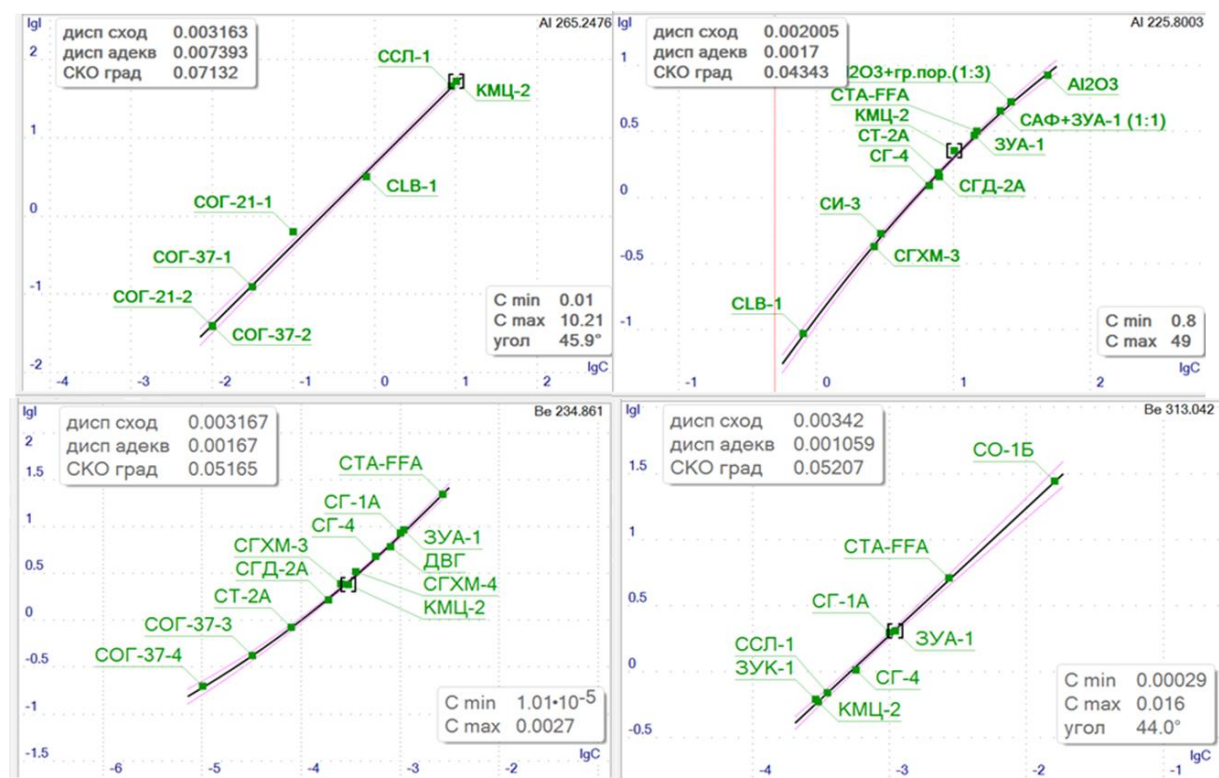


Рисунок 4.1.2 – Типичные градуировочные графики для определения Al и Be в ТОС:  
а – алюминий; б – бериллий

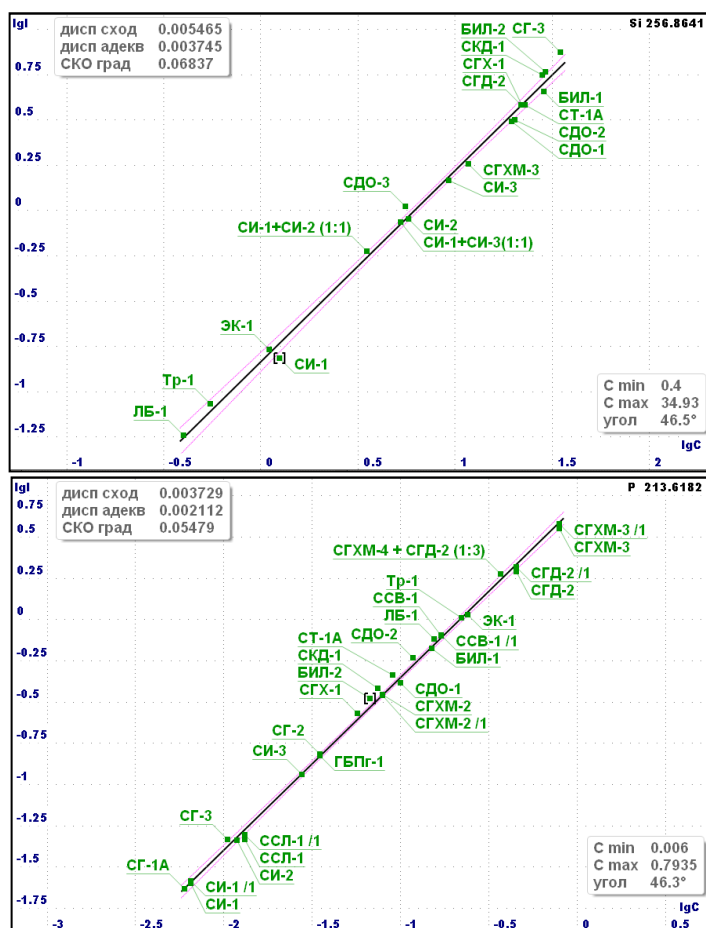


Рисунок 4.1.3 – Градуировочные графики, используемые для определения макро- и микроэлементов в частицах ТОС: а – кремний; б – фосфор

Плазма вертикального дугового разряда имеет небольшой объём и ограниченную мощность [69]. Поэтому уменьшение аналитической навески и использование графита в качестве буфера, не всегда могут компенсировать присутствие в пробе соединений, в состав которых входят в большом количестве элементы с высоким потенциалом ионизации. Например, криолит  $AlF_3$  или бокситы с высокими содержаниями Al и кислорода. Для контроля полноты учёта матричных эффектов при градуировании использовали универсальный способ стандартных добавок (таблицы 4.1.2 и 4.1.3). Добавками являлись сертифицированные стандартные образцы (САФ-1, ЗУА-1, Кв-1), оксид алюминия ( $Al_2O_3$  осч.) и их смеси. Для оценки качества результата анализа ( $C_{найден}$ ) использован тест-*recovery* ( $R$ ) для каждого аналита.

Результат прямого определения Al в стандартном образце криолита с содержанием фтора более 60 % оказывается существенно заниженным ( $R_{Al} = 0.67$ ), тогда как при низком содержании фтора в образце ЗУА-1 значение теста  $R_{Al}$  составляет 0.99. При разбавлении образца криолита золой бурого угля (ЗУА-1) или кварцитом (Кв-1) в соотношении 1:1 и снижении содержания фтора в два раза результат определения Al в смесях демонстрирует удовлетворительные величины  $R$ .

Анализ технологической пробы боксита, используемого при электролизном производстве алюминия, и её смесей со стандартными образцами золы углей и кварцита свидетельствует о правильности полученных содержаний алюминия, рассчитанных по тем же ГЗ. Выполненный модельный эксперимент показал, что удовлетворительная правильность результатов прямого определения алюминия в пробах ТОС способом добавок по рекомендованным ГЗ (таблица 4.1.2, рисунок 4.1.3) возможна при условии, когда содержание фтора в пробах не превышает 30 %. В противном случае необходимо перед анализом разбавлять пробы хотя бы в два раза. При этом условия получения, регистрации и обработки эмиссионных спектров менять не нужно.

Таблица 4.1.2 – Способ стандартных добавок. Определение алюминия в присутствии высоких содержаний фтора в криолите, смесях криолита с золой углей и кварцитом

Образец / смесь	Содержание, %				
	Al			Si	F
	аттестовано	найдено	$R_{Al}$	аттестовано	
ГСО 6584-93 САФ-1 криолит $AlF_3$	$29.76 \pm 0.26$	$19.8 \pm 2.6$	0.67	$0.0033 \pm 0.003$	$62.2 \pm 0.4$
ГСО 7177-95 ЗУА-1 зола бурого угля	$14.33 \pm 0.89$	$14.2 \pm 0.9$	0.99	$27.41 \pm 0.12$	0.011
СОП ИГХ Кв-1 кварцит	0.02			$46.4 \pm 0.1$	<0.003
Смесь САФ-1+ ЗУА-1 (1:1)		$29.5 \pm 1.3$	0.95		31.1 (расчет)
Смесь САФ-1+ Кв-1 (1:1)		$28.5 \pm 2.7$	0.92		31.1 (расчет)

Таблица 4.1.3 – Способ стандартных добавок. Определение алюминия в присутствии малых содержаний фтора в реактиве, боксите и смесях боксита с золой углей и кварцитом

Образец / смесь	Содержание, %				
	Al			F	Si
	расчетное	найдено	$R_{Al}$	найдено	
Реактив $Al_2O_3$ осч	52.94	$52.4 \pm 2.8$	0.99		
Технологическая проба (концентрат боксита)		52.3	0.99	$0.031 \pm 0.005$	$0.09 \pm 0.02$
Смесь Тех.проба + ЗУА-1 (1:1)		50.9	0.96		
Смесь Тех.проба + Кв-1 (1:1)		51.5	0.97		

Предварительный контроль содержания фтора в пробах ТОС выполняли по методике количественного определения фтора по кантам молекулярной красной полосы  $CaF^+$  в природных и техногенных пробах разного состава и генезиса [73].

Деление сигнала на три экспозиции улучшает отношение сигнал/шум для спектральных линий легколетучих элементов при регистрации спектров проб ТОС по способу полного испарения из канала электрода. Однако методики АЭС при введении вещества в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки с разными вариантами регистрации и обработки спектров характеризуются более низкими границами определения микроэлементов (таблица 4.1.4). Применение многомерных градуировок при обработке

спектральной информации в ПО «АРДЭС» в методике [74] за счет более полного учета матричных и спектральных помех обеспечивает повышение правильности результатов определения потенциально токсичных элементов, таких как: As, Bi, Cd, Mo, Sb и др. (рисунок 4.1.4) [75, 76]. В пробах ТОС эти элементы сконцентрированы, поэтому снижение аналитической навески в 2-5 раз (за счет разбавления нейтральной средой кварцитом Кв-1 или веществом стандартных образцов других геосред) не ухудшает точность результатов определения легколетучих и средней летучести элементов.

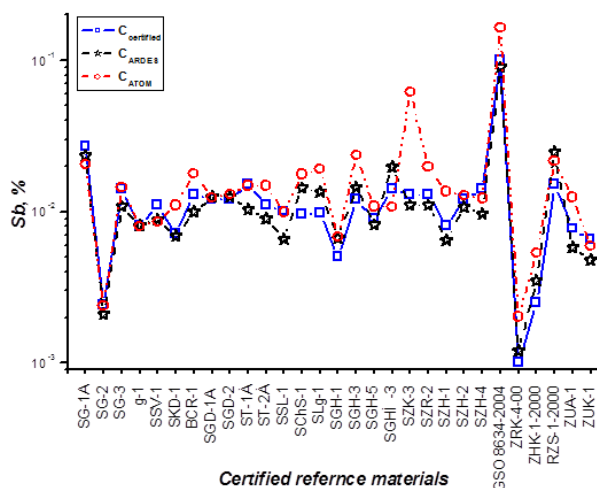


Рисунок 4.1.4 – Результаты определения Sb в стандартных образцах разного состава и генезиса с использованием одно- и многомерной градуировок в программах «Атом» и «АРДЭС»

Снижение пределов определения As, Bi, Cd, Mo, Sb, Au возможно при выполнении анализа ТОС с использованием спектрометра «Гранд-Поток» с высоким спектральным и временным разрешением в сцинтиляционном режиме (таблица 4.1.4) [77].

Таблица 4.1.4 – Нижние границы определяемых содержаний элементов (10-4 %) для методик, использующих введение порошков в плазму по способу "вдувание-просыпка" при интегральной и сцинтиляционной (САЭС) регистрации спектров

Элемент	Методика	
	Определение 22 микроэлементов [74]	САЭС [77]
Au	0.7	0.006
Ag	0.02	0.004
As	1	1
Bi	0.3	0.04
Cd	0.5	0.025
Co	0.5	–
Ge	0.2	–
Mo	0.5	–
Sb	0.5	0.8
Sn	2	1
Tl	0.3	–
W	0.5	0.2
Категория точности [44]	III	IV-V

Однако типичные градуировочные графики указывают на некоторое ухудшение точности результатов анализа за счет увеличения значений дисперсии адекватности

градуировок (рисунок 4.1.5), уменьшения массы аналитической навески и, как следствие, увеличение доверительных интервалов найденных значений массовых долей аналитов.

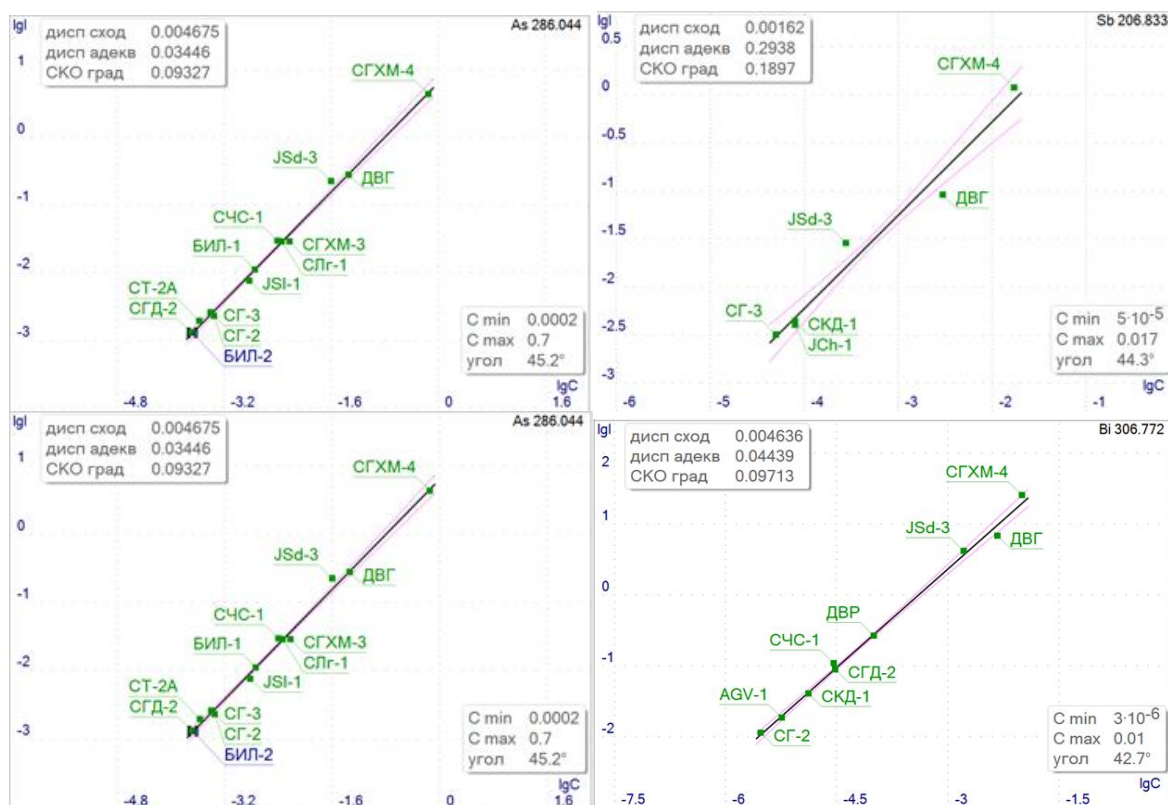


Рисунок 4.1.5 – Типичные градуировочные графики для определения микропримесей по методике САЭС

Таблица 4.1.5 – Заявленные ( $A \pm \Delta A$ ;  $A$ ) и найденные ( $C$ ) содержания макро- и микроэлементов в сертифицированных стандартных образцах золы углей (ЗУА, ЗУК-1, СТФ-FFA) и угле CLB-1 производства РФ, Польши и США

Аналит	Ед. изм.	Диапазон определяемых содержаний	Стандартный образец			
			ЗУА-1	ЗУК-1	СТФ-FFA	CLB-1
			Зола углей			Уголь
Al	%	$1 \cdot 10^{-6} - 52$	$14.33 \pm 0.17$	$3.59 \pm 0.07$	$14.78 \pm 0.39$	$0.800 \pm 0.020$
			15.07	3.47	15.6	0.796
Si	%	$1 \cdot 10^{-5} - 46$	$27.41 \pm 0.12$	$16.72 \pm 0.14$	$22.48 \pm 0.92$	$1.17 \pm 0.10$
			28.8	14.6	22.1	1.28
Ca	%	0.03 – 27	$3.49 \pm 0.14$	$14.93 \pm 0.15$	2.29	$0.160 \pm 0.007$
			3.13	13.3	2.27	0.170
Cr	ppm	5 – 1000	$98 \pm 8$	$45 \pm 5$	$156 \pm 8$	$9.7 \pm 1.2$
			109	38	168	10.5
Be	ppm	0.1 – 160	$11 \pm 2$	$2.9 \pm 0.5$	27	нет данных
			11.5	2.87	28.7	2.71
Sc	ppm	1 – 100	$27 \pm 5$	$11 \pm 1$	$24.2 \pm 1.1$	$2.0 \pm 0.1$
			24.1	10.4	26.2	2.1
Cu	ppm	3 – 1000	$176 \pm 18$	$45 \pm 7$	$158 \pm 9$	10
			168	41.4	173	11

Примечания: В зависимости от содержания аналита и матричного состава образцов оско единичного определения составляет  $s_r = 2 \div 30$  % отн., а тест-реcovery разных аналитов варьирует  $R = 83 \div 110$  %

Контроль точности результатов АЭС методики определения в ТОС макро- и микроэлементов проводили при анализе зашифрованных стандартных образцов (таблица 4.1.5) и проб ТОС, использовании способа разбавления нейтральной средой и способа многоэлементных добавок вещества стандартных образцов природных и техногенных сред или образцов из комплектов микропримесей на графитовом коллекторе.

Таблица 4.1.6 – Данные оперативного статистического лабораторного контроля результатов анализа проб ТОС, полученных по методикам АЭС-ДР ( $n=2$ )

Аналит	Ед. изм.	Внутренний лабораторный контроль								Контроль по ГСО					
		Проба 1		Проба 4		Проба 12		Проба 11		ЗУА-1 (ГСО 7177-95)		R	ЗУК-1 (ГСО 7125-94)		R
		сред.	$s_r$	сред.	$s_r$	сред.	$s_r$	сред.	$s_r$	атт.	найд.		атт.	найд.	
F	%	1.35	15	1.95	2.1	2.48	2.2	0.038	2.1	0.011	0.010	0.91	0.023	0.025	1.09
Al		12.65	9.5	23.35	3.9	32.9	2.1	8.08	9.7	14.33	15	1.05	3.6	3.1	0.86
Si		9.95	6.4	5.75	1.2	4.2	14	30.8	2.9	27.41	27.95	1.02	16.7	15.2	0.91
Ca		0.95	7.4	0.322	1.0	0.43	6.6	3.2	13	3.49	3.1	0.89	14.9	13	0.87
Mg		0.48	4.4	0.15	19	0.21	14	1.0	18	0.89	0.95	1.07	4.02	3.6	0.90
Fe		5.00	2.8	0.95	7.4	0.85	8.3	3.2	3	3.83	4.3	1.12	4.4	4	0.91
Ti		0.155	14	0.048	8.8	0.049	14	0.23	5	0.36	0.355	0.99	0.21	0.18	0.86
Na		0.24	5.9	0.12	12	0.23	3.1	1.8	12	0.10	0.11	1.10	0.163	0.15	0.92
Ba		165	4.3	58	4.9	57	9.9	790	14	280	290	1.04	2250	2110	0.94
Sr	105	6.7	19	7.4	16	14	340	18	403	355	0.88	3300	3060	0.93	
Li	71	21	22	3.3	32	6.7	38	8.4	96	90	0.93	32	29	0.91	
P	415	5.1	255	20	175	20	770	10	279	235	0.84	257	210	0.82	
B	74	1.9	20.5	3.4	20.5	10	37	1	440	405	0.92	97	83	0.86	
Be	5.91	0.2	7.15	1	7.4	17	3.2	3	11	10.1	0.92	2.9	2.8	0.97	
Mn	405	8.7	130	0.5	135	5.2	670	1.9	457	485	1.06	730	640	0.88	
Ni	195	11	195	3.6	205	17	47	6.6	66	71	1.08	49	42	0.86	
Co	23	12	10	12	12	18	14	7.2	25	27	1.06	16	13	0.81	
V	1408	0.5	73	1	102	12	73	1	145	150	1.03	61	57	0.93	
Cr	68	0.2	25	2.9	24	15	99	4.7	99	102	1.03	45	44	0.98	
Cu	235	15	63	6.7	57	9.9	80	2.8	176	165	0.94	45	43	0.96	
Pb	83	17	75	8.5	40	1.8	35	1	35	37	1.04	13	13	1.00	
Zn	83	2.5	103	24	58	24	47	28	77	85	1.10	65	64	0.98	
Nb	8.5	25	3.5	20	3	25	12	7.8	34	37	1.09	8.4	9.3	1.11	
Sc	16.1	0.4	5.1	1.4	4	1.0	12	3.8	27	29.5	1.09	11	9.7	0.88	
Zr	84	8.4	18.5	27	17	17	160	3.4	330	315	0.95	119	117	0.98	
Y	36	6	8.5	8.3	7	1.0	30	4.3	87	81	0.93	29	23	0.79	
Sn	10.5	6.7	21	3.4	27	26	9	5	11	12	1.09	2.7	2.2	0.81	
Ga	58.5	8.5	75.5	12	72	7.9	15	5.7	21	19	0.90	9	8	0.89	
Ag	0.20	28	0.06	24	0.065	11	0.32	2.7	0.15	0.16	1.03	0.16	0.17	1.06	
As	12	24	35	40	43	26	8	4.5	н.д.	2		н.д.	9.7		
Cd	<0.5		<0.5		<0.5		<0.5		н.д.	<0.5		н.д.	<0.5		
Ge	5.8	9.8	2.85	2.5	1.9	7.4	1	3.2	2.7	3.3	1.22	2.3	2.4	1.04	

Примечания: пустые клетки – нельзя рассчитать показатели  $s_r$  и  $R$ ; н/д – нет данных

Типичные данные оперативного лабораторного контроля результатов анализа ТОС, полученные по разработанной методике АЭС-ДР и методике определения фтора, свидетельствуют об удовлетворительном качестве аналитических исследований при

получении первичной геохимической информации (таблица 4.1.6). Список аналитов разработанной методики включает такие элементы как Li, B и Na, которые не могут быть определены, если для перевода проб ТОС в раствор используют сплавление с такими флюсами как метаборат лития или пероксид натрия. Нижние границы определения элементов в твердом остатке снега и точность полученных результатов соответствуют нормам III-IV категории "Классификация методик анализа минерального сырья по точности результатов анализа" [44] и требованиям, предъявляемым к аналитическим работам геоэкологического профиля.

Прямой анализ неизменных порошков ТОС по методике дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии имеет очевидные преимущества. Разработанная методика не требует перевода проб в раствор как методы ААС или МС-ИСП, для которых присутствие углерода и плохо растворимых в минеральных кислотах соединений осложняет полное переведение проб ТОС в растворимое состояние. При предварительном озолении ТОС перед переводением в раствор или прессованием в таблетку неизбежны потери углерода и ряда летучих соединений.

Ограничение разработанной методики дуговой атомной спектроскопии, как и для многих многоэлементных аналитических методов, использующих другие физико-химические принципы, заключается в том, что методы не позволяют в ТОС определять углерод, кислород, азот, серу и хлор. Поэтому правильность полученных этими методами результатов анализа ТОС оценить, используя балансовую модель, когда сумма элементов приравнивается к 100 %, невозможно.

Предложен и использован комплекс приёмов физического моделирования вещества и математического моделирования аналитических сигналов для получения количественных результатов анализа природных и техногенных сред переменного минерального состава из навесок 30-75 мг.

Методика позволяет одновременно определять высокие содержания Si, Al, Ca и Be, As, Pb, Cd и других элементов, отнесённых к токсичным загрязнителям окружающей среды.

Достоверность результатов анализа методом АЭС-ДР подтверждается сравнением по тест-recovery найденных и аттестованных содержаний аналитов в стандартных образцах состава природных и техногенных сред, входящих в состав ТОС, и с использованием способа стандартных добавок.

Практическая значимость. Разработана методика анализа твёрдого остатка снега (нерастворимых в снеговой воде частиц аэрозольного переноса природного и техногенного происхождения) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с вертикальным дуговым разрядом (АЭС-ДР) по способу полного испарения пробы в плазму из канала графитового



электрода. Одновременное определение до 35 макро- и микроэлементов из навесок не менее 5 мг не предусматривает какой-либо химической пробоподготовки. Точность получаемых результатов анализа соответствует III-IV категории "Классификация методик анализа минерального сырья по точности результатов анализа".

#### **4.2 Изучение аналитических возможностей спектральных методов анализа растительных материалов на примере анализа сертифицированных стандартных образцов ЭК-1, Тр-1, ЛБ-1 и ХСС-1 из коллекции ИГХ СО РАН**

Элементный состав растений, произрастающих в диких или контролируемых условиях, является отражением состояния окружающей их среды. В связи с этим анализ растительных материалов необходим при экологическом мониторинге, аналитическом контроле продуктов питания и лекарственного сырья, а также биогеохимических поисках полезных ископаемых [78].

Наиболее часто используемыми для этого аналитическими методами являются многоэлементные и производительные, такие как рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом / индуктивно связанной плазмой / лазером (АЭС-ДР, АЭС-ИСП, ЛАЭС), инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) и др. Однако всем существующим методикам свойственна некая ограниченность, вытекающая из принципов и возможностей самих аналитических методов, а также малой изученности элементного и биохимического составов растений. Отсюда возникают методические проблемы пробоотбора растений, механической и химической пробоподготовки, подбора операционных условий анализа, валидации методик для исследуемых растительных материалов.

Правильность и точность элементного анализа общепринято подтверждать балансowymi моделями, методом добавок, анализом сертифицированных стандартных образцов состава растений и с помощью результатов, полученных референтными аналитическими методами. Любой из подходов к контролю качества результатов трудоёмок и/или финансово затратен.

Использование балансовых моделей затруднительно из-за ограничения круга определяемых элементов одной методикой, поэтому для определения массовых долей более 30 макро- и микроэлементов требуется комбинация аналитических методов/методик. Метод добавок при определении более пяти аналитов в рутинном анализе не рентабелен. Элементные составы растений разных видов значительно отличаются из-за их разных

условий произрастания, а число полно охарактеризованных стандартных образцов растений в России крайне ограничено [79].

Аналитические возможности многоэлементных (РФС, МС-ИСП, АЭС-ДР, АЭС-ИСП, ЛАЭС) и моно-элементных (спектрофотометрии (СФМ), ААС, ИК-спектрометрии) методов сопоставлены и обсуждаются на примере анализа сертифицированных стандартных образцов состава растительных материалов из кластера "Растения" коллекции стандартных образцов ИГХ СО РАН: Элодея канадская ЭК-1 – ГСО 8921-2007, травосмесь луговая Тр-1 – ГСО 8922-2007, лист берёзы ЛБ-1 – ГСО 8923-2007, хвоя сосны сибирской ХСС-1 – ГСО 11961-2022. Их элементный состав представлен 63-68 химическими элементами, причем органические соединения составляют более 95 % мас., а содержания эссенциальных и потенциально токсичных элементов меняются от  $n \times 10^{-5}$  до  $n$  % мас. [80].

Анализ растительных материалов был выполнен с использованием 16 методик в рамках межлабораторного эксперимента, в котором участвовали 18 организаций России, Беларуси и Казахстана. Общее число полученных и обработанных результатов анализа для 69 элементов составило 6837 по следующим методам: ААС – 120; АЭС с разными источниками возбуждения атомов (ИСП, дуга, пламя, лазер) – 1707; МС-ИСП – 3998; РФС – 624; ИНАА – 304; СФМ – 24; Г – 12; ИК-спектрометрии – 12; СНNS-анализ – 36.

Примененные аналитические методики предназначены для анализа растительных материалов, например, как НСАМ-512-МС, НСАМ-155-ХС и др., или верифицированы для этих объектов, как НСАМ-172-ПАЭС, НСАМ-499-АЭС/МС и ПНД Ф16.1:2.2.3.3.11-98 и др. В шести методиках химическая пробоподготовка отсутствовала, т.к. анализ был выполнен из порошка или спрессованных таблеток методами ЛАЭС, АЭС-ДР, РФС, ИНАА. Навеска для прямого определения элементного состава варьировала от 0.006 до 0.5 г. В 10 методиках использовали разные варианты химической подготовки: кислотное разложение в открытых, закрытых и микроволновых системах, растворение после сплавления с метабораом лития. Применяли разные реакционные смеси при разных соотношениях реагентов и режимах нагрева. Навески при использовании химической пробоподготовки варьировали от 0.05 до 1 г.

Результаты определений каждого элемента в каждом СО были объединены в выборки для статистической обработки. Наличие выбросов и совместимость данных, полученных в разных лабораториях разными методами и методиками, проверяли с помощью критериев Манделя, Кохрена и Граббса согласно алгоритмам ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [81]. Сопоставимость результатов, полученных разными методами и методиками, составила для Al, Fe, S, Ba, La, Ce и Nd 100%; K, Mg, Cs, Zn и некоторых РЗЭ – более 90%; P, Mn, Mo, Sc, Co, Ni, Ca, Sr и Cu – более 80%; Na, Be, Si, Sn, Pb, Ag, Zr, V, B, Cd и As 57-

78 %. Таким образом, ни одна из рассмотренных методик не может быть признана референтной для широкого круга аналитов. Показано, что согласованность результатов зависит от содержания элемента и возможностей метода анализ, которые также связаны с величиной навески составом растительной пробы и способом пробоподготовки. При определении содержания церия наименьшую чувствительность к вариациям матричного состава растений продемонстрировала прямая методика нейтронно-активационного анализа (рисунок 4.2.1.), несмотря на то, что остальные результаты были получены методом МС-ИСП, "заточенного" на определение РЗЭ. Наименьший разброс  $h$ -статистики Манделя получен для масс-спектрометрических методик, разработанных под растительные материалы для навесок разных СО 0.1-0.2 г. Уменьшение навески до 0.05 г приводит к значимым погрешностям даже для 5% уровня  $h$ -статистики.

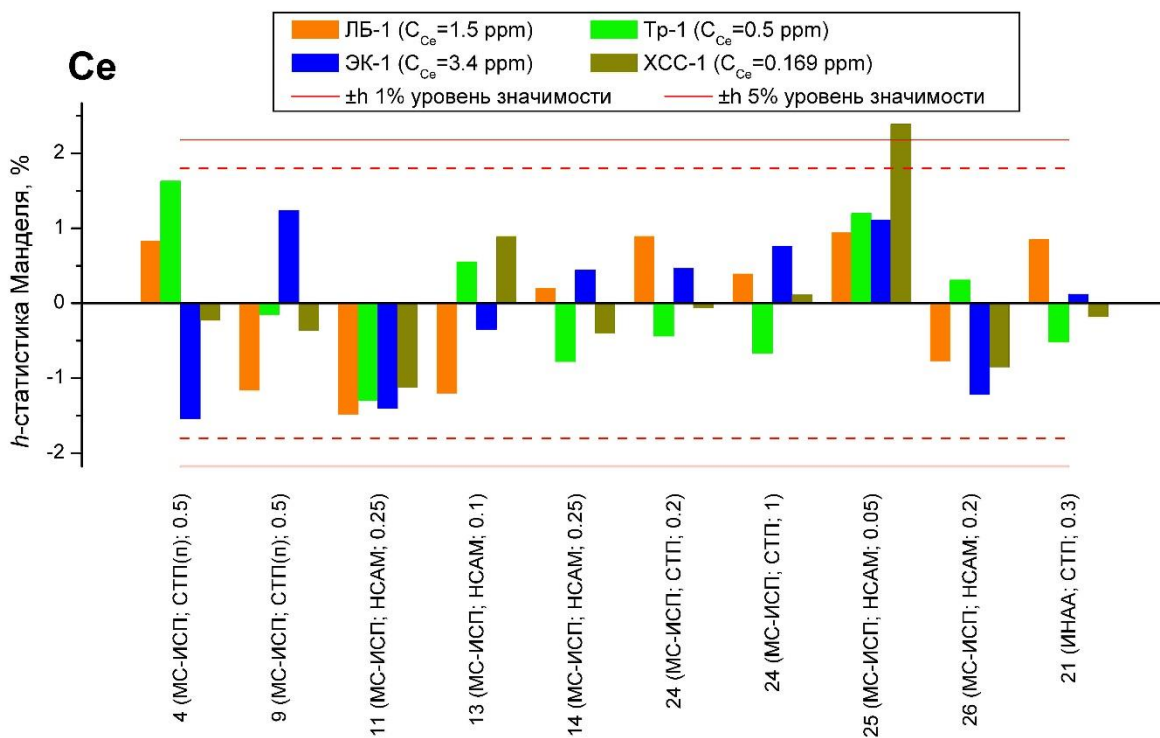


Рисунок 4.2.1 – Оценка межлабораторной совместимости данных определения церия в СО растений, полученных в разных лабораториях с использованием разных методик анализа

Аналитические возможности сопоставленных многоэлементных методов и методик демонстрирует разброс  $h$ -статистики Манделя при оценке межлабораторной совместимости данных определения фосфора, марганца и натрия (рисунки 4.2.2-4.2.4). При определении фосфора и марганца (биофильных элементов) с использованием химической пробоподготовки величина аналитической навески оказывается критической – массы менее 0.1 г увеличивают погрешность / неопределённость аналитических результатов (рисунки 4.2.2, 4.2.3). Кроме этого, составы реакционной смеси и способы получения растворов также влияют на точность определения. Например, в модифицированных методиках

СТП(п) и НСАМ(п) используются реагенты, их объёмы и системы разложения значительно отличающиеся от рекомендаций НСАМ-512-мс (обозначен, как НСАМ на рисунках 4.2.1-4.2.4).

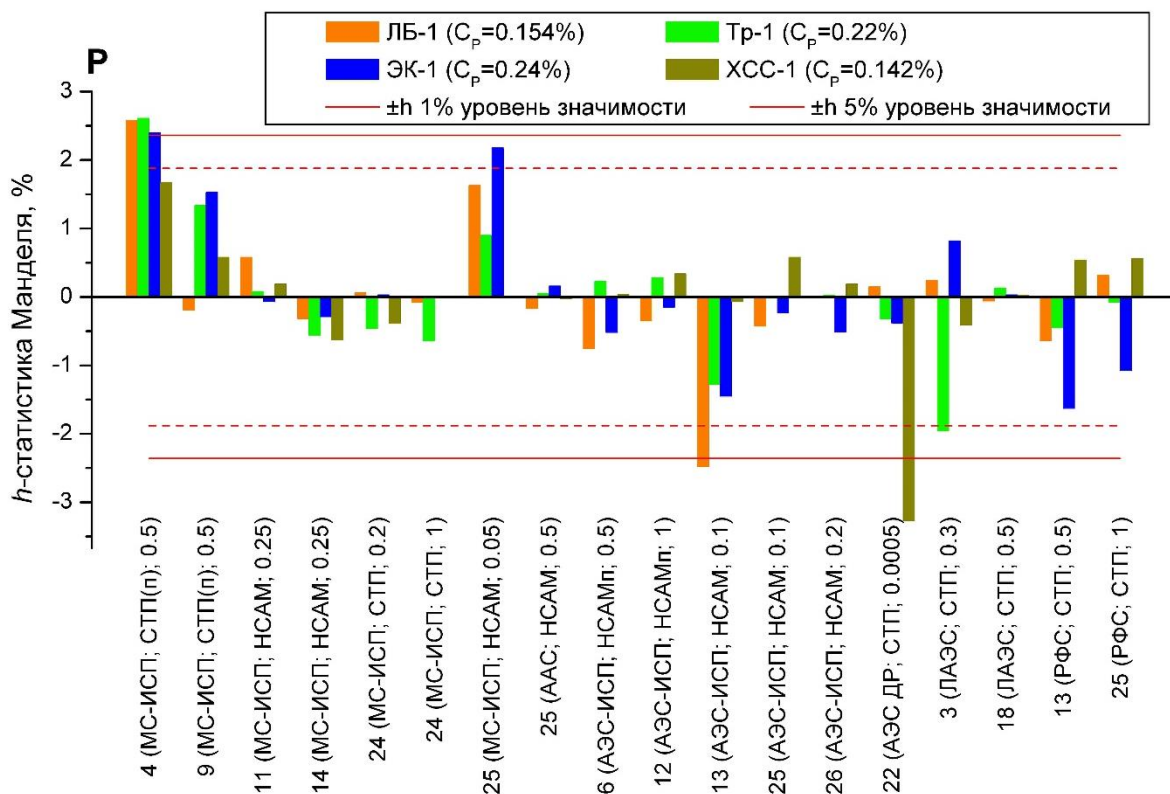


Рисунок 4.2.2 – Оценка межлабораторной совместимости данных определения Р в СО растений, полученных в разных лабораториях с использованием разных методик анализа

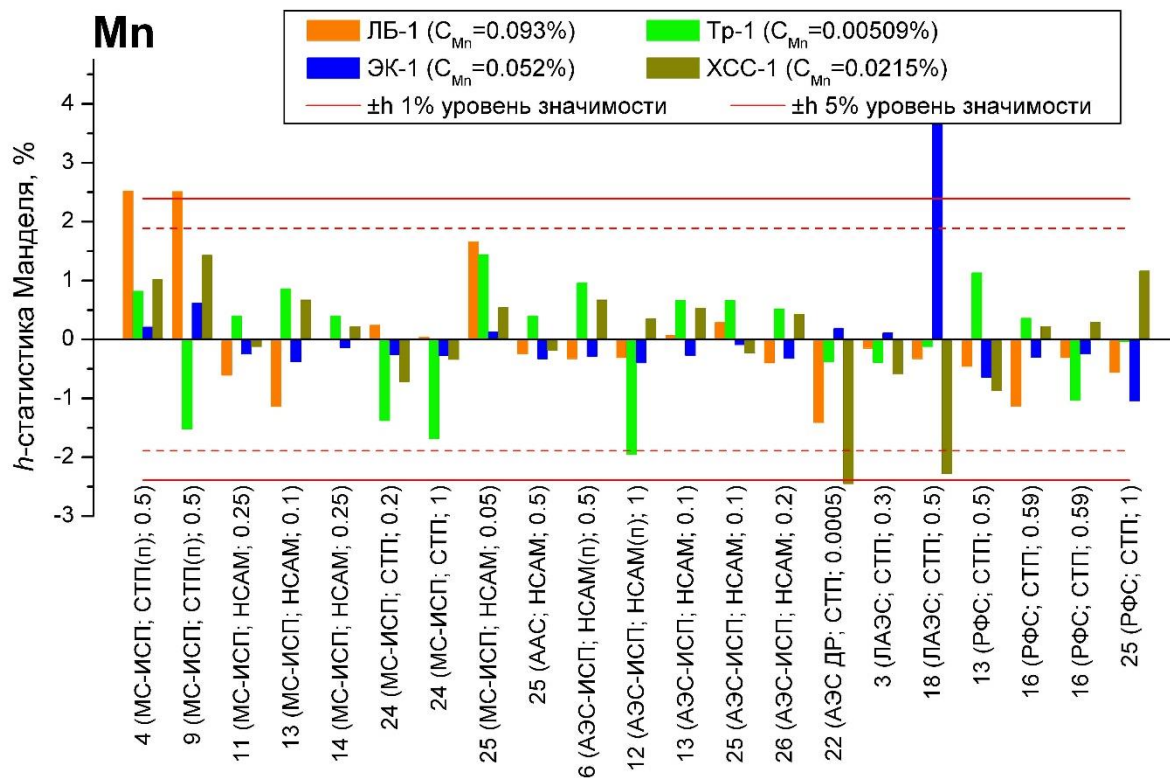


Рисунок 4.2.3 – Оценка межлабораторной совместимости данных определения Mn в СО растений, полученных в разных лабораториях с использованием разных методик анализа

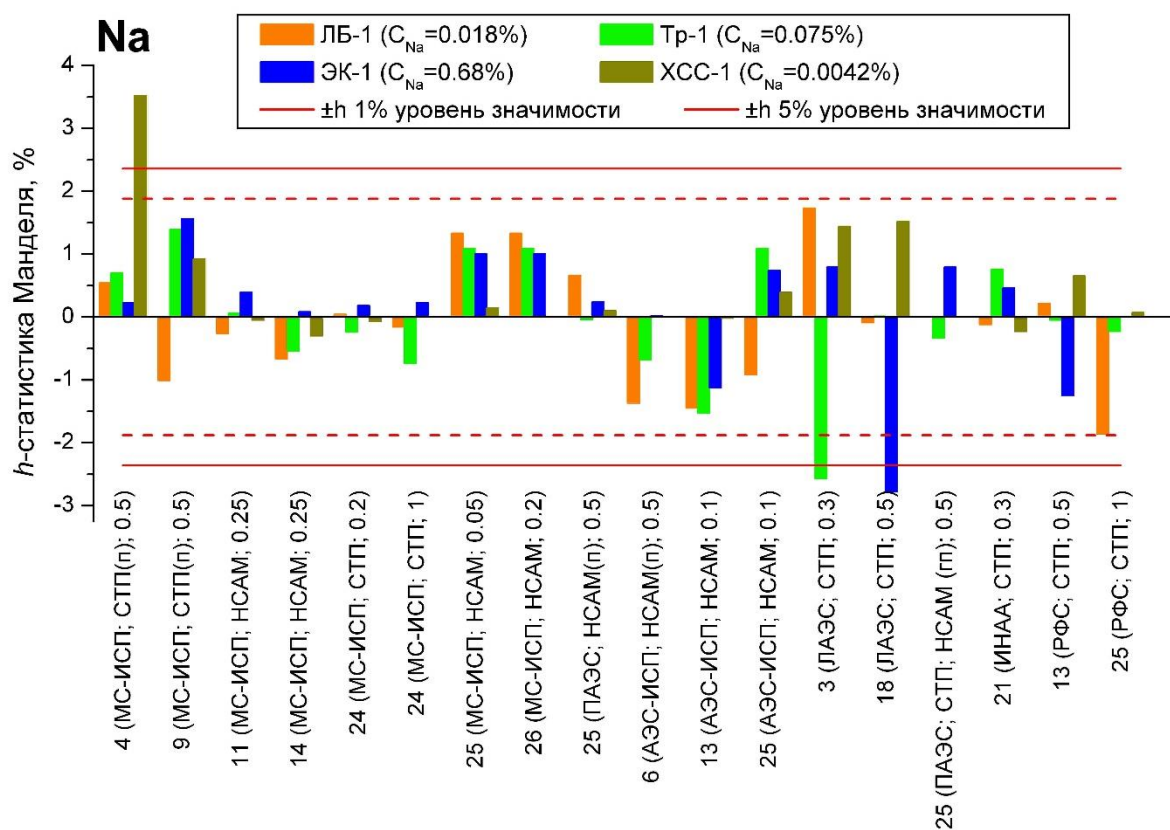


Рисунок 4.2.4 – Оценка межлабораторной совместимости данных определения Na в СО растений, полученных в разных лабораториях с использованием разных методик анализа

В методиках ЛАЭС и РФС отсутствие химической пробоподготовки ухудшает точность результатов прямого определения фосфора, марганца и натрия из-за разных форм вхождения этих элементов в структуру растений. Необходимо отметить, что для прямого определения макро- и микроэлементов в растениях методом ЛАЭС широкие вариации результатов, особенно на низких содержаниях (рисунки 4.2.2-4.2.4), могут быть обусловлены получением аналитических сигналов от испарения вещества массами 3-10 нг, хотя для анализа прессуются таблетки из масс образца 0.3-0.5 г.

Таким образом, по результатам определения 69 элементов в сертифицированных стандартных образцах растительных материалов из коллекции ИГХ СО РАН показано [82]:

- при химической пробоподготовке необходимо учитывать особенности элементного состава растений, оперировать представительной навеской, применять соответствующие реакционные смеси;
- значительное снижение аналитической навески отрицательно влияет на точность и правильность результатов, особенно для аналитов с содержанием близким к пределу определения методики;
- улучшение точности результатов прямого метода ЛАЭС требует увеличения повторных измерений;

- ни одна из рассмотренных многоэлементных аналитических методик не может быть признана референтной для одновременного определения более 40 аналитов.

Практическая значимость. В связи с тем, что в качестве референтного метода (методики) для определения обширного круга элементов в растительных материалах нельзя использовать рассмотренные аттестованные аналитические методы (методики), в том числе МС-ИСП, требуется дальнейшее совершенствования современных многоэлементных инструментальных методов, обеспечивающих снижение пределов обнаружения, расширение списка аналитов и улучшение точности результатов анализа, а также создания новых многоэлементных стандартных образцов состава растений.

**БЛОК 5    МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ**  
**АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ: РАЗВИТИЕ КОЛЛЕКЦИИ**  
**МАТРИЧНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИГХ СО РАН**  
**(КЛАСТЕР "ПОЧВЫ И ЗОЛА")**

**5.1 Изучение стабильности вещества государственных стандартных образцов состава золы уноса угля КАТЭКа ЗУК-2 и выделенных из золы и шлака углей фракций микросфер КММ-1 и ценосфер КМЦ-1, КМЦ-2**

При совместном выполнении в 2006-08 гг. Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 37 сотрудниками Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) и Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск) были разработаны, изготовлены и выпущены единичными партиями четыре стандартных образца:

- ГСО состава концентрата магнитных ценосфер (КМЦ-1) ГСО 9234-2008,
- ГСО состава концентрата магнитных ценосфер (КМЦ-2) ГСО 9235-2008,
- ГСО состава концентрата магнитных микросфер (КММ-1) ГСО 9236-2008,
- ГСО состава золы уноса угля КАТЭКа (ЗУК-2) ГСО 9237-2008.

Стандартные образцы представляют собой золу уноса и концентраты микросфер и ценосфер, извлеченные из золы и шлаков от сжигания разных сортов энергетических углей на тепловых энергетических станциях. СО предназначены для контроля точности результатов измерений массовой доли элементов и компонентов по методикам измерений, применяемым при определении состава золы и шлаков углей, а также выделенных из них фракций. Также СО могут применяться для поверки средств измерений при условии их соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений. Целью применения стандартных образцов является обеспечение единства измерений химического состава веществ в области охраны окружающей среды (сфера обязательного государственного регулирования), в производственных и исследовательских испытательных лабораториях таких отраслей как энергетика, угольная и химическая промышленность, стройиндустрия, геология, научные исследования и др.

Целевое использования СО утверждённых типов регламентируется сроками подтверждения стабильности вещества в течение времени после его изготовления. В соответствии с требованиями Агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) Минпромторга РФ была изучена стабильность вещества 4-х многоэлементных стандартных образцов золы углей в условиях естественного старения за последние 10 лет. Согласно нормативным рекомендациям документа Р.50.2.031-2003 [83] для обоснования продления срока годности экземпляров, указанных СО, был применён способ, предусматривающий установление зависимости погрешности аттестованного значения СО от времени.

Экспериментальные данные, полученные при проведении внутреннего лабораторного контроля в период с 2013 по 2023 гг., были представлены испытательными лабораториями Аналитического отдела ИГХ СО РАН (г. Иркутск), АО "Иркутскэнерго" (г. Иркутск) и НИГП АК "АЛРОСА" ПАО (г. Мирный, Саха-Якутия). Результаты измерений массовых долей элементов в зашифрованных ГСО были получены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с разными источниками возбуждения атомов (пламя, дуговой разряд и индуктивно-связанная плазма). При выполнении анализа испытательные лаборатории использовали средства измерений, поверенные в соответствии с действующими в Российской Федерации поверочными схемами. Методики измерений соответствуют III категории "Классификация методик анализа минерального сырья по точности результатов анализа" [44]. Для контроля точности результатов измерений применяли утвержденного типа стандартные образцы, имеющие установленную согласно ГОСТ ISO Guide 35:2015 [84] метрологическую прослеживаемость, что позволило объединить измерения, полученные с использованием разных методик, в общие выборки для каждого элемента и каждого экземпляра ГСО. Для ряда элементов, массовые доли которых не были измерены при проведении ВОК, оценка срока годности экземпляров ГСО выполнена с учетом природной стабильности характерных минеральных ассоциаций элементов-индикаторов в веществе СО.

Срок действия утверждённых типов государственных стандартных образцов ЗУК-2, КММ-1, КМЦ-1 и КМЦ-2 продлен до 31.01.2036 г. (срок годности каждого экземпляра СО) в соответствии с Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) № 2526 от 28 ноября 2023 г. Внесённые изменения отражены в Федеральном государственном фонде средств измерений "Аршин" в записях: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390948;> <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390949;>



<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390950>;

<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390951>.

Практическая значимость. Продление сроков годности и действия экземпляров утверждённых типов государственных стандартных образцов состава ЗУК-2, КММ-1, КМЦ-1 и КМЦ-2 разрешает их целевое применение в аналитическом контроле, способствуя обеспечению единства измерений в области обязательного государственного регулирования (охрана окружающей среды), и, в целом, национальной безопасности России.

## **5.2 Оценка необходимости и возможности разработки универсальных СО состава почв для аналитического контроля в научных и практических задачах**

Почвы – наиболее сложные по физическому и химическому составам геосреды. В коллекции референтных материалов ИГХ СО РАН они представлены только серией современных рыхлых отложений СГХМ. Поэтому для дальнейшего развития и расширения коллекции были отобраны шесть большеобъёмных проб почв на Свирской природно-техногенной территории (Черемховский р-н, Иркутская обл.). В настоящий период актуальной является разработка научно-обоснованных приемов приготовления, характеристики и сертификации состава новых универсальных СО техногенных почв.

Формально, почвы относятся к твердым оболочкам Земли, хотя включают жидкие и газообразные среды. Содержание органических веществ в почвах колеблется от долей до десятков процентов. Такое разнообразие состава является причиной проблем аналитического контроля в сферах как агрохимии, так и геоэкологии. Тем не менее, надёжное определение химических элементов и форм их присутствия в почвах является основой для классификации почв по плодородию, для изучения процессов деградации и самовосстановления почв. Однако эти вопросы для биофильных элементов обсуждаются лишь эпизодически [85, 86, 87, 88]. Повышение достоверности аналитических данных в национальной системе управления и контроля качеством на основе ГОСТ Р ISO 17025 предусматривает совершенствование аналитических методик при использовании стандартных образцов состава. Однако согласно Российскому законодательству на территории РФ для обеспечения единства измерений химического состава разрешено применение только стандартных образцов почв, изготовленных российскими производителями.

В настоящее время российские СО почв жестко делятся на два списка. В первом представлены образцы, в которых без указания общего химического состава, аттестовано до 14 агрохимических показателей, отвечающих за плодородие почв, например: рН,

массовые доли органического углерода, азота нитратов, обменных форм Ca, Mg и аммония, подвижных форм макроэлементов (фосфора, калия и серы) и некоторых микроэлементов (бора, цинка, меди, марганца), электролитическая ёмкость и т.д. Второй список СО включает почвы разных географических зон (тундровые, лесные, степные, пустынные) и их типы (дерново-подзолистая, чернозем, солончак и др.), в которых аттестованы валовые (общие) содержания от 10 до 70 макро- и микроэлементов, без указания агрохимических показателей, связываемых с оценкой плодородия. В паспортах СО из обоих списков информация о минеральном и гранулометрическом составе обычно отсутствует, т.к., вероятно, не изучалась. Общей характеристикой для всех без исключения СО почв являются только оценки содержания органического углерода ( $C_{org}$ ) и потерь после прокаливания (ППП). СО из первого списка используют исключительно в сфере агрохимии, СО из второго списка – для геоэкологического картирования и оценки уровня загрязнения почв. Однако следует учитывать, что влияние аэрозольного переноса промышленных выбросов распространяется и на земли сельскохозяйственного назначения, а вовлечение новых территорий для культурного земледелия (сады, виноградники, лекарственные растения) требует наблюдений за их плодородием. Применение для перечисленных задач аналитического контроля единых универсальных стандартных образцов почв может снизить затраты на аналитические работы и повысить достоверность химических измерений состава почв.

Для воспроизведения аттестованных метрологических характеристик вещества СО при выполнении любого химического анализа (градуировка и контроль качества результатов) требуется, чтобы составы вещества СО и исследуемых проб почв были аналогичны друг другу. Поэтому при разработке универсальных СО почв можно было бы использовать три подхода. Первый – в существующих СО почв из первого списка дополнительно установить такие метрологические характеристики как макро- и микроэлементный состав, оценить минеральный и гранулометрический составы. Второй – аттестовать в СО из второго списка агрохимические показатели, дать минералогическое и гранулометрическое описание вещества. Третий подход – разработать новые СО, с аттестованными метрологическими характеристиками агрохимических показателей, валовых содержаний макро- и микроэлементов, включая токсичные, а также провести исследование минералогического и гранулометрического составов вещества почв.

Для того, чтобы оценить возможность реализации каждого из подходов с целью создания универсальных СО почв, используя современные аналитические методы, было изучено вещество более 20 стандартных образцов почв (из обоих списков) разных российских производителей (таблица 5.2.1). Прямые методики АЭС-ДР применили для

Таблица 5.2.1. – Гранулометрические составы стандартных образцов почв

Список	Номер по реестру СО	Индекс СО	Тип почвы	C <sub>орг</sub>	Фракции размеров частиц (мкм) и их массовая доля (%)						Максимальный размер частиц (мкм) для фракций (%)		
					<10	10...<20	20...<30	30...<50	50...<75	>75	d <sub>10%</sub>	d <sub>50%</sub>	d <sub>90%</sub>
1	ГСО 10064-2012	САСолП-05	солонец бурый тяжелосуглинистый	1.31±0.08	14.3*	7.2	7.8	11.9*	13*	45.8*	6.5	66	434*
	ОСО 32003	САКашП-05/3	светло каштановая карбонатная	3.84±0.08	14.4*	7.3	7.6	13.3*	21.1*	36.3*	6.4	59	124*
	ОСО 39101	САЧкП-05/4	чернозем карбонатный легкосуглинистый	5.10±0.10	13.3*	8.0	7.8	9.9	7.7	53.3*	5.7	84	311*
	ГСО 11745	САДПП-09/21	дерново-подзолистая легкосуглинистая	1.8	10.0*	10.7*	13*	16.5*	9.8	40*	8.6	50	393*
	ОСО 31901	САСолП-07/1	солонец каштановый средний солончаковатый легкосуглинистый	1.60±0.06	15.6*	10.9*	11.9*	18.7*	14.4*	28.5*	4.8	42	256*
	ОСО 21301	САЧВП-05/7	чернозем выщелоченный среднесуглинистый	1.61±0.06	7.7	10.3*	17.2*	26.3*	13.2*	25.3*	11	40	254*
	ОСО 11901	САДПП-07/8	дерново-подзолистая тяжелосуглинистая	3.26±0.06	8.0	10.1*	13.5*	18.0*	10.6*	39.8*	11	51	367*
	ОСО 21601	САЧВП-06/11	чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый	4.00±0.08	7.8	8.0	9.5	8.3	5.1	61.3*	11	192*	531*
	ГСО 11369	САЧюжП-02	чернозем южный среднесуглинистый	2.41±0.05	1.2	1.2	1.9	3.1	4.6	88*	64	208*	388*
2	ГСО 8043-94	ПЧП-1	чернозем пахотного слоя	3.68±0.07	50.0*	17.6*	15.1*	11.1*	3.5	2.7	0.94	9	42
	ГСО 8044-94	ПЧС-2	чернозем подпахотного слоя	1.68±0.07	42.7*	18*	17.4*	14.2*	4.5	3.2	1.2	12	46
	ГСО 7186-95	ПЛТ	лессовая	0.77	55.1*	11.8*	8.5	7.9	5.3	11.4*	0.67	6.8	82
	ГСО 7184-95	ПКП	тундровая	4.85±0.08	49.8*	14.8*	11.1*	9.9	5.8	8.6	0.74	9.1	68
	ГСО 7187-95	ПСТ	лессовый суглинок (солончак)	0.9	56.9*	13.7*	9.0	7.5	4.5	8.4	0.69	6.6	65
	ГСО 7185-95	ПДП	дерново-подзолистая	1.26±0.05	44.0*	18.3*	17.7*	14.1*	4.2	1.7	1.1	12	43
	ГСО 8097-2002	ПДПВ	дерново-подзолистая	1.22±0.05	41.2*	13.1*	11*	11.4*	7.6	15.7*	1	15	99
3	Комплект СВ СОП ИГХ	СВ-1	лесная дерново-карбонатная	2.9	37.3*	17.3*	15.6*	16.6*	8.9	4.3	1.5	15	56
		СВ-5	луговая аллювиальная	2.8	36.8*	24.8*	9.0	7.7	14.6*	6.95	1.6	19	71
		СВ-6	чернозем карбонатный	3.3	53.7*	19.1*	10.1*	12.2*	4.0	0.84	1.2	8.4	31

Примечания: звёздочкой (\*) выделены фракции частиц, массовая доля которых в порошке составляет более 10 %

определения содержания более 30 макро- и микроэлементов, включая фтор [73, 74, 89]. Эти методики не требуют процедур растворения проб, которые зависят от макроэлементного и вещественного составов почв, т.е. требуют предварительных разноплановых аналитических исследований. Достоверность и прослеживаемость полученных АЭС-ДР результатов подтверждена анализом зашифрованных сертифицированных СО почв РФ, Китая и Монголии. Минеральный состав СО почв оценивали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) [90], гранулометрический состав СО измерен методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе HELOS/RODOS (Sympatec GmbH, Германия) [91]. Определение в почвах  $C_{орг}$  выполнено по ГОСТ 26213 фотометрическим методом [92].

Известно, что использование химических методов анализа для определения элементного состава почв требует выполнения условия, что фракция частиц порошка с размерами мельче 80 мкм составляет более 80 % [85, 93]. В этом случае, аналитическая навеска ( $\approx 0.1-0.2$  г), которую обычно используют в современных методиках химического анализа, соответствует массе представительной пробы. При измерении гранулометрических составов СО из списков 1 и 2 показано их значительное отличие. Порошки СО из списка 1 крупнее. Определение в них валовых содержаний элементов с использованием современных многоэлементных методов анализа без предварительного измельчения до требуемого уровня [85, 93] невозможно. Удивляет тот факт, что порошки чернозёмов из списка 1, имея наиболее высокие содержания органического вещества, оказались порошками с самыми крупными частицами (таблица 5.2.1). Следовательно, примененные процедуры измельчения вещества разных агрохимических СО почв не обеспечили близости их гранулометрических составов, несмотря на то, что по соотношению присутствующих кристаллических фаз кварца, полевых шпатов слюды и глины для всех образцов чернозёмов примерно одинакова (таблица 5.2.2). Количество почвообразующих минералов в СО из списка 1 меняется в интервале (%): кварц 67-79, полевые шпаты – 14-23, слюды – <1-10. Наблюдаемые вариации минеральных фаз в веществе СО из списка 2 больше, т.к. составили соответственно (%): кварц 49-96, полевые шпаты – <1-31, слюды – <1-5. Тем не менее, чернозёмы для СО почв из списка 2 оказались наиболее мелкими порошками. Из этого следует, что при приготовлении СО из списка 2 даже при более высоком содержании в почвах кварца, отличающегося высокой твердостью по шкале Мооса, вещество было измельчено практически одинаково, несмотря на то, что минеральный состав чернозёмов из списков 1 и 2 существенно не отличается.

Основополагающим требованием в системе управления и контроля качества аналитических результатов является адекватность друг другу СО и анализируемых проб по

физическим и химическим характеристикам. При использовании по целевому назначению агрохимических СО (список 1) это требование не выполняется. Поэтому проведение одинаковых химических процедур анализа будет сопровождаться большими систематическими погрешностями. Для геоэкологических СО источником погрешностей в результатах анализа может быть только вариации химического состава.

Таблица 5.2.2 – Процентное содержание минеральных кристаллических фаз в веществе стандартных образцов почв

Список	СО	Кварц	Полевые шпаты	Слюды (мусковит*)	Хлорит (клинохлор*)	Амфибол (роговая обманка*)	Другие фазы
1	САСолП-05	72	Альбит, анортит 17	~6	~5	–	–
	САКашП-05/3	68	Альбит 14	~8	~6	–	Кальцит ~4
	САЧкП-05/4	67	Альбит 15	10	~8	–	–
	САДПП-09/21	66	Альбит, анортит 19	~5	~5	~5	–
	САСолП-07/1	70	Альбит, анортит 23	~5	–	–	Монтмориллонит* ~2
	САЧвП-05/7	79	Анортит, ортоклаз 21	–	–	–	–
	САЧвП-06/11	74	Альбит, ортоклаз 18	~5	–	–	Монтмориллонит* ~3
	САДПП-07/8	77	Альбит, анортит 19	~4	–	–	–
	САЧюжП-02	73	Альбит, анортит 18	~5	–	–	Монтмориллонит* ~4
2	ПЧП-1	84	Альбит, анортит 13	~3	–	–	–
	ПЧС-2	83	Альбит, анортит 13	~4	–	–	–
	ПЛТ	54	Альбит, анортит 23	~5	~5	–	Кальцит 13
	ПКП	63	Альбит, ортоклаз 31	–	–	Рихтерит (?) ~6	–
	ПСТ	49	Альбит, анортит 20	~5	~5	Рихтерит (?) ~2	Кальцит 13, гипс ~6
	ПДП	89	Ортоклаз ~7	~4	–	–	–
	ПДПВ	96	–	~4	–	–	–
3	СВ-1	49	Альбит, анортит 39	~4	~3	~5	–

Примечания: звёздочка (\*) – разновидности полевого шпата, хлорита, амфибола, глинистых минералов и слюды определены предположительно по наилучшему совпадению штрих-диаграмм эталонов с экспериментальной дифрактограммой

Порошки вещества агрохимических СО почв по крупности частиц значительно отличаются между собой, что неизбежно влияет на правильность определения агрохимических показателей, таких как, подвижные формы фосфора, калия и других элементов. В 11 СО почв из первого списка аттестованные содержания подвижных форм фосфора установлены по методам Мачигина – ГОСТ 26205-91 [93], Кирсанова – ГОСТ Р 54650-2011 [95] и Чирикова по ГОСТ 26204-91 [96]. Эти методики при извлечении

подвижных форм фосфора используют разные операционные условия: экстракционные системы, соотношение массы пробы к объёму экстрагента, время экстракции, при этом крупности частиц пробы не учитывается, хотя размеры частиц СО отличаются значительно (таблица 5.2.1), что не может не влиять на результат определения фосфора. Валовое содержание фосфора в паспортах этих СО не указано, оно измерено с использованием АЭС методик, что позволило установить долю форм относительно общего количества фосфора в веществе СО (таблица 5.2.3). Корреляция общего содержания фосфора ( $P_{\text{общ}}$ ) и его подвижных форм ( $P_{\text{подвМ}}$ ;  $P_{\text{подвК}}$ ;  $P_{\text{подвЧ}}$ ) в почвенных СО для агрохимии не выявило более высокого плодородия черноземов по сравнению с солончаковыми почвами. Хотя количество подвижных форм фосфора и калия является основой для принятия решений о внесении фосфорно-калийных удобрений в почвы сельскохозяйственного назначения для повышения плодородия [86, 87].

Таблица 5.2.3 – Соотношение общего содержания фосфора и его подвижных форм в почвенных СО для агрохимии

Индекс СО	Тип почвы	Содержание фосфора, 10 <sup>-4</sup> %			% подвижной формы от общего содержания
		Общее	Подвижная форма		
			по Мачигину	по Кирсанову	
САСолП-05	солонец бурый тяжелосуглинистый	480	22.3		4.6
САЧП-05/1	чернозем типичный карбонатный легкосуглинистый	800	38.7		4.8
САКашП-05/3	светло каштановая карбонатная	520	12.7		2.4
САЧкП-05/4	чернозем карбонатный легкосуглинистый	890	21.0		2.4
САЧвП-05/7	чернозем выщелоченный среднесуглинистый	480		93	19.4
САЧвП-06/11	чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый	640		56	8.8
САСолП-07/1	солонец каштановый средний солончаковатый легкосуглинистый	380	10.0		2.6
САДПП-07/8	дерново-подзолистая тяжелосуглинистая	1210		950	78.5
САДПП-08/6	дерново-подзолистая супесчаная	490		109	22.2
САДПП-09/21	дерново-подзолистая легкосуглинистая	850		162	19.1
САЧюжП-02	чернозем южный среднесуглинистый	750	12.9		1.7

Примечание: пустые клетки – подвижная форма фосфора не определяется данной методикой

Таким образом, первый подход для создания универсальных СО почв на основе существующих агрохимических образцов реализовать крайне проблематично, несмотря на подтверждённую стабильность метрологических характеристик органической составляющей этих СО [97].

Применение второго подхода, т.е. аттестация агрохимических показателей в СО состава почв из списка 2, ограничено тем, что многие популярные образцы были изготовлены более 20 лет назад. Некоторые установленные метрологические характеристики несопоставимы для вещества почв, приготовленного в одних и тех же условиях, но аттестованного разными производителями [85]. Вероятно, это связано с применением принципиально отличающихся схем при сборе аналитических данных и их статистической обработке. При наличии достаточного количества таких СО требуется изучение стабильности уже аттестованных метрологических показателей валовых содержаний макро- и микроэлементов [83], используя современные методы химического анализа и схемы статистической обработки данных, утверждённые в нормативных документах [84]. Следовательно, предпочтительным оказывается третий подход – разработка и изготовление новых почвенных СО при использовании разработанных научно-методических подходов.

Таким образом, для выявления характерных особенностей вещества СО почв разных производителей, применяемых для аналитического контроля в агрохимии и экогеохимии, выполнено сравнение химического, минерального и гранулометрического составов. Их назначение и практическое применение в аналитическом контроле почв идентично, т.к. качество и безопасность продуктов питания и растительного лекарственного сырья для человека, животных и птицы в значительной степени зависят от плодородия и экологического состояния почв. Однако способы измельчения и исследования вещества почвенных агрохимических и геоэкологических СО (списки 1 и 2), список методик анализа для установления аттестованных метрологических характеристик принципиально отличаются, ограничивая области их применения.

Поэтому для оценки безопасности и плодородия земель различного назначения актуальной является разработка универсальных СО почв с разной степенью техногенной нагрузки, в которых, используя современный уровень развития методов химического анализа, способов измерения гранулометрического и вещественного составов почв, а также схем получения, сбора и аттестации метрологических характеристик, будут одновременно аттестованы валовые содержания биофильных и токсичных элементов, формы их

присутствия, агрохимические показатели, а также, приведены описания минерального и гранулометрического состава порошков.

В настоящее время по схемам, описанным в отчете за 2022 г., сотрудники группы 25.4 приготовили вещество трёх образцов почв – кандидатов в универсальные стандартные образцы (СВ-1, СВ-5 и СВ-6). В материале этих СО изучена однородность распределения более 30 элементов. Получены и опубликованы первые результаты определения валовых содержаний органического углерода, макро- и микроэлементов; представлены данные о гранулометрических и минеральных составах [98].

Практическая значимость. Использование единого методического подхода к созданию и применению по целевому назначению универсальных СО состава почв будет способствовать выявлению связей между разными характеристиками почв, их безопасностью и плодородием, позволит сократить экономические затраты на аналитические работы в агрохимии и экогеохимии.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатами проведенных исследований является следующее.

Показано, что для оценки погрешности лабораторного пробоотбора и, соответственно, представительной навески при РФА порошковых проб сравнительно малой массы необходимо учитывать, как размер частиц порошка, содержащих определяемый элемент, так и глубину генерации анализируемого рентгеновского излучения. Если толщина излучающего слоя больше размера частиц порошка, содержащих аналит, оценка погрешности пробоотбора, основанная на статистике Пуассона, должна учитывать массу порошка в слое, соответствующем глубине генерации анализируемого рентгеновского излучения. Если глубина генерации анализируемого излучения меньше размера частиц, содержащих аналит, оценка погрешности пробоотбора должна учитывать массу порошка в слое, соответствующем среднему размеру таких частиц.

Комбинация методик рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией и полным внешним отражением была усовершенствована для исследования проб твердой фазы снегового покрова с целью оценки экологической ситуации на территориях Иркутской области, подверженных техногенной нагрузке. Предложенные методики РФА позволили определить в пробах снегового покрова, отобранных на техногенно-нагруженных урбанизированных территориях Иркутской области, макроэлементы (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Fe) и потенциально токсичные микроэлементы (As, Pb, Zn, Co, Ni, Cu, Cr, V, Mn и Sr).

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения содержания металлов Ti, Mn, Fe, Cu, Zn и Pb в водных растениях и байкальских губках с использованием синтетических образцов сравнения, что позволило расширить диапазон содержания определяемых элементов. Изученные виды водных растений и губки являются перспективными биомаркерами состояния окружающей среды в водоемах их произрастания, в частности в Братском водохранилище и оз. Байкал.

Изучение термического поведения кристаллической структуры порошкообразного образца минерала согдианита, обогащенного железом, в диапазоне температур от 30 до 750 °С с помощью метода рентгеновской порошковой дифракции позволило подтвердить предположение о природе наблюдаемого термоупругого поведения наличием механизма диффузии ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в кристаллической структуре. Материалы на основе миларитового структурного типа (в т.ч. согдианит) обладая кольцевыми кристаллическими структурами, имеют потенциал в качестве перспективных материалов для производства тонкопленочных электролитов, используемых в катионных литиево-натриевых проводниках.

Сочетание комплекса методов СЭМ и РСМА позволили усовершенствовать ранее разработанную методику РСМА многокомпонентных породообразующих и аксессуарных редкометалльных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов. Оценка метрологических характеристик методики показала, что она соответствует рекомендованным показателям точности аналитических данных для исследований в прикладной геохимии. С помощью предложенной методики изучены редкометалльные граниты, пегматиты и метасоматиты многофазного массива Бага-Газрын (Центральная Монголия).

Впервые оптимальные условия определения изотопного состава  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , подобранные для квадрупольного масс-спектрометра NexION 300D, позволили реконструировать голоценовую историю атмосферных потоков и источников свинца по найденным содержаниям свинца и его изотопному составу в датированном профиле торфа. В ходе выполнения работы сделаны выводы о фундаментальных процессах в области изотопной геохронологии в датированном профиле омбротрофного торфа как фонового индикатора. При этом значительно сокращено время, затрачиваемое на изотопный анализ свинца в почвах и торфе.

Работы по совершенствованию химической пробоподготовки образцов состава тканей рыб для последующего определения содержания общей ртути методом ААС позволили сократить время анализа, улучшить точность результатов определения ртути в гидробионтах, и, как следствие, более надёжно оценивать степень загрязнения водоёмов и донных отложений этим высокотоксичным химическим элементом.

Разработана методика анализа твёрдого остатка снега (нерастворимых в снеговой воде частиц аэрозольного переноса природного и техногенного происхождения) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с вертикальным дуговым разрядом по способу полного испарения пробы из канала графитового электрода. Одновременное определение до 35 макро- и микроэлементов, в том числе содержаний Si, Al, Ca и Be, As, Pb, Cd и других элементов, отнесённых к токсичным загрязнителям окружающей среды, из навесок не менее 5 мг не предусматривает какой-либо химической пробоподготовки. Благодаря ранее разработанному комплексу приёмов физического моделирования вещества и математического моделирования аналитических сигналов результаты анализа соответствуют нормам III-IV категории "Классификация методик анализа минерального сырья по точности результатов анализа" и требованиям, предъявляемым к аналитическим работам геоэкологического профиля. Достоверность результатов анализа методом АЭС-ДР подтверждена сравнением по тест-recovery найденных и аттестованных содержаний

аналитов в СО состава природных и техногенных сред, входящих в состав ТОС, и с использованием способа стандартных добавок.

Согласно результатам определения 69 элементов в сертифицированных стандартных образцах растительных материалов из коллекции ИГХ СО РАН с помощью широко применяемых аналитических многоэлементных и производительных методов, таких как рентгенофлуоресцентная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом / индуктивно связанной плазмой / лазером, инструментальный нейтронно-активационный анализ и тд., установлено, что в качестве референтного метода (методики) для определения обширного круга элементов в растительных материалах нельзя использовать рассмотренные аттестованные аналитические методы (методики), и требуется дальнейшее совершенствование современных многоэлементных инструментальных методов, направленное на снижение пределов обнаружения, расширение списка аналитов и улучшение точности результатов анализа, а также создание новых многоэлементных стандартных образцов состава растений.

Изучение стабильности вещества государственных стандартных образцов состава золы уноса угля КАТЭКа ЗУК-2 и выделенных из золы и шлака углей фракций микросфер КММ-1 и ценосфер КМЦ-1, КМЦ-2 позволило продлить сроки годности и действия экземпляров утверждённых типов ГСО для обеспечения единства измерений в области обязательного государственного регулирования, что гарантирует национальный суверенитет России в сфере охраны окружающей среды.

Разработан единый научно-методический подход к созданию новых универсальных СО состава почв с разной степенью техногенной нагрузки для аналитического контроля валовых содержаний биофильных и токсичных элементов, форм их присутствия и агрохимических показателей, для выявления связей между разными характеристиками почв с учётом их минерального и гранулометрического составов, а также оценивания безопасности и плодородия почв. Использование такого подхода к созданию и применению по целевому назначению универсальных СО состава почв будет способствовать выявлению связей, позволит сократить экономические затраты на аналитические работы в агрохимии и экогеохимии.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Potts P.J. Concepts in analytical chemistry // A handbook of silicate rock analysis, Blackie & Son Ltd, 1987. – 622 p.
2. Catalogue of Certified Reference Materials of Natural and Man-made Media Compositions. 2017. (Eds: I.E. Vasil'eva and E.V. Shabanova). – [Электронный ресурс]. – URL: [http://igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/2015/CATALOGUE\\_OF\\_CRMs\\_IGC\\_SB\\_RAS-2017.pdf](http://igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/2015/CATALOGUE_OF_CRMs_IGC_SB_RAS-2017.pdf) (дата обращения: 20.12.2023).
3. Nakayama K., Ichikawa S., Nakamura T. Glass bead with minimized amount (11 mg) of sample for X-ray fluorescence determination of archaeological ceramics // X-Ray Spectrometry. – 2012. – Vol. 41. – P. 16-21.
4. Ichikawa S., Nakayama K., Nakamura T. Loose powder technique for X-ray fluorescence analysis of ancient pottery using a small (100 mg) powdered sample. // X-Ray Spectrometry. – 2012. – Vol. 41, N 5. – P. 288-297.
5. Ichikawa S., Onuma H., Nakamura T. Development of undersized (12.5 mm diameter) low-dilution glass beads for X-ray fluorescence determination of 34 components in 200 mg of igneous rock for applications with geochemical and archeological silicic samples // X-Ray Spectrometry. – 2016. – Vol. 45. – P. 34-31.
6. Gazulla M.F., Vicente S., Orduña M., Ventura M.J. Chemical analysis of very small-sized samples by wavelength-dispersive X-ray fluorescence // X-Ray Spectrometry. – 2012. – Vol. 41. – P. 176-185.
7. Amosova A.A., Chubarov V.M., Pashkova G.V., Finkelshtein A.L., Bezrukova E.V. Wavelength dispersive X-ray fluorescence determination of major oxides in bottom and peat sediments for paleoclimatic studies // Applied Radiation Isotopes. – 2019. – Vol. 144. – P. 118-123.
8. Pashkova G.V., Chubarov V.M., Akhmetzhanov T.F., Zhilicheva A.N., Mukhamedova M.M., Finkelshtein A.L., Belozerova O.Y. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2020. – Vol. 168. – Article 105856.
9. García-Heras M., Fernández-Ruiz R., Tornero J.D. Analysis of archaeological ceramics by TXRF and contrasted with NAA. // Journal of Archaeological Science. – 1997. Vol. 24, N 11. – P. 1003-1014.
10. Thompson M., Webb P.C., Potts P.J. The GeoPT proficiency testing scheme for laboratories routinely analysing silicate rocks: a review of the operating protocol and proposals for its modification // Geostandards and Geoanalytical Research. – 2015. – Vol. 39. – P. 433-442.
11. Protocol for the operation of GeoPT. International Association of Geoanalysts. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2020/07/GeoPT-revised-protocol-2020.pdf>. (дата обращения: 31.01.2023).

12. Stanley C.R. Estimating sampling errors for major and trace elements in geological materials using a propagation of variance approach // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. – 2003. – Vol. 3. – P. 169-178.
13. Stanley C.R. Numerical transformation of geochemical data: 2. Stabilizing measurement error to facilitate data interpretation // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. – 2005. – Vol. 5. – P. 1-18.
14. Markowicz A.A. X-ray physics // *Handbook of X-ray Spectrometry, Second Edition*. – Boca Raton (USA), 2001. – P. 20-113.
15. Пашкова Г.В., Мухамедова М.М., Чубаров В.М., Мальцев А.А., Амосова А.А., Демонтерова Е.А., Михеева Е.А., Шергин Д.Л., Пеллинен В.А., Тетенькин А.В. Сравнительный анализ методик рентгенофлуоресцентного определения элементного состава археологической керамики из малых навесок // *Аналитика и контроль*. – 2021. – Т. 25, № 1. – С. 20-33.
16. Филимонова Л.М., Паршин А.В., Бычинский В.А. Оценка загрязнения атмосферы в районе алюминиевого производства методом геохимической съемки снежного покрова // *Метеорология и гидрология*. – 2015. – № 10. – С. 75-84.
17. Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринов В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // *Аналитика и контроль*. – 2015. – Т. 19, № 2. – С. 130-138.
18. Lomartire S., Marques J.C., Goncalves A.M.M. Biomarkers based tools to assess environmental and chemical stressors in aquatic systems // *Ecological Indicators*. – 2021. – Vol. 122 – Article 107207.
19. Chuparina E.V., Azovsky M.G. Elemental analysis of aquatic plants by X-ray fluorescence // *Analytical Letters*. – 2016. – Vol. 49. – P. 1963-1973.
20. Ahmad S.S., Reshi Z.A., Shah M.A., Rashid I., Ara R., Andrabi S.M.A. Heavy metal accumulation in the leaves of *Potamogeton natans* and *Ceratophyllum demersum* in a Himalayan RAMSAR site: management implications // *Wetlands Ecology and Management*. – 2016. – Vol. 24. – P. 469-475.
21. Карнаухова Г.А. Гидрохимия Ангары и водохранилищ Ангарского каскада // *Водные ресурсы*. – 2008. – Т. 35, № 1. – С. 72-80.
22. Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W. Problems in assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index // *Helgoländer Meeresuntersuchungen*. – 1980. – Vol. 33. – P. 566-575.
23. Benhaddya M.L., Halis Y., Lahcini A. Concentration, distribution, and potential aquatic risk assessment of metals in water from Chott Merouane (Ramsar site), Algeria // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2019. – Vol. 77. – P. 127-143.
24. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach // *Water Research*. – 1980. – Vol. 14. – P. 975-1001.

25. Куликова Н.Н., Сайбаталова Е.В., Бойко С.М., Семитуркина Н.А, Белозерова О.Ю., Мехоношин А.С., Тимошкин О.А., Сутурин А.Н. Биогеохимия корковых губок семейства *Lubomirskiidae* (Южный Байкал) // *Геохимия*. – 2013. – № 4. – С. 366-377.
26. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 218 с.
27. Rathore D.P.S., Tarafder P.K. Spectrophotometric determination of chromium in geological samples // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – Vol. 257, N 1. – P. 129-133.
28. Chattopadhyay P., Mistry M. Rapid chromite dissolution using a manganese dioxide–lithium sulphate–sulphuric acid mixture for matrix–independent determination of chromium // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – Vol. 295, N 3. – P. 325-330.
29. Рудометкина Т.Ф., Иванов В.М. Фотометрическое определение хрома в природных и промышленных объектах в форме этилендиаминтетраацетата // *Вестник Московского университета*. – 2013. – Т. 54, N 3. – С. 1641-153.
30. Giridharan L., Venugopal T., Jayaprakash M. Determination of Chromium and Other Metal Oxides in Chromite Ores // *Asian Journal of Chemistry*. – 2008. – Vol. 20. – P. 254-260.
31. Симаков В.А., Васильев Г.А., Григорьев Д.В. Анализ хромовых руд и продуктов их переработки методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой // *Разведка и охрана недр*. – 2012. – № 12. – С. 36-38.
32. Cheng Z., Huang H., Liu M., Gu T., Yan W., Yan M. Preparation of Four Chromium Ore Reference Materials // *Geostandards and Geoanalytical Research*. – 2013. – Vol. 37, N 1. – P. 95-101.
33. Gazulla M.F., Barba A., Gómez M.P., Orduña M. Chemical Characterization of Chromites by XRF Spectrometry // *Geostandards and Geoanalytical Research*. – 2006. – Vol. 30, №3. – P. 237-243.
34. Merkle R.K.W., Loubser M., Graser P.P.H. Incongruent dissolution of chromite in lithium tetraborate flux // *X-ray Spectrometry*. – 2004. – Vol. 33, N 3. – P. 222-224.
35. Sánchez Ramos S., Jorge Cubillos M.D., Gimeno Adelantado J.V., Yusá Marco D.J. Quantitative analysis of chromite ores using glass discs in moderate dilutions of lithium tetraborate by X-ray fluorescence spectrometry // *X-ray Spectrometry*. – 2006. – Vol. 35, N 4. – P. 243-248.
36. Sear L.G. The fusion of difficult materials including chromite, cassiterite and reduced sulphur // *X-ray Spectrometry*. – 1997. – Vol. 26. – P. 105-110.
37. Sokolov A.D., Docenko D., Bliakher E., Shirokobrod O., Koskinen J. On–line analysis of chrome–iron ores on a conveyor belt using X-ray fluorescence analysis // *X-Ray Spectrometry*. – 2005. – Vol. 34, N 5. – P. 456-459.
38. Merkle R.K.W., Raju P.V.S., Loubser M. XRF analysis of chromite–rich samples – another look at powder briquettes // *X-ray Spectrometry*. – 2008. – Vol. 37, N 3. – P. 273-279.

39. Stoch H., Steele T.W., Rankin R.S. The Preparation and Certification of Two Samples of Chromium Ore // *Geostandards Newsletter*. – 1979. – Vol. 3, N 3. – P. 25-45.
40. Определение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  в хромовых рудах. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://spectronxray.ru/techniques/gornorudnaya-promyshlennost/34> (дата обращения: 06.04.2023).
41. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: Наука, 1969. – 336 с.
42. Дуймакаев Ш.И., Шполянскй А.Я., Журавлев Ю.А. Гетерогенность анализируемых образцов в рентгеновской флуоресцентной спектрометрии (Обзор) // *Заводская лаборатория*. – 1988. – Т. 54, N 12. – С. 24-34.
43. Lucas-Tooth H.J., Price B.J. A Mathematical Method for the Investigation of Inter-element Effects in X-ray Fluorescence Analysis // *Metallurgia*. – 1961. – Vol. 64, N 2. – P. 149-152.
44. 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. – М.: ФНМЦ ВИМС, 2004. – 24 с.
45. Park S.-H., Hoelzel M., Boysen H., Schmidbauer E. Lithium conductivity in an Li-bearing double-ring silicate mineral, sogdianite // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – Vol. 180, N 4. – P. 1306-1317.
46. Röska B., Akter I., Hoelzel M., Park S.-H.  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ -ionic conductivity in  $\text{Fe}_2\text{Na}_2\text{K}[\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2018. – Vol. 264. – P. 98-107.
47. Park S.-H., Paulmann C., Hoelzel M., Hochleitner R. Mechanism for the combined Li-Na ionic conductivity in sugilite ( $\text{Fe}_2\text{Na}_2\text{K}[\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ )-type compounds // *Minerals*. – 2023. – Vol. 13. – Article 620.
48. Bruker: Topas V4. General profile and structure analysis software for powder diffraction data; Bruker AXS Inc.: Karlsruhe, Germany, 2008.
49. 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.
50. Hawthorne F.C. The use of end-member charge-arrangements in defining new mineral species and heterovalent substitutions in complex minerals // *Canadian Mineralogist*. – 2002. – Vol. 40, N 2. – P. 699-710.
51. Hawthorne F.C. On the definition of distinct species: A critique of current IMA-CNMNC procedures // *Mineralogical Magazine*. – 2023. – Vol. 87, N 3. – P. 494-504.
52. Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. Новосибирск: Наука, 2000. – 219 с.
53. Карманов Н.С., Канакин С.В., Карманова Н.Г. Учет фона в электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе с волновой дисперсией на основе

моделирования тормозного рентгеновского излучения // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 4. – С. 387-395.

54. Лаврентьев Ю.Г., Романенко И.М., Новиков М.П., Усова Л.В., Королюк В.Н. Синтетические кристаллы TRPO<sub>4</sub> – образцы сравнения при количественном рентгеноспектральном микроанализе редкоземельных минералов // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, № 9. – С. 947-953.

55. Суворова Л.Ф., Воробьев Е.И. Методика количественного электронно-зондового микроанализа сложных карбонатных минералов // Заводская лаборатория. – 2002. – Т. 68, № 5. – С. 15-19.

56. Рампилов М.О., Рипп Г.С., Дорошкевич А.Г., Канакин С.В., Ходырева Е.В. Редкометалльная минерализация в альбитизированных гранитах участка Ирбо (Западное Забайкалье) // Записки РМО. – 2013. – № 2. – С. 67-83.

57. Савельева В.Б., Базарова Е.П., Шарыгин В.В., Карманов Н.С., Канакин С.В. Метасоматиты Онгуренского карбонатитового комплекса (Западное Прибайкалье): геохимия и состав акцессорных минералов // Геология рудных месторождений. – 2017. – Т. 59, № 4. – С. 319-346.

58. Антипин В.С., Куц Л.В., Одгэрэл Д., Белозерова О.Ю. Раннемезозойские редкометалльные граниты и метасоматиты Монголии: минералого-геохимические особенности и связь с ними рудной минерализации (массив Бага-Газрын) // Геология и геофизика. – 2021. – Т. 62, № 9. – С. 1294-1308.

59. Reed S.J.B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy. – Geology. Cambridge University Press: Cambridge, New York. 2005. – 206 p.

60. Pavlova L.A., Belozeroва O.Yu., Paradina L.F. Methodical peculiarities of X-ray electron probe microanalysis as a promising method to study environmental samples // X-ray Spectrometry. – 2002. – Vol. 31. – P. 239-246.

61. Белозерова О.Ю., Макагон В.М. Изучение включений тантало-ниобатов в касситеритах редкометалльных пегматитов методом рентгеноспектрального микроанализа // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9, N 1. – С. 41-49.

62. Novak M., Cerny P., Uher P. Extreme variation and apparent reversal of Nb-Ta fractionation in columbite-group minerals from the Scheibengraben beryl-columbite granitic pegmatite, Marsikov, Czech Republic // European Journal of Mineralogy. – 2003. – Vol. 15, N 3. – P. 565-574.

63. Belozeroва 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.

64. Wilson S.A., Taggart J.E. Development of USGS microbeam reference materials for geochemical analysis // Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials, Pont a Mousson, Lorraine, France. 2000.



65. NIST Special Publication 260 // NIST Standard Reference Materials Catalog 1990-1991 / Ed. McKenzie R.S. – U.S. Department of Commerce. National Institute of Standards and Technology, 1990.
66. Allan M. , Le Roux G., Piotrowska N., Beghin J., Javaux E., Court-Picon M., Mattielli N., Verheyden S., Fagel N. Mid- and late Holocene dust deposition in western Europe: the Misten peat bog (Hautes Fagnes - Belgium) // *Climate of the Past*. – 2013. – N 9. – P. 2285-2298.
67. Appleby P.G., Oldfield F. The Calculation of Lead-210 Dates Assuming a Constant Rate of Supply of Unsupported <sup>210</sup>Pb to the Sediment // *Catena*. – 1978. – N 5. – P. 1-8.
68. Зарубина О.В. Распределение редкоземельных элементов в профиле аллювиальной луговой почвы залива Куркуты оз. Байкал // *Агрехимия*. – 2023. – № 8. – С. 99-107.
69. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / Я.Д. Райхбаум [и др.]. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1976. – 279 с.
70. 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.
71. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Развозжаева Э.А. Благородные металлы в нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого атомно-эмиссионного анализа // *Геохимия*. – 2012. – № 9. – С. 860-866.
72. Васильева И.Е., Бусько А.Е., Шабанова Е.В., Таусенев Д.С., Землянок П.В., Забанов Ю.А., Манохина С.Н. Гранулометрические составы и представительные навески вещества стандартных образцов золы углей // *Аналитика*. – 2015. – № 5. – С. 60-73.
73. ФР.1.31.2015.20474. Определение массовых долей фтора в порошковых пробах. Методика количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением вещества в дуговой разряд по способу вдувания-просьпки / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. – Иркутск: ИГХ СО РАН, 2014. – 24 с.
74. ФР.1.31.2020.36185. Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектрометрии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. – Иркутск: ИГХ СО РАН, 2019. – 42 с.
75. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Применимость многомерных градуировок в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом // *Аналитика и контроль*. 2021. – Т. 25, № 4. – С. 296-307. – <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.006>.
76. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2012. – Т. 78, № 1(2). – С. 14-24.

77. 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. – <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>.
78. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 2. – С. 99-123. – <https://doi.org/10.31857/S0044450221020146> – Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements // Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Т. 76, № 2. – P. 137-155. – <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>.
79. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix reference materials as a tool for ensuring the unity of chemical measurements in geochemistry, ecology, agriculture, and pharmacology. // Reference materials in measurement and technology. RMMT 2020 / Medvedevskikh, S.V., Sobina, E.P., Kremleva, O.N., Okrepilov, M.V. (eds). – Cham: Springer International Publishing, 2022. – P. 189-203. – [https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8_15)
80. Shabanova E.V., Vasil'eva I. E., Tausenev D.S., Scherbarth S., Pierau, U. Features of the "Plants" cluster in the collection of reference materials of Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. // Reference materials in measurement and technology. RMMT 2020 / Medvedevskikh, S.V., Sobina, E.P., Kremleva, O.N., Okrepilov, M.V. (eds). – Cham: Springer International Publishing, 2022. – P. 161-178. – [https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8_13)
81. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 43 с.
82. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Зак А.А. Возможности спектрометрических методов анализа при определении элементного состава растений // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: Материалы конференции / Краснодар (24-30 сентября 2023 г.). – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2023. – С. 176.
83. Р.50.2.031-2003. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристик стабильности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 10 с.
84. ГОСТ ISO Guide 35:2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). – М.: Стандартиформ, 2016. – 58 с.
85. Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 277 с.
86. Angelova A., Genova N., Stoyanova S., Surleva O., Nekov I-H., Ilieva D., Surleva A. Comparative study of soil test methods for determination of plant available potassium in Bulgarian arable soils // Analytics and Control. – 2021. – V. 25, No. 3. – P. 182-192. – <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.3.001>

87. Шабаев А.Г. Взаимосвязь показателей состояния плодородия дерново-подзолистых почв с урожайностью сельскохозяйственных культур // Инженерный вестник Дона. – 2014. – № 4. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2692> (дата обращения: 29.03.2023).
88. Ступакова Г.А., Лапушкина А.А., Щиплецова Т.И., Митрофанов Д.К., Холяева О.В. Вариабельность содержания показателей плодородия в стандартных образцах разных типов почв // Плодородие. – 2022. – № 5. – С. 11-16. <https://doi.org/10.25680/S19948603.2022.128.03>.
89. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Бусько А.Е. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 1. – С. 22-29.
90. Smelyu R.V., Kaneva E.V., Oshchepkova A.V., Bychinskii V.A., Aisueva T.S., Shchetnikov A.A., Pashkova G.V, Yakimov I.S., Finkelshtein A.L. Determination of the mineral composition of the lake bottom sediments by X-ray diffraction method and physico-chemical modelling // J. Sib. Fed. Univ. Chem. – 2019 – V. 12 № 3. – P. 382-394.
91. Васильева И.Е., Таусенев Д.С., Бусько А.Е., Землянко П.В., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Манохина С.Н. Изучение гранулометрического состава порошков стандартных образцов природных сред // Стандартные образцы. – 2015. – № 1. – С. 39-49.
92. ГОСТ 26213-2021. Почвы. Методы определения органического вещества. Издание официальное. – М: Изд-во стандартов, 2021. – 8 с.
93. Лесс В.Р., Экхардт С., Кеттнер М. Практическое руководство для лаборатории. Специальные методы / пер. с нем. 2-го изд. под ред. И.Г. Зенкевича, Н.А. Шурдубы, И.В. Болдырева. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 472 с.
94. ГОСТ 26205-91. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Мачигина в модификации ЦИНАО. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1992. – 8 с.
95. ГОСТ Р 54650-2011. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО. – М.: Стандартиформ, 2013. – 7 с.
96. ГОСТ 26204-91. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО. – М.: Стандартиформ, 2013. – 8 с.
97. Ступакова Г.А., Игнатьева Е.Э., Деньгина С.А., Щиплецова Т.И., Митрофанов Д.К., Ветрова Е.Ю., Холяев О.В. Исследование долговременной стабильности стандартных образцов почв // Эталоны. Стандартные образцы. – 2021. – Т. 17, № 4. – С. 47-63. – <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-47-63>.
98. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Ступакова Г.А., Канева Е.В., Шакирова А.А., Игнатьева Е.Э. Стандартные образцы почв для исследований в агрохимии и геохимии: назначение, сходство и отличие // Плодородие. – 2023. – № 2. – С. 47-55. – <https://doi.org/10.25680/S19948603.2023.131.11>.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**НАУКОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРОЕКТА**

Таблица А.1

Показатель	Значение показателя
	2023 г.
Общее количество научных сотрудников – исполнителей, в т.ч.:	11
– академиков РАН	0
– членов-корреспондентов РАН	0
– докторов наук	3
– кандидатов наук	7
– молодых ученых (до 39 лет включительно)	3
Количество основных публикаций, в т.ч.:	25
– монографий	0
– статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых в WoS и Scopus	8
– статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых только в РИНЦ	2
– объектов интеллектуальной собственности (патентов и других РИД)	0
– докладов в материалах конференций	15

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ПРОЕКТА

1. Finkelshtein A.L., Mukhamedova M.M., Pashkova G.V. About the assessment of sampling error and representative sample in X-ray fluorescence analysis of mineral powders // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2023. – 212: 111154. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2023.111154 (01.11.2023) (ИФ = 2,9 Q1 Q2 Q3)
2. Финкельштейн А.Л., Сычева В.И., Чубаров В.М., Канева Е.В., Пеллинен В.А. Рентгенофлуоресцентное определение основных элементов хромовых руд в прессованных порошковых пробах // *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*. – 2023. – 16, № 1. – С. 116-126 (Finkel'shtein A.L., Sycheva V.I., Chubarov V.M., Kaneva E.V., Pellinen V.A. X-Ray Fluorescence Determination of Major Elements in Powder Chromium Ore Samples Prepared as Pressed Pellets // *Journal of Siberian Federal University: Chemistry* – 2023 – Vol. 16, N 1. – P. 116-126. – EDN: KIWWUK eLIBRARY ID: 50360251 (WOS).
3. 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*. – 2023 (First published: 14.07.2023) DOI: 10.1002/xrs.3384 (ИФ = 1,2 Q3)
4. 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. 44(3): 169–177. (Available online: 08.08.2023). DOI: 10.46770/AS.2023.115 (ИФ = 3,4 Q1)
5. Chuparina E.V., Poletaeva V.I., Pastukhov M.V. Metals Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Pb in aquatic plants of man-made water reservoir, eastern Siberia, Russia: tracking of environment pollution // *Pollution*. 2023. 9(1), pp. 23-38 DOI: 10.22059/POLL.2022.339248.1374 (WOS)
6. Pashkova G.V., Nikonova A.A., Dylgerova S.D., Chuparina E.V., Maltsev A.S., Zhilicheva A.N., Belozeroва 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*. 2023. (Ранний доступ: 24.08.2023) DOI: 10.1002/xrs.3396 (ИФ = 1,2 Q3)
7. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Лабусов В.А., Дзюба А.А. Развитие дуговой атомно-эмиссионной спектromетрии в фокусе анализа твердых геологических образцов // *Научно-практическая конференция «Актуальные Проблемы Поисковой Геологии»: Сборник статей по материалам докладов / Москва (22-24 ноябрь 2022)*. – М.: ФГБУ «ВИМС», 2023. – С. 58-71.
8. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Ступакова Г.А., Канева Е.В., Шакирова А.А., Игнатьева Е.Э. Стандартные образцы почв для исследований в агрохимии и геохимии:

назначение, сходство и отличие // Плодородие. – 2023. – № 2. – С. 47-55. – <https://doi.org/10.25680/S19948603.2023.131.11>.

9. Stavitskaya Z., Dudareva L., Rudikovskii A., Garkava-Gustavsson L., Shabanova E., Levchuk A., Rudikovskaya E. Evaluation of the Carbohydrate Composition of Crabapple Fruit Tissues Native to Northern Asia // Plants. – 2023. – N 12. – Article 3472. – <https://doi.org/10.3390/plants12193472>.

10. Радомская Т.А., Канева Е.В., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Чуешова А.Г., Белозёрова О.Ю., Митичкин М.А., Айсуева Т.С. Выявление фаз в вольфрамowych концентратах, негативно влияющих на их качество // Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения: Сборник статей по материалам докладов XV Российского семинара по технологической минералогии / Иркутск (17-18 мая 2023 г.) / Под редакцией В.В. Щипцова, Е.Н. Световой. Российское минералогическое общество, Комиссия по технологической минералогии, ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Институт геологии КарНЦ РАН. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2023. – С. 29-33. [https://doi.org/https://doi.org/10.17076/tm15\\_54](https://doi.org/https://doi.org/10.17076/tm15_54).

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**  
**СПИСОК КОНФЕРЕНЦИЙ С УЧАСТИЕМ**  
**ИСПОЛНИТЕЛЕЙ ПРОЕКТА**

– XVI Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле» к 105-летию МГРИ, г. Москва, 6-7 апреля 2023 г. (<https://mgri.ru/events/mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskaya-konferentsiya-novye-idei-v-naukakh-o-zemle-xvi-/>):

1) Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Белозерова О.Ю. Необычно богатый железом согдианит из месторождения Дара-й-Пиоз (Таджикистан) (устный доклад).

– XV Российский семинар по технологической минералогии «Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения», г. Иркутск 17-18 мая 2023 г. (<http://crust.irk.ru/images/upload/newsabout645/3893.pdf>):

2) Радомская Т.А., Канева Е.В., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Чуешова А.Г., Белозёрова О.Ю., Митичкин М.А., Айсуева Т.С. Выявление фаз в вольфрамовых концентратах, негативно влияющих на их качество (устный доклад).

– XIII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования», г. Екатеринбург, 29 мая - 2 июня 2023 г. (<https://conf.uran.ru/default?cid=minerals>):

3) Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Богданов А.И., Белозерова О.Ю., Радомская Т.А. Кристаллохимия и высокотемпературное поведение Fe-обогащенного согдианита (стендовый доклад).

– VI Всероссийская молодежная научно-практическая школа-конференция «Науки о земле. Современное состояние», геологический полигон «Шира», республика Хакасия, Ширинский район, п. Колодезный, 30 июля - 5 августа 2023 г. ([https://events.nsu.ru/conference\\_geology/](https://events.nsu.ru/conference_geology/)):

4) Амосова А.А., Просекин С.Н., Мальцев А.С., Чубаров В.М. Рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава твердого осадка снегового покрова как инструмент геоэкологической оценки состояния техногенно-нагруженных территорий (устный доклад).

– The 6<sup>th</sup> International Hybrid Conference on X-Ray Analysis (ICXRA-VI), Улан-Батор, Монголия, 28-30 августа 2023 г. (<https://sites.google.com/view/icxra6/welcome>):

- 5) Amosova A., Chubarov V., Maltsev A., Chuparina E., Prosekin S. Application of X-ray fluorescence analysis for determination of major and minor elements in snow cover solid phase samples for the assessment of environmental pollution (устный доклад);
  - 6) Belozeroва O., Antipin V., Kushch L. Odgerel D. Investigation of rare-metal granites, pegmatites and metasomatites minerals of Mongolia by SEM and EPMA methods (стендовый доклад);
  - 7) Chuparina E., Sokolnikova Ju.V., Zarubina O.V., Pashkova G.V., Belogolova G.A., Baenguev B.A. WDXRF of vegetable and biological samples with nonstandard matrix or element compositions: quantification of some microelement (устный доклад);
  - 8) Finkelshtein A., Mukhamedova M., Pashkova G. Assessment of sampling error and representative sample in X-ray fluorescence analysis of mineral powders (устный доклад).
- Всероссийская конференция молодых учёных «Современные проблемы геохимии – 2023», г. Иркутск, 11-16 сентября 2023 г. (<https://sites.google.com/view/confgeochem-2023/главная>):
- 9) Зак А.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Исследование катионных эффектов при определении щелочных элементов методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии.
- IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, с. Ольгинка, Краснодарский край, 24-30 сентября 2023 г. (<https://www.analytconf.ru/>):
- 10) Амосова А.А., Чубаров В.М., Мальцев А.С., Просекин С.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ образцов твердого осадка снегового покрова с целью оценки техногенной нагрузки на урбанизированные территории (стендовый доклад);
  - 11) Васильева И.Е. Взаимосвязь научных исследований и повседневной практики в аналитической химии: современное состояние (пленарный доклад);
  - 12) Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Преимущества и ограничения прямого анализа твёрдой фракции снега методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом (устный доклад);
  - 13) Доржиева А.М., Зарубина О.В., Романова А.С. Применение микроволнового разложения растительных образцов для определения низких концентраций некоторых биогенных и токсичных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (стендовый доклад);
  - 14) Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Зак А.А. Возможности спектрометрических методов анализа при определении элементного состава растений (стендовый доклад).



– Годичное собрание Российского минералогического общества «Минералого-геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их рационального использования» и Федоровская сессия 2023, Санкт-Петербург, 10-12 октября 2023 г. (<https://minsoc.ru/2023.html>):

15) Канева Е.В., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю., Логинова П.С. Новые данные о голубом скаполите (глауколите из Слюдянского месторождения, Иркутская область (устный доклад).

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ, ЗАДЕЙСТВОВАНЫХ В ПРОГРАММЕ

#### Научные сотрудники

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

#### Инженерно-технический персонал

12. Галкина Т.Н. вед. инженер
13. Копылова В.С. ст. инженер
14. Короедов В.Н. вед. инженер
15. Кунгурцева Т.И. вед. инженер
16. Подумова Л.В. ст. инженер
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