

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

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

Per. № 121050400011-7

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН, д.г-м.н.

А.Б. Перепелов

«26» декабря 2025 г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ
ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ
(заключительный)

Номер проекта № 0284-2021-0005

Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН № 10 от 26 декабря 2025 г.

Руководители проекта
д-р техн. наук

 А.Л. Финкельштейн

д-р физ.-мат. наук

8
17.12.2025 Е.В. Шабанова

Иркутск 2025

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

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


17.12.2025
подпись, дата

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

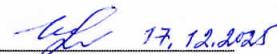
Руководитель НИР, ст. науч. сотр.,
руководитель группы, д-р физ.-мат. наук


17.12.2025
подпись, дата

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

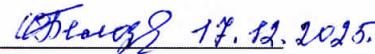
Исполнители:

Гл. науч. сотр., д-р техн. наук


17.12.2025
подпись, дата

И.Е. Васильева
(Блок 3, блок 4)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук


17.12.2025
подпись, дата

О.Ю. Белозерова
(Блок 1 раздел 1.3)

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


17.12.2025
подпись, дата

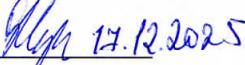
О.В. Зарубина
(Блок 2)

Ст. науч. сотр., д-р. геол.-мин. наук


17.12.2025
подпись, дата

Е.В. Канева
(Блок 1 раздел 1.2)

Ст. науч. сотр., и.о. зав.лабораторией,
канд. хим. наук


17.12.2025
подпись, дата

В.М. Чубаров
(Блок 1 раздел 1.1)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук


17.12.2025
подпись, дата

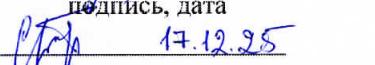
Е.В. Чупарина
(Блок 1 раздел 1.1)

Науч. сотр., канд. хим. наук


17.12.2025
подпись, дата

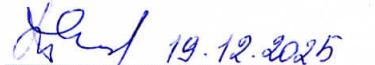
Т.С. Айсуева
(Блок 1 раздел 1.1)

Науч. сотр., канд. геол.-мин. наук


17.12.2025
подпись, дата

С.Г. Печерская
(Блок 1 раздел 1.3)

Нормоконтроль, канд. физ.-мат. наук


19.12.2025
подпись, дата

Т.Ю. Гармышева

РЕФЕРАТ

Отчет 110 с., кн. 1, табл. 24, рис. 25, источн. 127, прил. 6

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ, СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ, АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ, МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА, ГЕОАНАЛИЗ

Цель проекта – развитие и совершенствование методического и метрологического обеспечения исследований химического, изотопного и вещественного состава природных и техногенных сред в науках о Земле. В 2025 г. актуализирована коллекция матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН, усовершенствованы методики МС-ИСП, АЭС и рентгеновского анализа. Получены новые данные о содержании FeO в 20 ССО почв и горных пород модифицированным РФА. Выявлены оптимальные способы учета матричных эффектов при рентгенофлуоресцентном определении Cu, Zn, As и Pb в почвах, что улучшило точность оценки уровня загрязнения техногенных почв г. Свирск. Комплексные исследования фазовой стабильности скаполитов выявили обратимость и анизотропию термического расширения, у трубчатого силиката франкаменита установлена связь между кристаллохимическими особенностями и ионообменными свойствами. Полученные данные обеспечивают методическую основу прогноза поведения микропористых материалов в технологических процессах. Изучение причин погрешности СЭМ-РСМА определения состава микронных включений платиновых минералов позволило выявить неоднородность состава фаз, содержащих Pt, Bi, Sb, Te, Pd, Sn, в перидотитах массива Желос (Восточные Саяны) и генезис исследованных интрузии. Модификация химической пробоподготовки магматических пород для двойного изотопного разбавления (смешанный трассер $^{149}\text{Sm}+^{150}\text{Nd}$) улучшило точность определения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и надёжность оценки геологических возрастов. Разработанная технология прямого САЭС позволила установить валовые содержания БМ и 26 элементов, оценить элементные составы минеральных ассоциаций. Новые данные о содержаниях элементов в ССО и почвах-кандидатах в СО получены модифицированными методиками ПАЭС и АЭС ДР. Предложенная концепция развития коллекции стандартных образцов ИГХ СО РАН обеспечила разработку новых и продление сроков годности существующих многопараметрических ССО, прошедших метрологическую экспертизу в УНИИМ, что гарантирует национальный суверенитет России в сфере охраны окружающей среды.

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

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень сокращений и обозначений	5
Введение	7
БЛОК 1 Рентгеновские методы анализа вещества	9
1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	9
1.1.1 Рентгенофлуоресцентное определение двухвалентного железа в стандартных образцах горных пород и почв.....	9
1.1.2 Рентгенофлуоресцентное определение Cu, Zn, As и Pb в техногенных почвах г. Свирска	17
1.2 Рентгенодифракционный анализ.	
Кристаллохимические особенности и фазовая стабильность минералов	22
1.3 Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ и сканирующая электронная микроскопия. Определение состава минеральных включений микронных размеров, содержащих платину, в матрице сульфидных минералов	27
БЛОК 2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Химическая пробоподготовка магматических пород для определения низких содержаний самария и неодима способом изотопного разбавления.....	37
БЛОК 3 Развитие и совершенствование метода атомно-эмиссионной спектрометрии	42
3.1 Методика одновременного определения валовых содержаний Na, K, Li, Rb и Cs методом низкотемпературной пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии: многомерная градуировка	43
3.2 Возможности усовершенствованных методик атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа почв, рыхлых и донных отложений: новые данные, оценка однородности материала	43
3.3 Одновременное сцинтилляционное атомно-эмиссионное определение валовых содержаний БМ без химической пробоподготовки: взаимовлияние аналитических сигналов элементов и оценка минерального состава частиц	44
БЛОК 4 Метрологическое обеспечение аналитических исследований. Развитие коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН.....	52
4.1. Концепция развития коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН	52
4.2. Комплексное изучение стабильности вещества стандартных образцов современных рыхлых отложений серии СГХМ	54
4.3 Результаты определения элементного состава стандартных образцов черных сланцев с использование методик ИНАА	61
Заключение.....	70
Список использованных источников.....	79
ПРИЛОЖЕНИЕ А Копии планов НИР по теме-проекта на 2021-2025 гг.	90
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Наукометрические показатели выполнения проекта.....	95
ПРИЛОЖЕНИЕ В Список публикаций по теме проекта за 2021-2025 гг.	96
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Список конференций с участием исполнителей проекта	102
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Список исполнителей проекта за 2021-2025 гг.....	109
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Защищённые диссертации по теме проекта за 2021-2025 гг.	110

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

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

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АО ВАМИ – АО Всероссийский алюминиево-магниевый институт

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

АЭС ДР – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом

АЭС ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

БМ – благородные металлы

Г – гравиметрия

ГСО – государственный стандартный образец

ЗСИЦ – Западно-Сибирский испытательный центр

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

ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ

ИО РАН – Институт океанологии им П.П. Ширшова РАН

КХА – количественный химический анализ

МЛР – множественная линейная регрессия

МЛЭ – межлабораторный эксперимент

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

МХ – метрологическая характеристика

НИИПФ ИГУ – Научно-исследовательский институт прикладной физики при Иркутском государственном университете

НПО «Тайфун» – Научно-производственное объединение «Тайфун»

ОП – относительная погрешность

П – потенциометрия

ПАЭС – пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия

Пгр – полярография

ПО – предел определения

ППП – потери при прокаливании

ПрГ – гравиметрия с пробирным концентрированием

РСМА – рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФА-СИ – рентгенофлуоресцентный анализ с синхротронным излучением

РФС – рентгенофлуоресцентная спектрометрия

САЭС – сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия

СО – стандартный образец

ССО – сертифицированный стандартный образец

СФ – спектрофотометрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

Т – титриметрия

УНИИМ – Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

ХАЭС – химико-атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС с предварительным сорбционным концентрированием)

ХЭ – химические элементы

ЭПГ – элементы платиновой группы

CGL – Central Geological Laboratory

ВВЕДЕНИЕ

Современные химические, физические и физико-химические методы анализа вещества играют значимую роль в науках о Земле при изучении элементного, изотопного и компонентного составов/структуры природных и техногенных сред.

В настоящее время не всегда оказывается возможным традиционное применение широко распространённых рентгеновских, атомно-эмиссионных, масс-спектрометрических методов из-за специфики аналитических объектов и перечня интересуемых аналитов. В связи с этим возникает необходимость разработки новых методических подходов и совершенствования имеющихся методик анализа объектов, для которых отсутствует или имеется ограниченный опыт.

Цель проекта заключалась в совершенствовании методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава природных и техногенных сред в науках о Земле. В течение 2021-2025 гг. были проведены исследования и методические разработки в области рентгеновских методов (рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (изотопный/элементный анализ) и атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения атомов и разными способами регистрации спектров, а также по развитию коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН.

Все работы проводились в соответствии с ежегодными планами (Приложение А), задачами Программы развития ИГХ СО РАН и Стратегией научно-технического развития РФ. Промежуточные результаты выполнения настоящего проекта представлены в отчётах с регистрационными номерами 222022100007-8 (2021 г.), 223020900001-3 (2022 г.), 224021300387-0 (2023 г.), 225021310031-8 (2024 г.).

Научная новизна и практическая значимость полученных результатов в ходе реализации проекта подтверждена метрологической экспертизой в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в соответствии с требованиями Агентства по техническому регулированию и метрологии РФ (Росстандарт), публикациями в рецензируемых журналах, а также их использованием в защищённых кандидатских и докторских диссертациях (Приложения В и Е).

Исследования 2025 г. по проекту были направлены на

– получение новых знаний с помощью метода рентгенофлюоресцентной спектрометрии об элементном составе образцов сопряжённых сред "почва-растение" и содержании двухвалентного железа в разных типах объектов;

- получение с помощью комплекса методов СЭМ и РСМА новых данных о вещественном и элементном составе микрофаз и микроВКлючений в минералах платиновой группы, входящих в сульфидные медно-никелевые руды;
- изучение с помощью о рентгеновской дифракции температурной фазовой стабильности кристаллических структур и микропористых фаз ряда сильвиалита группы скаполита;
- расширение возможностей определения низких содержаний лантаноидов за счёт новой методики химической подготовки образцов и изотопного разбавления при МС-ИСП анализе;
- получение с помощью методик атомно-эмиссионной спектрометрии новых данных о неоднородности распределения элементов в образцах почв, рыхлых и донных отложений;
- повышение точности определения благородных металлов в геологических образцах с помощью уникальной сцинтилляционной атомно-эмиссионной методики;
- получение и обобщение новых данных об элементном составе стандартных образцов состава золы энергетических углей, почв, рыхлых и донных отложений; а также о содержаниях благородных металлов и их спутников в матричных многопараметрических стандартных образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Иркутская обл., Россия) из коллекции ИГХ СО РАН.

БЛОК 1 РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

1.1.1 Рентгенофлуоресцентное определение двухвалентного железа в стандартных образцах горных пород и почв

Использование сертифицированных стандартных образцов (ССО) и референтных материалов для градуирования и контроля правильности результатов является основой количественного элементного анализа объектов природного и техногенного происхождения. В отличие от валового содержания железа, которое аттестовано в большинстве доступных ССО горных пород и почв, содержание двухвалентного железа (представляемое как оксид FeO) приводится в паспортах ССО сравнительно редко, несмотря на то, что оно является важным индикатором окислительно-восстановительных условий формирования руд и пород [1]. Например, в отчетах Международной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий среди проанализированных за более чем 25 лет 66 образцов разнообразного состава содержание FeO указано как приписанное только для девяти образцов и как ориентировочное для пяти образцов [2]. Формальной причиной отсутствия данных является малое число результатов анализа и большой разброс их значений, хотя подавляющее большинство результатов получено различными вариантами метода окислительно-восстановительного титрования.

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС) широко используется в аналитической практике при анализе геологических объектов. Параметры некоторых линий рентгенофлуоресцентного спектра зависят не только от содержания элемента, но и от его валентного состояния и формы вхождения. [3]. В рентгеновском эмиссионном спектре железа влияние химической связи весьма существенно проявляется для интенсивности линии $FeK\beta_5$, обусловленной переходом с валентного уровня $M_{4,5}$ [4]. Несмотря на то, что интенсивность этой слабой линии составляет менее 5 % от интенсивности линии $K\beta_{1,3}$, был разработан подход к оценке содержания FeO в образцах природного и техногенного происхождения, который был успешно применен при анализе горных пород разнообразного состава [5, 6]. В настоящем исследовании показана возможность метода РФС для определения содержания FeO в ССО состава почв, изверженных и осадочных горных пород на примере комплектов ССО производства России и Монголии.

Для исследования были выбраны ССО горных пород и почв отечественных производителей: Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук, г. Иркутск (ИГХ СО РАН), Научно-исследовательский институт прикладной физики при Иркутском государственном университете, г. Иркутск

(НИИПФ ИГУ), в том числе совместно с «Научно-производственное объединение «Тайфун» (НПО «Тайфун», Институтом океанологии им П.П. Ширшова РАН (ИО РАН) и АО «Всероссийский алюминиево-магниевый институт» (АО ВАМИ), АО Западно-сибирский испытательный центр, г. Кемерово (ЗСИЦ), а также комплект ССО производства Центральной геологической лаборатории, г. Улан-Батор, Монголия (Central Geological Laboratory – CGL). На основании предыдущих исследований из набора исследуемых ССО были исключены образцы с содержанием Fe_2O_3 общее менее 0.5%, что соответствует пределу определения при использовании линии $FeK\beta_5$ в качестве аналитической [7], а также образцы пород, содержащих значительные количества карбонатов, поскольку анализ таких образцов требует индивидуального методического подхода [8]. Из комплектов почв производства НПО «Тайфун» и НИИПФ ИГУ, образцы которых отличаются только содержанием техногенных микроэлементов, были выбраны образцы с их фоновым содержанием: СДПС-1, СКР-1 и СЧТ-1. В паспортах большинства выбранных 56 ССО указаны сведения о содержании двухвалентного железа (в пересчете на оксид FeO): как аттестованное для 38, как ориентировочное (информационное) для 6, для 12 образцов данные не приводятся.

Выбранные ССО с аттестованным содержанием FeO были использованы для построения градуировки. Содержание Fe_2O_3 общее в них составляет 0.5-24.4 % мас., содержание FeO – 0.30-10.33 % мас. В качестве градуировочного параметра использовали отношение содержаний двухвалентного и общего железа, представленных в виде оксидов (FeO/Fe_2O_3 общее), которое изменялось в диапазоне 0.09-0.83. Градуировочный набор ССО включает различные типы горных пород: изверженные от ультраосновного до кислого состава, силикатные и силикатно-карбонатные осадочные горные породы. Сведения о содержании FeO в стандартных образцах, выбранных в качестве градуировочного набора, приведены в таблице 1.1.1.

Измерения проводили с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S4 Pioneer (Bruker AXS), оснащенного рентгенооптической системой по Соллеру и рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Напряжение на рентгеновской трубке при измерениях составляло 50 кВ, ток – 40 мА. Рентгеновское излучение регистрировалось сцинтилляционным счетчиком. В качестве монохроматора использовался кристалл $LiF(220)$ с коллиматором 0.23° , обеспечивающим оптимальное соотношение интенсивности и разрешения. Все образцы прессовали на подложке из борной кислоты в виде таблеток диаметром 40 мм. Интенсивность измеряли в положениях гониометра, соответствующих энергиям 7058 эВ (линия $FeK\beta_{1,3}$), 7108 эВ (линия $FeK\beta_5$) и

7160 эВ (фон). Экспозиция 10 сек для линии FeK $\beta_{1,3}$ и 300 сек для линии FeK β_5 обеспечивает статистическую погрешность измерения интенсивности линий на уровне менее 1 % отн.

Таблица 1.1.1 – Стандартные образцы состава горных пород и почв, выбранные для градуировки

Производитель	СО	Состав образца	FeO, % мас.	Fe ₂ O ₃ общ, % мас.
ИГХ СО РАН	ССЛ-1 (ГСО 3191-85)	Метаморфический сланец	4.65±0.17	7.6±0.1
	СГ-3 (ГСО 3333-85)	Щелочной агпайтовый гранит	1.61±0.06	4.50±0.07
	СКД-1 (ГСО 6103-91)	Кварцевый диорит	3.79±0.15	5.55±0.12
	ССВ-1 (ГСО 6104-91)	Святоносит	2.51±0.09	5.41±0.11
	БИЛ-1 (ГСО 7126-94)	Донный ил оз.Байкал	1.60±0.09	7.02±0.15
	БИЛ-2 (ГСО 7176-95)	Донные отложения оз.Байкал	3.50±0.14	5.39±0.11
	СГД-2А (ГСО 8670-2005)	Габбро эссе克斯итовое	6.23±0.13	11.33±0.12
	СТ-2А (ГСО 8671-2005)	Трапп	10.33±0.14	14.62±0.14
	ГБПГ-1 (ГСО 8871-2007)	Гранат-биотитовый плагиогнейс	4.14±0.13	6.06±0.14
	СГ-4 (ГСО 10135-2012)	Субщелочной гранит	1.82±0.05	3.06±0.03
НИИПФ ИГУ	ССн-1 (ГСО 10171-2012)	Сыннырит	0.61±0.06	1.35±0.03
	ООКО153 (ГСО 5360-90)	Почва дерново-подзолистая московская	0.5±0.1	3.00±0.04
	ООКО201 (ГСО 5361-90)	Отложения рыхлые алюмосиликатные аномальные	1.3±0.2	5.24±0.05
	ООКО202 (ГСО 5362-90)	Отложения рыхлые карбонатносиликатные фоновые	1.5±0.2	4.59±0.05
	ООКО203 (ГСО 5363-90)	Отложения рыхлые алюмосиликатные фоновые	2.2±0.2	6.28±0.06
	ООКО301 (ГСО 5365-90)	Ил терригенный фоновый	3.3±0.3	8.80±0.07
	ООКО302 (ГСО 5366-90)	Ил карбонатно-терригенный аномальный	1.9±0.2	5.44±0.05
	ООКО303 (ГСО 5367-90)	Ил корбонатный фоновый	1.1±0.2	5.88±0.05
НИИПФ ИГУ, АО ВАМИ	ГПОС101 (ГСО 811-89П)	Алевролит полево-шпат-кварцевый	4.8±0.01	7.20±0.06
	СБ-1 (ГСО 729-75)	Боксит	2.2±0.1	24.4±0.1

Продолжение таблицы 1.1.1

Производитель	СО	Состав образца	FeO, % мас.	Fe ₂ O ₃ общ, % мас.
НИИПФ ИГУ	ДВМ (ГСО 4317-88)	Меймечит богатый оливином	6.8±0.2	12.55±0.09
	ДВБ (ГСО 4318-88)	андезибазальт двупироксеновый	5.75±0.08	8.6±0.08
	ДВГ (ГСО 4322-88)	Гранит грейзенизированный	1.65±0.05	2.00±0.03
	ДВА (ГСО 4319-88)	Гиалоандезит роговообманковый	3.01±0.07	7.86±0.08
	ДВД (ГСО 4320-88)	Дацит роговообманковый	4.89±0.08	6.75±0.05
	ДВР (ГСО 4321-88)	Риодакит альбитизированный	2.42±0.06	3.32±0.04
	ДВТ (ГСО 4323-88)	Трахириолит	0.69±0.04	1.71±0.03
НИИПФ ИГУ, ИО РАН	ООПЕ101 (ГСО 5368-90)	Глина терригенная	0.6±0.1	6.92±0.06
	ООПЕ201 (ГСО 5369-90)	Ил вулканогенно-терригенный	2.9±0.3	11.82±0.11
	ООПЕ402 (ГСО 5371-90)	Ил кремнистый	1.2±0.2	5.05±0.05
	ООПЕ501 (ГСО 5372-90)	Глина красная глубоководная	0.20±0.06	9.23±0.07
CGL	LNS (CGL-006)	Нефелиновый сиенит	0.80±0.06	2.63±0.13
	MBL-1 (CGL-007)	Базальт	6.15±0.16	9.85±0.06
	MGT-1 (CGL-008)	Гранит	1.81±0.11	2.44±0.05
	MDR (CGL-011)	Диорит	4.82±0.22	8.10±0.11
	MGR-T (CGL-012)	Габбро	2.00±0.12	4.22±0.13
	MGR-N (CGL-013)	Габбро	4.57±0.22	10.99±0.30
	HNS (CGL-015)	Нефелиновый сиенит	2.60±0.112	4.67±0.11

В качестве метода сравнения использовалась методика НСАМ № 50-Х «Определение оксида железа (II) в силикатных горных породах титриметрическим бихроматным методом», основанная на кислотном разложении образца смесью серной и плавиковой кислот и последующем титровании пробы раствором бихромата калия с дифениламиносульфокислотой в качестве индикатора.

На рисунке 1.1.1 представлены спектры в области линии FeK $\beta_{1,3}$ образцов ООПЕ501 (глина) и MBL-1 (базальт), выбранных по следующему критерию: при близком содержании Fe₂O₃ общ (9.23 и 9.85 % мас. соответственно) доля двухвалентного железа относительно общего отличалась в несколько раз (2 и 69 %, соответственно).

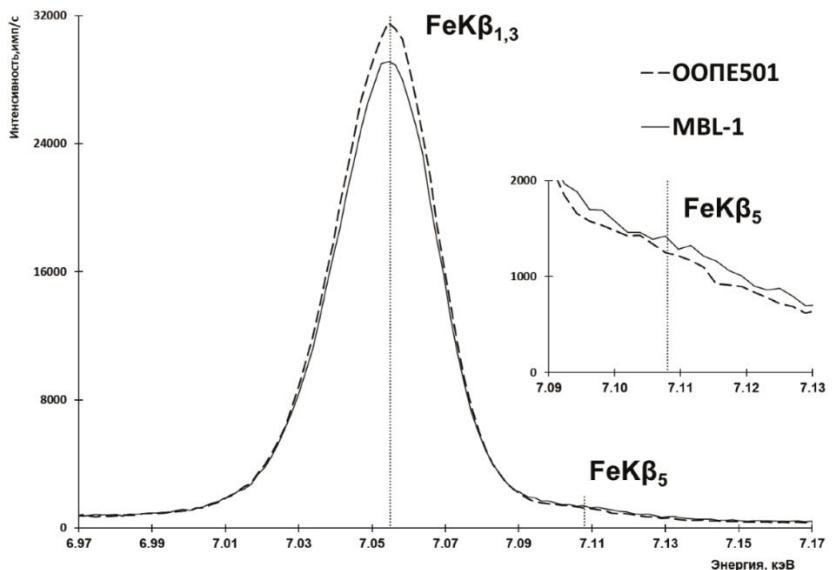


Рисунок 1.1.1 – Рентгенофлуоресцентные спектры стандартных образцов ООПЕ501 и MBL-1 в области линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$

Для приведенных спектров интенсивность в области линии $\text{FeK}\beta_5$ отличается на 12 %, что не может быть объяснено только лишь разницей в содержании общего железа (которое составляет менее 1 % отн.). В качестве аналитического параметра использовали отношение интенсивности линии $\text{FeK}\beta_5$ к интенсивности линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$, которая максимально близка по энергии к линии $\text{FeK}\beta_5$, что позволяет минимизировать влияние эффектов вторичной флуоресценции и поглощения, а также учесть влияние различия в содержании общего железа. Поскольку линия $\text{FeK}\beta_{1,3}$ обусловлена переходом K-M_{2,3}, в котором не задействованы валентные оболочки, ее интенсивность в меньшей степени подвержена влиянию химической связи и определяется в основном содержанием общего железа. Таким образом, подход основан на аппроксимации зависимости отношения интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$ от валентного состояния железа, которое может быть представлено как отношение содержаний FeO и $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$.

На рисунке 1.1.2 приведена зависимость отношения интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$ ($I(\text{FeK}\beta_5)/I(\text{FeK}\beta_{1,3})$) от отношения содержаний FeO и $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$ ($C(\text{FeO})/C(\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}})$) для выбранного градуировочного набора ССО. Градуировка (квадратичное уравнение) с включением члена, пропорционального содержанию общего железа, позволило достигнуть величины остаточного отклонения регрессии 0.07 и коэффициента корреляции 0.98. На рисунке 1.1.3 показано соответствие результатов рентгенофлуоресцентного анализа ($C(\text{FeO})^{\text{PFA}}$) и аттестованных содержаний FeO ($C(\text{FeO})^{\text{атт}}$).

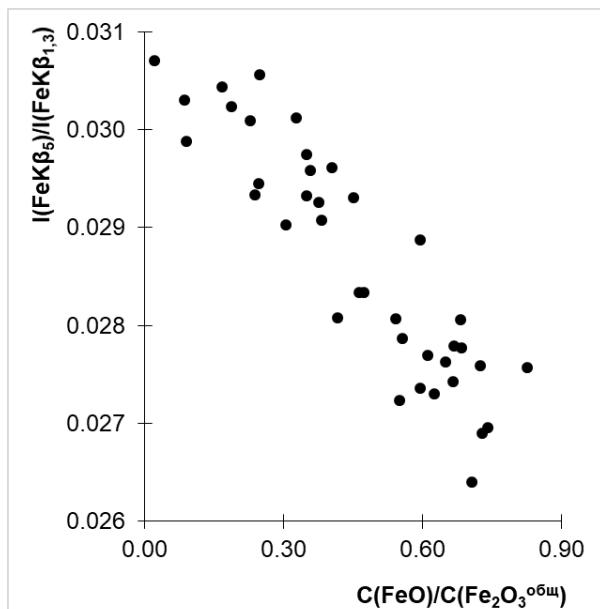


Рисунок 1.1.2 – Зависимость отношения интенсивностей линий FeK β_5 и FeK $\beta_{1,3}$ от отношения содержаний FeO и Fe₂O_{3общ} для 38 стандартных образцов состава почв, изверженных и осадочных горных пород

Линейная зависимость (рисунок 1.1.3) характеризуется тангенсом угла наклона близким к 1 (0.97), свободным коэффициентом близким к 0 (0.07), коэффициентом корреляции 0.96, что свидетельствует об удовлетворительном соответствии между полученными результатами. В таблице 1.1.2 приведены результаты определения содержания FeO с помощью предложенного подхода РФС ($C(FeO)^{РФС}$) в семи ССО состава почв и пяти ССО силикатных горных пород, в которых сведения о содержании FeO отсутствуют в паспортах, а также результаты анализа методикой НСАМ № 50-Х ($C(FeO)^T$).

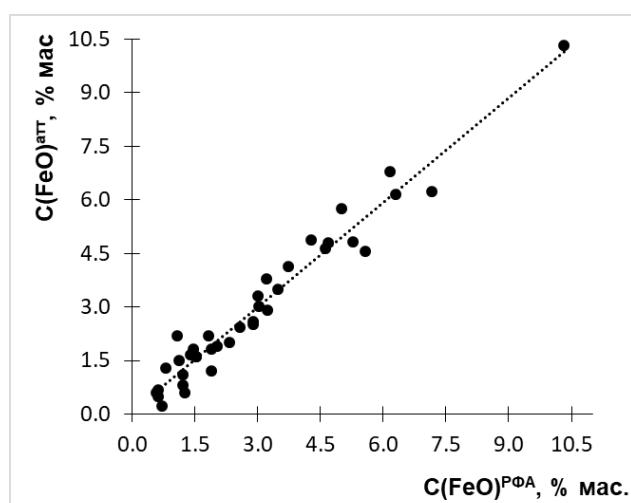


Рисунок 1.1.3 – Соответствие аттестованных ($C(FeO)^{att}$) и найденных ($C(FeO)^{РФС}$) содержаниями FeO для градуировочного набора ССО

Таблица 1.1.2 – Результаты методики НСАМ № 50-Х и рентгенофлуоресцентного определения FeO в ССО состава почв и горных пород

Производитель	Шифр СО	Состав образца	$Fe_2O_3\text{общ}\pm\Delta$, % мас.	$C(FeO)^T\pm\Delta$, % мас.	$C(FeO)^{РФА}\pm\Delta$, % мас.
CGL	MGL-GAS (CGL-001)	Серпентинит	8.00±0.22	0.23±0.09	0.23±0.03
	MGL-AND (CGL-009)	Анdezит	5.43±0.18	1.37±0.25	2.04±0.29
	MBL-D (CGL-014)	Базальт	12.66±0.24	8.15±0.65	8.80±1.23
	TsH-1 (CGL-301)	Каштановая почва	5.65±0.29	1.60±0.29	1.44±0.20
	H-2 (CGL-302)	Почва	4.99±0.30	1.35±0.24	1.13±0.16
НПО «Тайфун» НИИПФ ИГУ	СДПС-1 (ГСО 2498-83)	Дерново-подзолистая супесчаная почва	0.99±0.05	0.62±0.17	0.42±0.06
	СКР-1 (ГСО 2501-83)	Красноземная почва	7.86±0.08	0.78±0.21	0.35±0.05
	СЧТ-1 (ГСО 2507-83)	Почва чернозем типичный	3.48±0.06	0.61±0.16	0.45±0.06
НИИПФ ИГУ	ООКО151 (ГСО 5358-90)	Почва светло-каштановая прикаспийская	4.90±0.05	0.74±0.20	1.00±0.14
	ООКО152 (ГСО 5359-90)	Почва чернозем курский	3.83±0.04	0.60±0.16	0.40±0.06
ЗСИЦ	СО-4 (ГСО 7221-96)	Нефелиновая порода	10.42	5.76±0.46	6.03±0.84
	СО-12 (ГСО 7224-96)	Гранит	2.67±0.07	1.69±0.30	1.71±0.24

Расхождение между результатами рентгенофлуоресцентного и титриметрического определения содержания FeO составило 0.33 % мас., что сопоставимо с оценкой погрешности используемой в работе методики титриметрического анализа (0.30 % мас.). В таблице 1.1.3 приведены результаты определения содержания FeO с помощью предложенного подхода методом РФА ($C(FeO)^{РФА}$) в шести СО силикатных горных пород, а также приведенные в паспортах ориентировочные значения ($C(FeO)$).

На рисунке 1.1.4 приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа ($C(FeO)^{РФА}$) к опорным значениям ($C(FeO)^{оп}$), за которые принимали результаты титриметрического определения либо ориентировочное значение. Линейная зависимость характеризуется тангенсом угла наклона близким к 1 (0.93), свободным коэффициентом близким к 0 (0.15), коэффициентом корреляции 0.98, что свидетельствует об удовлетворительном соответствии между полученными результатами. На рисунке 1.1.5 визуализированы итоговые результаты определения содержания FeO в 20 ССО в сравнении с опорными значениями; также приведены содержания $Fe_2O_3\text{общ}$.

Таблица 1.1.3 – Ориентировочные содержания и результаты рентгенофлуоресцентного определения FeO в ССО состава горных пород и руд

Производите ль	Шифр СО	Состав образца	Fe_2O_3 общ ^{атт} $\pm\Delta$, % мас.	C(FeO), % мас.	C(FeO) ^{PФA} $\pm\Delta$, % мас.
НИИПФ ИГУ, АО ВАМИ	СНС-1 (ГСО 725-75)	Нефелиновая руда	3.25 \pm 0.06	1.43	1.68 \pm 0.23
	СБ-2 (ГСО 730-75)	Боксит	28.8 \pm 0.1	3.89	3.03 \pm 0.42
ИГХ СО РАН	СДУ-1 (ГСО 4233-88)	Дунит	8.91 \pm 0.07	5.54	5.56 \pm 0.78
	СЧС-1 (ГСО 8549-2004)	Черный сланец	5.57 \pm 0.13	3.17	2.93 \pm 0.41
	СЛг-1 (ГСО 8550-2004)	Черный сланец	7.47 \pm 0.17	5.11	5.32 \pm 0.75
ЗСИЦ	СО-11 (ГСО 7223-96)	Аргиллит	4.02 \pm 0.08	2.21	2.78 \pm 0.39

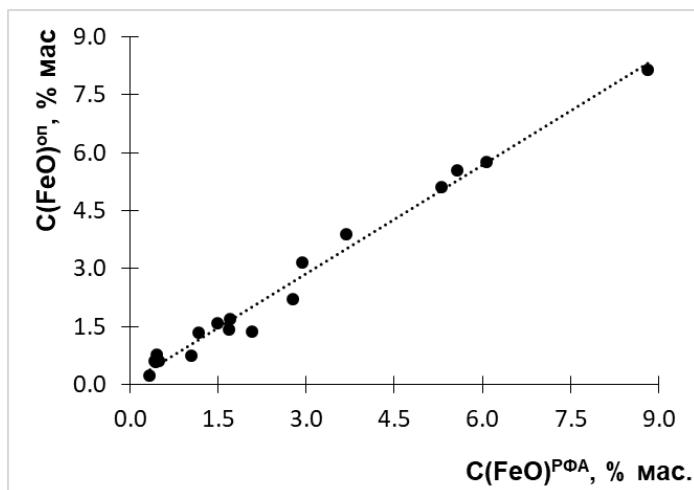


Рисунок 1.1.4 – Соответствие между результатами рентгенофлуоресцентного (C(FeO)^{PФA}) и опорным значением содержания FeO (C(FeO)^{оп})

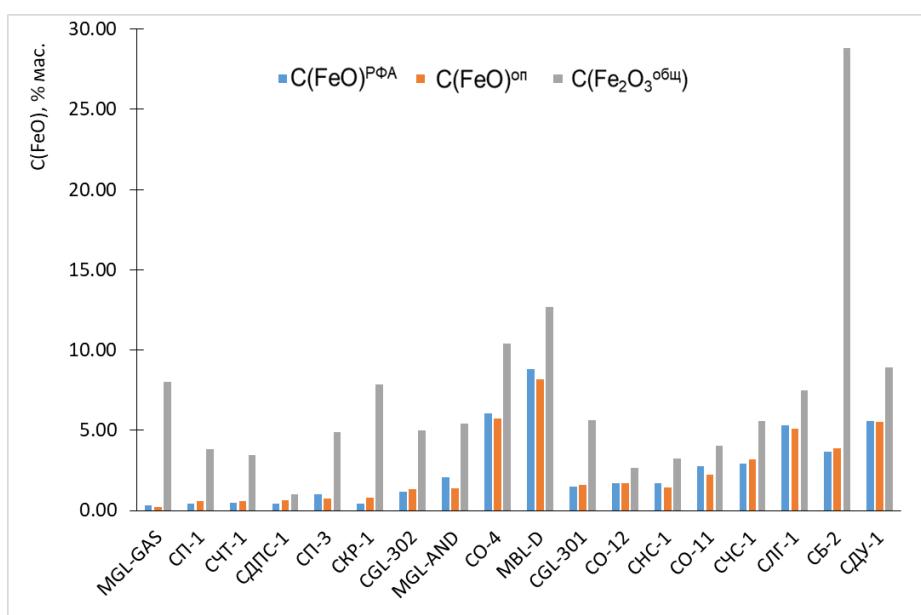


Рисунок 1.1.5 – Значения опорных и рентгенофлуоресцентных определений содержания FeO относительно содержаний Fe₂O₃общ для 20 ССО разных составов

Различие между опорными значениями и найденными предложенным способом содержаниями FeO варьирует в диапазоне 0.02-0.70 % мас. Таким образом, предлагаемая методика РФС обеспечивает удовлетворительную точность при оценке доли двухвалентного железа от общего.

Практическая ценность полученных данных о массовой доле FeO в стандартных образцах состава почв, изверженных и осадочных горных пород заключается в расширении списка СО для градуировки по FeO, что повышает достоверность результатов анализа проб с различным составом матрицы.

1.1.2 Рентгенофлуоресцентное определение Cu, Zn, As и Pb в техногенных почвах г. Свирска

При изучении состояния окружающей среды территории Байкальского региона, находящихся в зоне антропогенного влияния, необходимы данные по элементному составу компонентов среды, включая почвы и растения. Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержаний некоторых токсичных элементов в растениях, собранных в техногенной зоне г. Свирска (Иркутская область), приведены в отчете НИР за 2024 г и были представлены в статье [9]. Исследования 2025 г. посвящены определению уровней содержания токсичных элементов в загрязненных почвах г. Свирска, с целью изучения поведения элементов-токсикантов в системе почва-растение.

Выбор определяемых элементов обусловлен, прежде всего, тем, что при производстве мышьяка использовались сульфидные руды, содержащие Cu, Zn, As и Pb. Элементы Zn, As и Pb относятся к элементам 1 класса опасности для здоровья человека (высокая опасность), медь – к элементам 2 класса опасности (умеренная опасность) [10].

Образцы готовили к измерению в виде таблеток на подложке из борной кислоты. Почвы были предварительно истерты и высушенны в сушильном шкафу при температуре 105° С в течение 2 часов. Навеску 2 г почвы смешивали с 0.2 г синтетического воска, как связующего вещества, в яшмовой ступке. Из смеси прессовали излучатель при усилии 12 тонн.

На рисунке 1.1.6 приведены спектры образцов загрязненных почв и ССО почвы СЧТ-3 [11]. Как видно, интенсивности линий элементов Cu, Zn, As и Pb в загрязненных почвах значительно превосходят аналитические сигналы от ССО. Содержания элементов в СЧТ-3 составляют, мкг/г: Cu 270, Zn 460, As 40 и Pb 260. Эти содержания выше, чем средние концентрации в природных почвах согласно данным Кабата-Пендиас [12], мкг/г: Cu – 6-60, Zn – 17-236, As – 6.7 – 8.7 и Pb – 10-70. В почвах г. Свирска более высокие содержания этих элементов (рисунок 1.1.6).

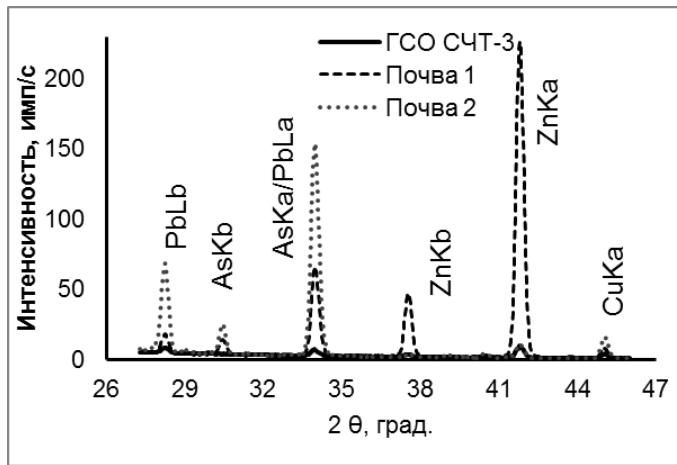


Рисунок 1.1.6 – Область рентгеновского спектра для определения целевых элементов в почвах разного состава

В лаборатории имеются следующие ССО состава почвы и осадков: GSS-6 и NCS DC 73026 [13], СГХМ-4 и СГХ-5 [14], ССК-1, ССК-2, СКР-1, СКР-2, СДПС-1, СДПС-3, СЧТ-1 и СЧТ-3 [11], JSd-2 и JSd-3 [15] и SdAR-M2 [16], осадок обогащенный металлами. Были приготовлены смеси MIX-1 и MIX-2 смешиванием почв GSS-6 и СЧТ-1 в яшмовой ступке в соотношениях 1:1 и 1:3, соответственно. Смеси были включены в градуировочный набор ССО, как образцы для средней области содержаний элементов. Диапазоны определяемых содержаний составили (% мас.): Cu 0.0009-0.1114; Zn 0.0010-0.2070; As 0.0003-0.7; Pb 0.00034-0.0808.

Измерения интенсивностей аналитических Ка-линий Cu, Zn и As и PbL β -линии выполнены на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия) в вакууме при напряжении на рентгеновской трубке с Rh-анодом 50 кВ и силе тока 40 мА.

Содержания элементов рассчитывали способами внешнего стандарта (1), стандарта-фона (2) и a -коррекции с вариабельными коэффициентами (3):

$$C_i = a_0 + a_1(I_i + K), \quad (1)$$

$$C_i = b_0 + b_1 \frac{I_i + K}{I_{sc}}, \quad (2)$$

$$C_i = m_i I_i (1 + \sum \alpha_{ij} C_j), \quad (3)$$

где C_i – содержание определяемого элемента i ; I_i – интенсивность флуоресценции элемента i ; a_0 , a_1 , b_0 , b_1 и m_i – коэффициенты графика; I_{sc} – интенсивность излучения Ка-линии Rh-анода рентгеновской трубы, некогерентно рассеянная образцом, $K = k_j \times I_j$ – коррекционный фактор, выражющий вклад интенсивности влияющего элемента j в интенсивность определяемого элемента i при перекрытии линий, близко расположенных на рентгеновском

спектре; C_j – содержание влияющего элемента j ; α_{ij} – вариабельные коэффициенты матричной коррекции.

Результаты рентгенофлуоресцентного определения верифицировали с помощью данных атомно-абсорбционной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Полученные данные разделены на классы (группы) с помощью факторного анализа (программа STATISTICA 10.0). Содержания определяемых элементов, полученные методами AAC и МС-ИСП, а также интенсивности некогерентно рассеянного образцом излучения анода рентгеновской трубки (I_{sc}) были использованы в качестве дополнительных признаков при классификации. В результате удалось выделить группы образцов и найти различия между ними, исходя из элементных составов почв (рисунки 1.1.7 и 1.1.8).

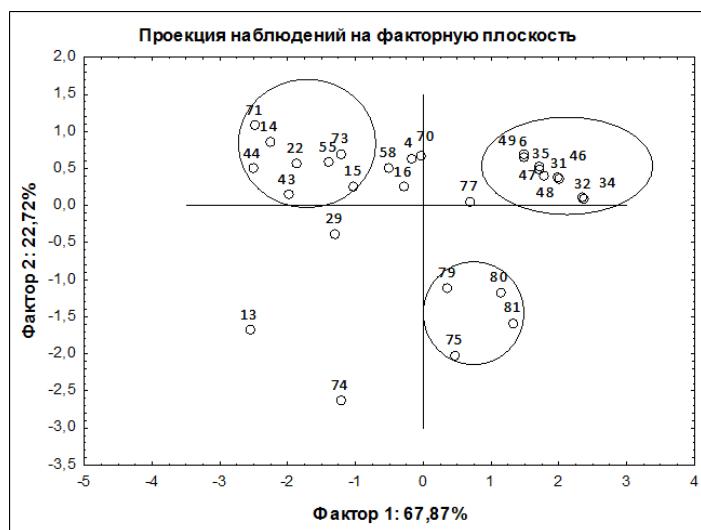


Рисунок 1.1.7 – Проекция наблюдений на факторную плоскость



Рисунок 1.1.8 – Проекции переменных на факторную плоскость

Два основных фактора описывали 90.6 % вариаций данных. Вклад в фактор 1 (67.9 % вариаций составов) вносят значительно варьирующие содержания Cu, As и Pb. Фактор 2 (22.7 %) связан с вариациями содержаний Zn. Рисунок 1.1.7 представляет группы образцов

с близкими составами и отдельно расположенные образцы, составы которых значительно отличаются от основной массы (образцы 13 и 74). Действительно, содержание Zn в образце 13 самое высокое (1.025 % мас. по данным AAC). В образце 74 второе по величине содержание Zn – 0.305 % мас. (AAC), зато в нем больше всего содержится меди – 0.593 % мас. (MC-ИСП). Пробы в верхнем левом углу (рисунок 1.1.8) отличаются от остальных повышенными содержаниями As и Pb. Причем, чем дальше от оси Фактора-1, тем выше содержание этих элементов в них. В образцах из правого верхнего угла содержится немного элементов, поскольку они отрицательно коррелируют с главными компонентами. В четырех образцах из нижнего правого угла содержатся медь и цинк, но содержания мышьяка и свинца невысокие.

Сравнение результатов AAC и MC-ИСП с результатами РФА, полученными по способу стандарта-фона (2), указывает, что такой способ обеспечивает аналитическими данными, устойчивыми к незначительным матричным эффектам. Содержания определяемых элементов в группе проб из правого верхнего угла и в образцах, расположенных близко к осям X и Y (рисунок 1.1.7), рассчитанные способом стандарта-фона, удовлетворительно согласуются с опорными данными, полученными AAC и MC-ИСП (таблица 1.1.4).

Таблица 1.1.4 – Результаты определения содержаний элементов в загрязненных почвах методами РФС, AAC и MC-ИСП

Элемент	Содержание, мкг/г					
	Образец 31		Образец 4		Образец 49	
	РФА	AAC	РФА	AAC / MC-ИСП*	РФА	AAC / MC-ИСП*
Cu	34±9	35±4	144±13	141±14	34±5	29±11
Zn	84±9	77±15	213±19	205±15	103±11	95±28
As	20±6	21±8	612±56	500±40*	122±27	126±10*
Pb	46±6	49±28	247±22	237±19	59±7	65±7*

Относительные погрешности (ОП) между результатами определения содержания по способу (2) и опорными значениями, ниже значений ОП между результатами определения содержания по способу внешнего стандарта (1) и опорными значениями (рисунки 1.1.9), что соответствует классической теории РФС [17]. Значения ОП, в основном, не превышает 10 % отн. Образцы из левого верхнего сектора и нижних секторов (рисунок 1.1.7), показали совершенно другие тенденции. Применение способа (2) позволило снизить погрешности определения по сравнению с внешним стандартом для части проб, однако для образцов (13, 14, 22, 43, 44, 55, 71) они все еще были высокие (% отн.): для Cu достигает 37, Zn – 21, As – 20 и Pb – 18. Как показывают рисунки 1.1.7 и 1.1.8, это образцы почв с высокими содержаниями As, Pb и Cu и образец 13 с самым высоким содержанием цинка. Способ (3), коррекцию с α -вариабельными коэффициентами, применили для расчета содержаний в этих

образцах. Кроме содержаний определяемых элементов (Cu, Zn, As и Pb), рассчитывали содержание макрокомпонентов почвы (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , S, K_2O , CaO , TiO_2 , MnO и Fe_2O_3 _{общ.}) и определяли потери при прокаливании (ППП). На конечной стадии расчетов содержания были нормализованы, приведя элементный состав (сумму содержаний) к 100 %, т.е. $\Sigma C_i + \Sigma C_j + \text{ППП} = 100 \%$.

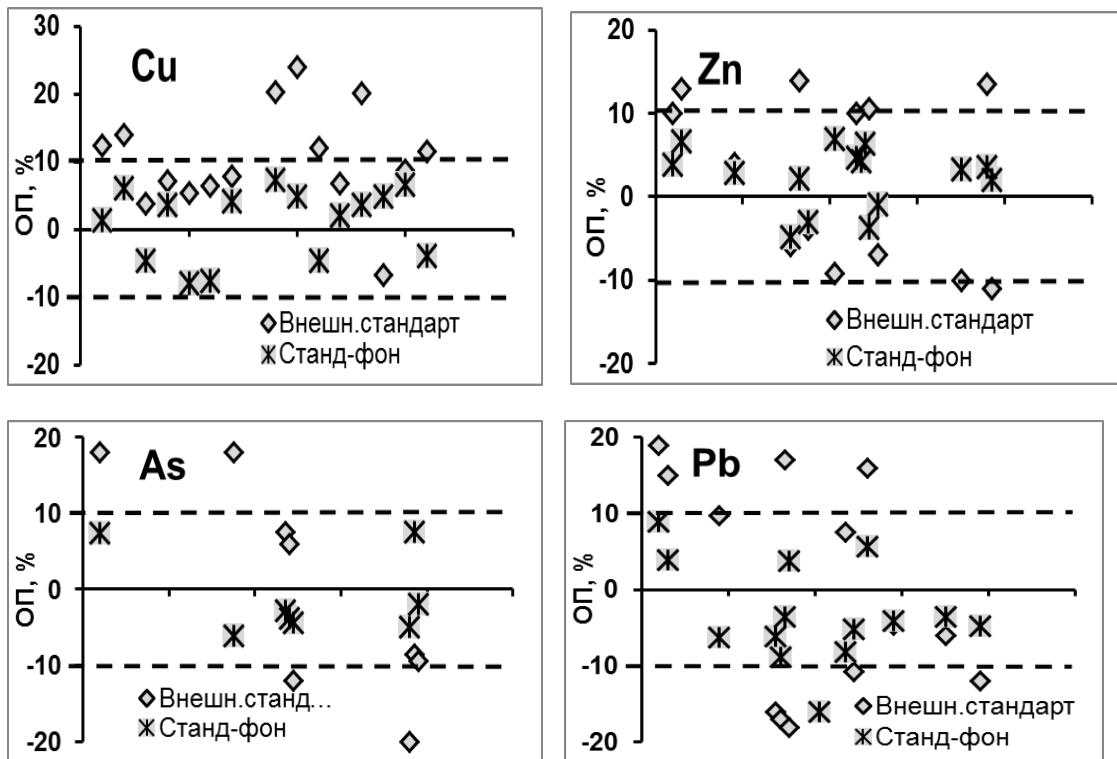


Рисунок 1.1.9 – Относительная погрешность определения Cu, Zn, As и Pb в почвах г. Свердск по способу внешнего стандарта и стандарт-фона

Применение a -коррекции либо незначительно уменьшило ОП для значений Zn, As, Pb (рисунок 1.1.10), либо погрешности остались на прежнем уровне (Cu). Дело в том, что теоретические a_{ij} -коэффициенты, рассчитанные для диапазона определения, который представлен имеющимися ССО, не учитывают более широкие вариации составов реальных проб. Таким образом, погрешности определения содержаний Cu, Zn, As и Pb в загрязненных почвах г. Свердск с помощью способа (3) остаются высокими.

Таблица 1.1.5 представляет содержания анализов, найденные РФА по способу стандарта-фона для некоторых образцов загрязненной почвы, в сравнении с опорными значениями. Для образцов из верхнего левого угла (рисунок 1.1.7) ОП могут достигать (%): Cu 37, Zn 21, As 20 и Pb 28. Таким образом, требуется поиск более эффективных способов учета матричных эффектов при РФА загрязненных почв, химические составы которых отличаются от составов градуировочных ССО.

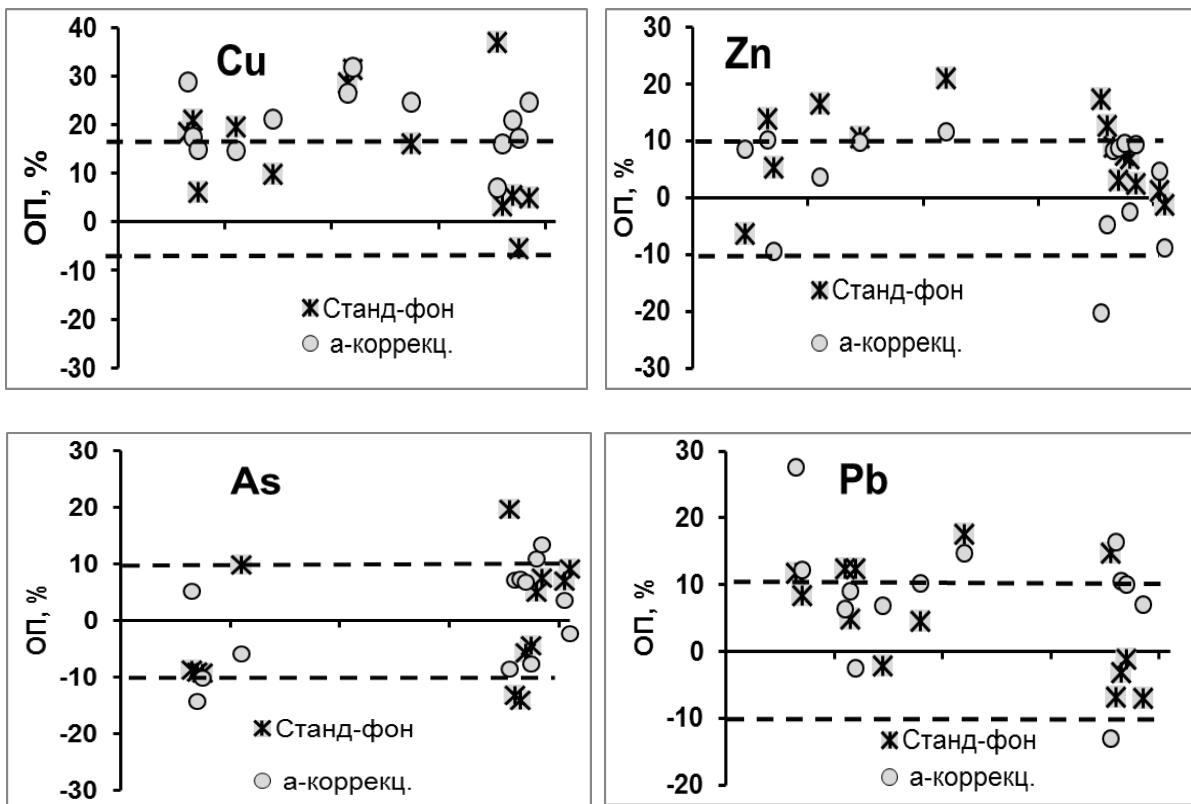


Рисунок 1.1.10 – Относительная погрешность определения Cu, Zn, As и Pb (повышенные содержания) в почвах г. Свирск по способу внешнего стандарта и стандарт-фона

Таблица 1.1.5 – Результаты определения повышенных содержаний элементов в загрязненных почвах методами РФС, AAC и МС-ИСП

Элемент	Содержание, мкг/г					
	Образец 74		Образец 22		Образец 13	
	РФА	AAC / МС-ИСП*	РФА	AAC / МС-ИСП*	РФА	AAC / МС-ИСП*
Cu	6242±313	5931±59*	642±65	550±43	533±48	473±44
Zn	2933±232	3172±66*	482±42	445±36	10250±410	11143±557
As	146±21	164±14*	4164±250	4421±353*	1812±157	1780±142*
Pb	26±4	25±15	1290±105	1334±107*	890±86	970±93

Проведенные исследования по выбору оптимального способа учета матричных эффектов при определении содержания Cu, Zn, As и Pb в загрязненных почвах г. Свирска показали, что способ стандарта-фона является подходящим способом для образцов почвы, чьи элементные составы близки или незначительно отличаются от составов градуировочных образцов сравнения. Результаты исследования применены для оценки уровня загрязнения техногенных почв г. Свирск [18].

1.2 Рентгенодифракционный анализ. Кристаллохимические особенности и фазовая стабильность минералов

Современные исследования фазовой стабильности и механизмов структурной деформации микропоритных фаз сочетают *in situ* высокотемпературную дифракцию и *ex situ*

ИК-спектроскопию. Такой комплекс методов позволяет проводить мониторинг структурных изменений, устанавливать температурные границы устойчивости фаз и выявлять точки фазовых переходов, а также получать репрезентативные данные для развития методического обеспечения исследований структурного состояния изучаемых минеральных систем. В последние годы исследования кристаллохимических свойств сложных силикатов с цепочечными элементами в структурах приобрели значимость для разработки биоактивной стеклокерамики. Минералы с трубчатыми структурами обладают отличительными оптическими характеристиками, что открывает новые возможности для их использования в фотоэлектрических устройствах, оптических сенсорах, а также в солнечных батареях и светодиодах (например, [19, 20]).

В задачи на 2025 год входили следующие комплексные исследования:

- фазовой стабильности минералов группы скаполита, механизмов структурной деформации и зависимости структурных изменений микропористых фаз от температуры и режимов проведения экспериментов с использованием высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции;
- кристаллохимических особенностей и роли внекаркасных дополнительных анионных и катионных комплексов в ионнообменных процессах минерала франкаменинта, $K_3Na_3Ca_5(Si_{12}O_{30})(F,OH)_4 \cdot nH_2O$, который встречается в щелочных породах Мурунского массива.

Скаполиты, $M_4[T_{12}O_{24}]A$, где $M = Na, K, Ca, Sr, Ba, Fe^{2+}$, $T = Si, Al, Fe^{3+}$, а $A = Cl, (CO_3), (SO_4)$ и в меньшей степени Br , кристаллизующиеся в пространственных группах $I4/m$ или $P42/n$, и образующие изоморфный ряд между мариалитом $Na_4[Al_3Si_9O_{24}]Cl$, и мейонитом $Ca_4[Al_6Si_6O_{24}]CO_3$, служат модельными объектами благодаря своему каркасному строению с системой каналов, содержащих внекаркасные катионы Ca^{2+}, Na^+ и анионные группы $(CO_3)^{2-}$ и $(SO_4)^{2-}$, а также анионы Cl^- . Структура скаполита характеризуется наличием сложных колец, образованных четырьмя тетраэдрами T , которые формируют колонки вдоль оси c . Состав скаполита выражается числом, обозначаемым как $Me(%)$, отражающим относительное содержание кальция по формуле: $Ca/(Ca+Na+K) \times 100$, которое соответствует доле мейонитового конечного члена в составе минерала. Исследованные образцы голубого скаполита имеют следующую усредненную кристаллохимическую формулу: $(Ca_{3.13}Na_{0.68}K_{0.02})[Al_{5.40}Si_{6.60}O_{24}](CO_3)_{0.58}(SO_4)_{0.16}Cl_{0.08}$, соответствующая $Me(%)$ 81.7.

Образцы франкаменинита из чароитовых пород Маломурунского массива, представленные двумя морфолого-цветовыми разновидностями: сиренево-серыми дендритовыми агрегатами (участки Старый и Восточный) и зелёными идиоморфными

кристаллами (участок Магистральный). Минерал образует уплощенные, розетковидные или радиально-лучистые агрегаты [21]. Структура франкаменита, типичного представителя трубчатых силикатов со сложной организацией внекаркасных катионных и анионных позиций, характеризуется наличием развитой системы каналов, содержащих подвижные катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) и анионные комплексы. Франкаменит содержит катионы (М-позиции), которые можно легировать ионами переходных металлов и лантанидов, что делает его перспективным для производства ионообменников и люминофоров [22, 23].

Методика высокотемпературной порошковой дифрактометрии реализована на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (геометрия Брэгга-Брентано, Cu-К α излучение, 40 кВ, 40 мА) с использованием нагревательной камеры HTK16 на воздухе. Экспериментальный режим предусматривал регистрацию дифрактограмм в интервале $10 - 60^\circ 2\theta$ с размером шага $2\theta = 0.02^\circ$ и временем экспозиции 1 с на шаг при ступенчатом нагреве до 750°C и последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ и дискретностью 25°C . Уточнение параметров элементарной ячейки выполнялось в программном пакете TOPAS 4.2 [24], а определение коэффициентов теплового расширения и ориентации главных осей тензора проводилось с применением программы TEV [25].

Кристаллическая структура образцов франкаменита была изучена с использованием автоматического дифрактометра Bruker AXS D8 VENTURE с использованием монохроматизированного рентгеновского MoKa излучения (50 кВ и 1 мА). Стратегия сбора данных была оптимизирована с помощью пакета APEX2 (Bruker AXS Inc) [26]. Дополнительно получены спектры поглощения и фотолюминесценции для корреляции оптических свойств с кристаллохимическими особенностями.

На основании данных РСМА установлены кристаллохимические формулы для образцов сиренево-серого и зелёного франкаменита:
 $K_{2.97}Ba_{0.01}Na_{2.74}Ca_{5.03}Mn_{0.08}Sr_{0.03}Fe_{0.01}[Si_{11.99}Al_{0.01}O_{30}](F_3(OH)) \cdot 0.64H_2O$ и
 $K_{2.85}Na_{2.66}Ca_{4.94}Sr_{0.08}Mn_{0.05}Fe_{0.05}[Si_{12}O_{30}](F_{3.06}(OH)_{0.94}) \cdot 0.83H_2O$, соответственно.

Высокотемпературное рентгеноструктурное исследование скаполита состава $Me(\%)$ 81.7 выявило существенные особенности структурных преобразований при термическом воздействии. Каркас структуры, образованный двумя типами четырехчленных тетраэдрических колец, демонстрирует различное поведение составляющих его тетраэдров T1 и T2. Кольца первого типа с апертурой $3.731(3) \times 3.731(3)$ Å (ecw = эффективная ширина канала = 1.03×1.03 Å), состоящие исключительно из кремниевых тетраэдров T1, и кольца второго типа диаметром $3.863(2)$ Å (ecw = 1.16×1.16 Å) со смешанным Si-Al составом позиций T2 формируют систему каналов, включающую восьмичленные кольца с апертурой $9.936(2) \times 4.798$ Å (ecw = 7.24×2.10 Å), где локализованы внекаркасные катионы натрия и

кальция. Позиция А занята С, Cl и S; группа CO₃ неупорядочена вокруг оси четвертого порядка.

Нагрев порошкового образца до 750 °C вызывает анизотропное изменение параметров элементарной ячейки: увеличение параметра *a* при практическом постоянстве параметра *c* (рисунки 1.2.1 и 1.2.2). Наблюдаемое структурное преобразование объясняется увеличением короткой оси "овального канала", вызывающим ротацию тетраэдров в направлении "наружу". Важным результатом исследования является установление температурного порога 400 °C, при котором наблюдается полное обесцвечивание голубой разновидности скаполита. Последующее восстановление исходной окраски при УФ-облучении, коррелирующее с выявленными структурными анизотропными изменениями, свидетельствует об обратимом фотохромном переходе. Данное явление обусловлено перераспределением зарядовых состояний в каркасной структуре, связанным с изменением локального окружения внекаркасных катионов и переориентацией анионных комплексов в структурных каналах.

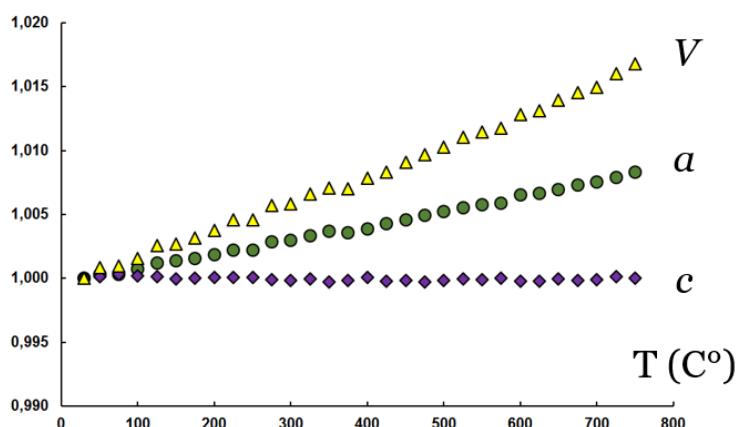


Рисунок 1.2.1 – Нормализованные (по отношению к измеренным при 30 °C) параметры элементарной ячейки голубого скаполита в зависимости от температуры

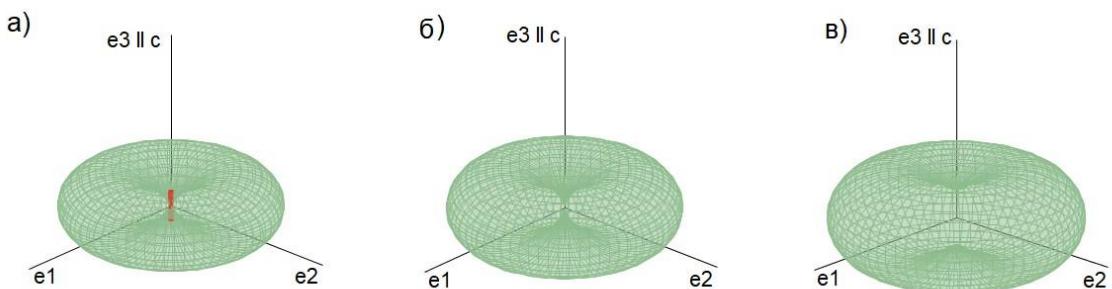


Рисунок 1.2.2 – Фигуры тензоров термического расширения кристаллической структуры голубого скаполита (при 250 (а), 500 (б) и 750 °C (в))

Рентгеноструктурный анализ образцов франкаменита выявил существенные кристаллохимические различия между его разновидностями. Средние межатомные расстояния в кремнекислородных тетраэдрах демонстрируют различную степень

дисторсии: для сиренево-серого франкаменита значения лежат в интервале 1.60(2) – 1.64(1) Å, тогда как для зелёной разновидности наблюдается значительно больший разброс 1.55(2) – 1.71(1) Å. Установлено удовлетворительное соответствие между средним количеством электронов, определенным методом электронно-зондового микронализа, и межатомными расстояниями, полученными при структурном уточнении.

Кристаллическая структура характеризуется наличием двух типов структурных полостей. Канал I, вытянутый вдоль оси *c* (рисунок 1.2.3) с эффективной шириной $\sim 4.7 \times 3.4$ Å, ограничен восьмичленными тетраэдрическими кольцами с расстояниями между атомами кислорода $\sim 7.4 \times 6.1$ Å и соответствует критериям микропористости. Полость II с эффективной шириной $\sim 2.1 \times 1.4$ Å имеет поперечное сечение $\sim 4.8 \times 4.1$ Å вдоль оси *a* (рисунок 1.2.3). Полости в канале I достаточно крупные и могут содержать "гостевые" атомы (по размерам соответствующие К и крупнее) и молекулы воды подобно микропористым материалам.

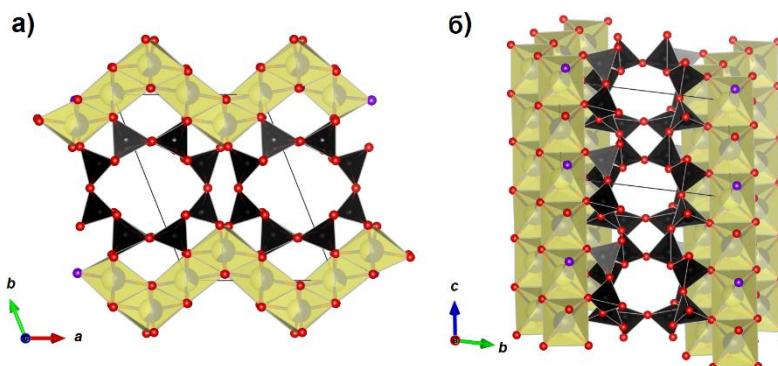


Рисунок 1.2.3 – Кристаллическая структура франкаменита в проекции вдоль оси *a* (а) и фрагмент кристаллической структуры в проекции вдоль оси *c* с апертурами канала I (б).

Si-тетраэдры окрашены в черный цвет, Ca/Na-полиэдры – в желтый.

Атомы кислорода, фтора и калия – красные, фиолетовые и зеленые сферы соответственно.

Частично закрашенные белым цветом сферы указывают на вакантные положения.

На рисунке (б) не показаны атомы К и H_2O

ИК-спектроскопия сиренево-серого франкаменита выявила наличие двух типов OH-анионов, интенсивность полос которых по-разному уменьшается при нагревании. Наблюданное различие в длинах связей <катион–анион> для полиэдров K1 и K2, K3 свидетельствует о более слабом взаимодействии катиона K1 с атомами кислорода по сравнению с K2 и K3, что объясняет наличие двух типов колебаний OH-анионов. Установлено, что большая апертура канала I облегчает миграцию молекул воды и способствует низкотемпературной дегидратации подобно установленным ранее в микропористых и трубчатых каркасах минералов [27, 28].

Согласно кристаллохимическим данным, результатам электронного парамагнитного резонанса и анализу спектров фотолюминесценции, можно заключить, что зеленоватая

окраска франкаменита, вероятно обусловлена переходами с переносом заряда Fe/Ti и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Проведенные исследования скаполита позволили установить закономерности структурной деформации алюмосиликатного каркаса в условиях высокотемпературного воздействия. Полученные результаты имеют практическое значение для развития методов диагностики и прогнозирования поведения минеральных систем. Комплексный методический подход позволяет прослеживать структурные изменения и устанавливать температурные границы устойчивости фаз. Выявленные закономерности термического поведения скаполитов могут быть использованы при разработке новых керамических материалов с заданными термическими характеристиками, а также для оптимизации технологических процессов термической обработки минерального сырья. Установленный механизм обратимого фотохромного перехода открывает перспективы для создания сенсорных материалов на основе алюмосиликатных каркасных структур, способных визуально индицировать температурное воздействие. Полученные данные о структурных преобразованиях при высокотемпературном воздействии могут быть использованы для прогнозирования поведения алюмосиликатных материалов в различных технологических процессах и природных условиях.

1.3 Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ и сканирующая электронная микроскопия. Определение состава минеральных включений микронных размеров, содержащих платину, в матрице сульфидных минералов

Определение состава включений микронных размеров, содержащих платину и другие элементы платиновой группы (ЭПГ), в матрице сульфидных минералов, в рудах и рудопроявлениях является необходимым этапом для выявления закономерностей проявления повышенных содержаний ЭПГ в рудных телах [29, 19]. Основными и широко распространенными методами определения состава фаз микронных размеров является рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [20, 21]. Определение состава включений методами РСМА, размер которых сопоставим с областью генерации анализируемого рентгеновского излучения (1-5 мкм), сталкивается с трудностями, обусловленными физическими процессами возбуждения характеристического рентгеновского излучения ускоренными электронами, вследствие чего аналитический сигнал содержит сигналы элементов включения и элементов окружающей матрицы. Размеры области генерации рентгеновского излучения зависят как от условий возбуждения (ускоряющее напряжение, размер сфокусированного пучка электронов), так и от состава анализируемого вещества, определяющего процессы торможения и рассеяния электронов и поглощении

анализируемого излучения. [20, 21]. Несмотря на многочисленные публикации, посвященные анализу включений платиновых фаз в геологической литературе, среди которых упомянём лишь некоторые [22-25], погрешность определения платины во включениях часто остается неоцененной. Идентификация самого распространенного минерала платины – сперрилита, стехиометрический состав PtAs_2 – обычно не вызывает затруднений. Определение содержания платины и сопутствующих элементов в сложных частицах, содержащих соединения Pt с Pd, Bi, Te, Sb, находящихся в окружении матрицы минералов сульфидов меди, железа, никеля, вызывает трудности в идентификации минеральных фаз и примесных элементов в таких частицах.

Представленное исследование посвящено изучению факторов, влияющих на определение содержания платины и сопутствующих элементов, во включениях микронных размеров в матрице минералов сульфидов меди и железа. Оценку области генерации рентгеновского излучения платины и эффектов флуоресценции проводили по схеме, описанной нами ранее для палладиевых минеральных включений [26].

Объектами исследования являлись минеральные включения микронных размеров, содержащие Pt и некоторые другие ЭПГ, в окружающих матрицах сульфидных минералов (халькопирит, борнит, арсенопирит и др.) в образцах рудопроявления платинометальной провинции Медек [25]. Изучаемые образцы представляли собой аншлифы отобранных фрагментов горной породы.

Поиск минералов платиновой группы и первичная оценка содержаний элементов проводились на сканирующем электронном микроскопе TESCAN TIMA с установленными энергодисперсионными детекторами PulseTor 30 (EDAX Element 30 in compatibility mode) в режиме автоматического сканирования по обнаружению тяжелых элементов («Bright phase search») при ускоряющем напряжении 25 кВ.

Определение состава проводили на СЭМ MIRA 3 LMH (TESCAN, Чехия) и рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония). Форма платиновых включений, их размеры, распределение в матрице сульфидных минералов, качество поверхности образцов были изучены на СЭМ MIRA 3 LMH (MIRA) в режиме измерения вторичных (SE, Secondary Electrons) и обратно рассеянных электронах (BSE, Back Scattering Electrons). Определение элементного состава включений и окружающей матрицы были проведены на СЭМ MIRA 3 LMH с помощью системы микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия), с использованием заводской стандартизации. Метод матричной коррекции системы микроанализа Aztec

опирается на модификацию метода XPP [27]. Измерения выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ, диаметре пучка ≈ 100 нм, поглощенном токе 4.4-4.6 нА.

Анализ элементного состава включений также был проведен на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 с кристаллодифракционными спектрометрами. Измерения проведены при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержаний элементов выполнен методом ZAF-коррекции, адаптированным в программном обеспечении микроанализатора Superprobe JXA-8200.

Для расчета содержаний использованы образцы сравнения, изготовленные в Институте геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, Новосибирск): образцы чистых элементов Pt, Pd, Sb, Te, Bi; пирит FeS₂; халькопирит CuFeS₂; арсенопирит FeAsS. Для элементов Fe, S, Co, Ni, Cu в качестве аналитических были выбраны Ка-линии, для Pd, Te - La-линии, для Bi - Ma-линия, для Pt - La или Ma линии.

Оценка размера области генерации анализируемого излучения. На рисунке 1.3.1 приведено изображение частицы сперрилита в матрице халькопирита и результаты измерения на СЭМ MIRA 3 LMH интенсивности PtLa-линии вдоль трека, пересекающего границу частицы и матрицы халькопирита при ускоряющем напряжении 20 кВ. Результаты измерения интенсивности нормированы на максимальную интенсивность в частице. Пунктирная линия на рисунке 1.3.1 приблизительно соответствует границе частицы. Точки на рисунке соответствуют результатам измерения, сплошная кривая – аппроксимация гладкой функцией гиперболического синуса. Зависимость интенсивности от расстояния вдоль трека (d) позволяет оценить размер области генерации анализируемого рентгеновского излучения Pt. Линейный размер области генерации (D) соответствует расстоянию от точки с максимальной интенсивностью до точки с минимальной интенсивностью, близкой к нулю. Измеренный таким образом размер области генерации имеет значение $D=1.7$ мкм, рассчитанный по формулам, приведенным в работе [28] для точечного фокуса $D=1.4$ мкм. Рассчитанный с учетом размера фокуса пучка (100 нм) $D=1.6$ мкм и его значение очень близко к измеренному. Для частиц, имеющих размер, менее удвоенного размера области генерации 3.4 мкм, в спектре практически всегда будут

присутствовать линии элементов матрицы, окружающей частицу, вследствие возбуждения электронами, не поглощенными в частице.

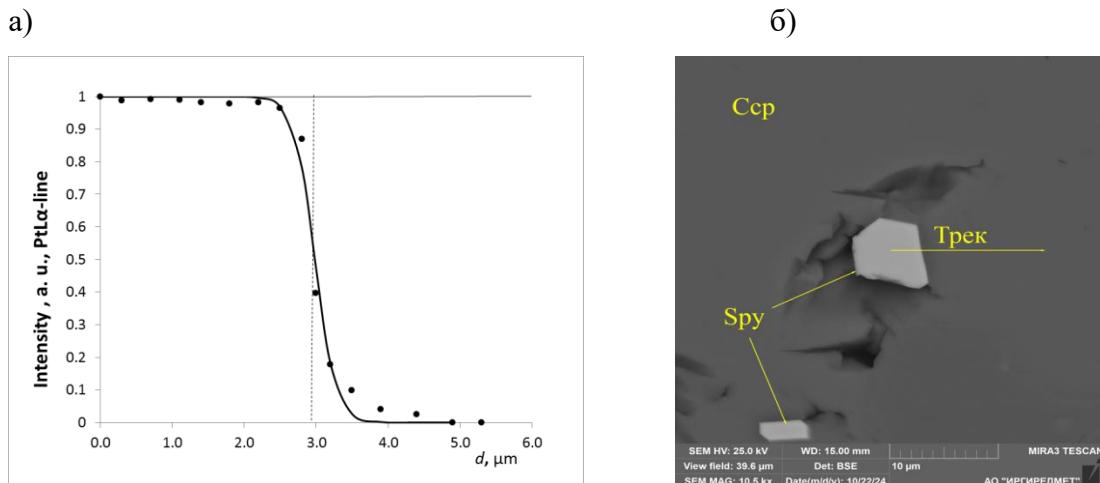


Рисунок 1.3.1 – Зависимость интенсивности PtLa-линии от координаты фокуса пучка электронов; изображение в режиме BSE частицы сперрилита в матрице халькопирита

Эффект флуоресценции элементов матрицы. Флуоресцентное излучение элементов окружающей матрицы, которое возбуждается тормозным и характеристическим излучением элементов включения [20, 21], будет присутствовать в спектре включения, даже если его размер превышает размер области генерации. Длина свободного пробега рентгеновского фотона PtLa-линии с энергией 9.442 кэВ в веществе частицы платины составляет 3.7 мкм, и это излучение будет выходить из частицы вблизи границы, возбуждать флуоресценцию элементов Cu, Fe и S, которая будет зарегистрирована детектором. Длина свободного пробега фотона PtLa-линии в веществе матрицы халькопирита 14 мкм, и аналитический сигнал элементов матрицы, возбужденный излучением Pt, может присутствовать на расстояниях от границы фаз вплоть до удвоенной длины свободного пробега 28 мкм, и это излучение матрицы будет зарегистрировано детектором. Это обстоятельство осложняет идентификацию принадлежности примесей элементов во включении или окружающей матрице. Для оценки величины эффекта флуоресценции мы использовали модель включения в форме полусфера, рассмотренную в работе [29]. Оценка доли флуоресцентного излучения CuKa-линии в матрице халькопирита, возбужденной излучением PtLa-линии частицы размером 3.6 мкм, может достигать значения 7 % отн., доля флуоресцентного излучения FeKa-линии 6 % отн. Таким образом, отнесение "обнаруженных" содержаний матричных элементов (Cu, Fe) на уровне <5-7 % в частице платины, к примесям внутри частицы не может быть надежно установлено.

Оценка погрешности определения состава стехиометрических фаз сперрилита, халькопирита и борнита. Для оценки точности определения состава сопоставили определения содержаний в стехиометрических фазах, распространенных в образцах изучаемых рудопроявлений, на двух приборах, упомянутых выше, различающихся способом регистрации рентгеновского излучения и методами коррекции аналитического сигнала на матричные эффекты. Преимущества и ограничения при определении состава с помощью СЭМ и РСМА подробно рассмотрены в работе [30], авторы которой использовали такие же приборы, что и в настоящем исследовании.

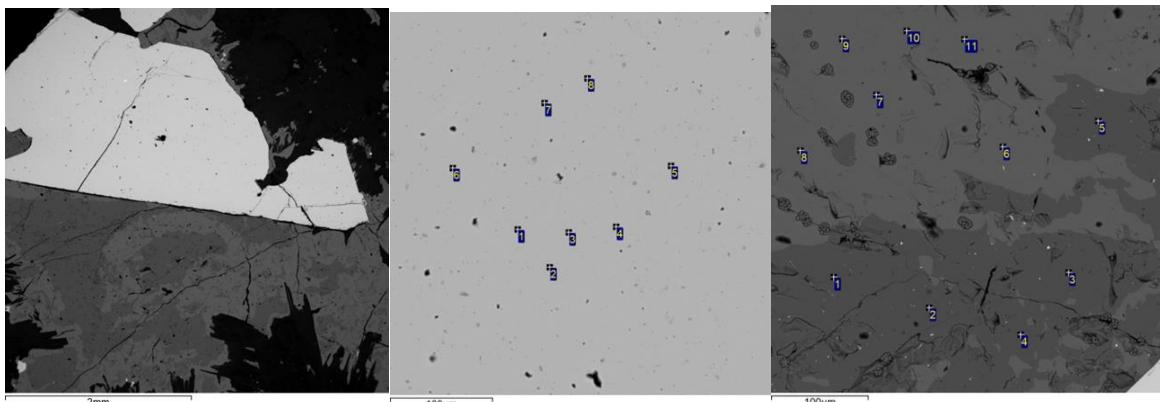


Рисунок 1.3.2 – Изображение в режиме BSE крупной частицы сперрилита (светлая область на левом изображении) в окружающей матрице, состоящей из халькопирита и борнита, и два изображения фрагментов сперрилита и матрицы (халькопирит и борнит)

На рисунке 1.3.2 приведено изображение крупной частицы сперрилита (*Sperrylite*, PtAs_2) (светлая область), в окружающей матрице, состоящей из халькопирита (*Chalcopyrite*, CuFeS_2) (темносерые области) и борнита (*Bornite*, Cu_5FeS_4) (серые области). Приведены также изображения двух фрагментов светлой и серой области с помеченными точками, в которых проводили измерения содержаний на СЭМ MIRA 3 LMН.

В таблице 1.3.1 приведено сравнение содержаний Pt и As, определенных в точках светлого фрагмента, на приборе MIRA 3 LMН и микроанализаторе JXA-8200, со стехиометрическим составом. После знака (\pm) приведена оценка погрешности – стандартное отклонение определений.

Таблица 1.3.1 – Массовые доли (%) Pt и As в сперрилите (PtAs_2), найденные с помощью разных приборов

Минерал	Стехиометрический состав		Pt	As
Табличные данные		56.56	43.44	
Сперрилит, PtAs_2	<u>Найдено</u>	MIRA	<u>56.57</u> \pm 0.08 -0.01	<u>43.43</u> \pm 0.8 0.01
		JXA-8200	<u>56.30</u> \pm 0.24 0.26	<u>43.70</u> \pm 0.24 -0.26

В таблице 1.3.1 приведены результаты после нормировки на 100%, сумма не нормированных определений была в диапазоне от 99.4 до 102.7 % мас. Данные демонстрируют высокую точность определений менее 0.3 % мас. (<0.6 % отн.), сопоставимую или менее погрешности измерений. Можно отметить лучшую точность определений на СЭМ MIRA 3 LMН.

Таблица 1.3.2 – Массовые доли (%) Cu, Fe и S во фрагменте матрицы, содержащей халькопирит и борнит, установленные с помощью разных приборов

Минерал	Стехиометрический состав		Fe	Cu	S
Халькопирит, <chem>CuFeS2</chem>	Табличные данные		30.43	34.62	34.94
	<u>Найдено</u>	MIRA	<u>30.54±0.11</u> -0.11	<u>34.49±0.16</u> 0.13	<u>34.97±0.14</u> -0.03
		JXA-8200	<u>30.64±0.05</u> -0.21	<u>35.19±0.04</u> -0.58	<u>35.07±0.10</u> -0.13
	Табличные данные		11.13	63.31	25.56
Борнит, <chem>Cu5FeS4</chem>	<u>Найдено</u>	MIRA	<u>11.39±0.03</u> -0.26	<u>62.66±0.12</u> 0.66	<u>25.95±0.13</u> -0.39
		JXA-8200	<u>11.55±0.09</u> -0.42	<u>62.09±0.27</u> 1.22	<u>26.72±0.30</u> -1.16

В таблице 1.3.2 приведены содержания Cu, Fe и S во фрагменте матрицы, содержащей халькопирит и борнит, определенные в точках серого фрагмента, на приборе MIRA 3 LMН и микроанализаторе JXA-8200, со стехиометрическим составом. В таблице 1.3.2 приведены нормированные результаты, сумма не нормированных определений была в диапазоне от 98.98 до 102.6 % мас. Относительное стандартное отклонение повторяемости измерений везде менее 1.1 %. Относительное отклонение результатов определений от стехиометрического состава на JXA-8200 немного больше отклонений при определении на СЭМ MIRA 3 LMН. Максимальное относительное отклонение от стехиометрического состава для определений на СЭМ MIRA 3 LMН приблизительно 2 %, для JXA-8200 – 4 %. Лучшая точность определений при использовании СЭМ MIRA 3 LMН обусловлена лучшей фокусировкой электронного пучка (диаметр зонда <300 нм) в присутствии наблюдаемой зональности матрицы, по сравнению с JXA-8200 (диаметр зонда ≈1 мкм), а также более совершенным программным обеспечением MIRA 3 LMН для учета влияния состава.

Точность определения состава стехиометрических фаз сравнительно большого размера (>10 мкм), содержащих платину или сульфиды меди, железа, следует считать вполне удовлетворительной. Относительные отклонения от стехиометрического состава сопоставимы с приведенными в работе [30] при определении макрокомпонентов в нескольких десятках силикатных и рудных оксидных минералах (максимальное отклонение 2.9 % отн. [30]).

Определение состава сложных включений фаз, содержащих Pt, Bi, Sb, Te, Pd, Sn. На рисунке 1.3.3 приведено изображение частицы, содержащей Pt, Bi, Sb, Te, Pd, Sn, в матрице халькопирита. Серые области частицы содержат преимущественно Pd и Sn, светлые области – Pt, Bi, Sb, Te. Расстояние между точками, помеченными цифрами, в светлых и серых областях частицы менее трех микрон и это расстояние меньше размера, определенного ранее (3.4 мкм), при котором частицу можно считать "массивной" и излучение элементов окружения практически не участвует в определении ее состава.

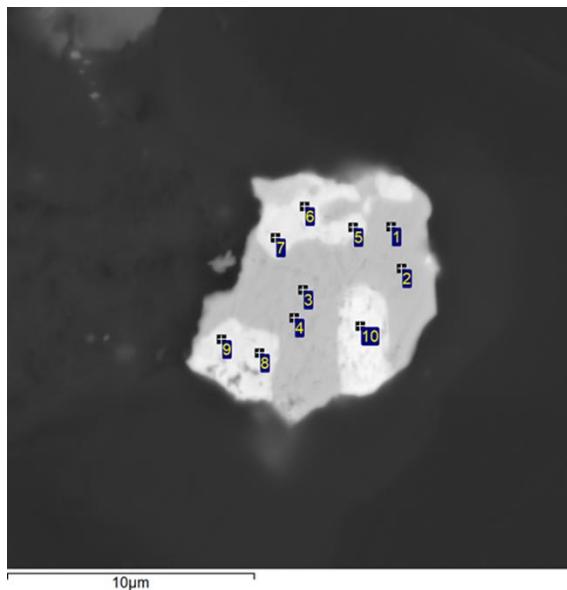


Рисунок 1.3.3 – Изображение частицы в режиме BSE, содержащей платину, в окружающей матрице халькопирита

На рисунке 1.3.4 приведены корреляционные зависимости между содержанием Pt и содержаниями Bi, Sb и Pd, "обнаруженными" в точках определения. Корреляционные зависимости несут дополнительную информацию о влиянии элементов матрицы на аналитический сигнал элементов включения [31]. Высокие положительные коэффициенты корреляции (R) между содержанием Pt и содержанием Bi, Sb ($R = 0.979$ и 0.997) и отрицательные корреляции между содержанием Pt и Pd ($R = -0.995$) свидетельствуют о том, что аналитические сигналы элементов являются смесью аналитического сигнала элементов, содержащихся в серой и в светлой областях частицы. В таблице 1.3.3 приведено сравнение нормированных содержаний Pd, Sn, определенных в серой области частицы (рисунок 1.3.3) на двух приборах СЭМ MIRA 3 LMH и микроанализаторе JXA-8200. После знака (\pm) приведено стандартное отклонение определений. Из таблицы 1.3.3 видно согласие результатов определения на различной аппаратуре (относительное отклонение менее 1 %) и определенные содержания практически совпадают с содержаниями в стехиометрическом соединении Pd_2Sn (минерал паоловит, paolovite).

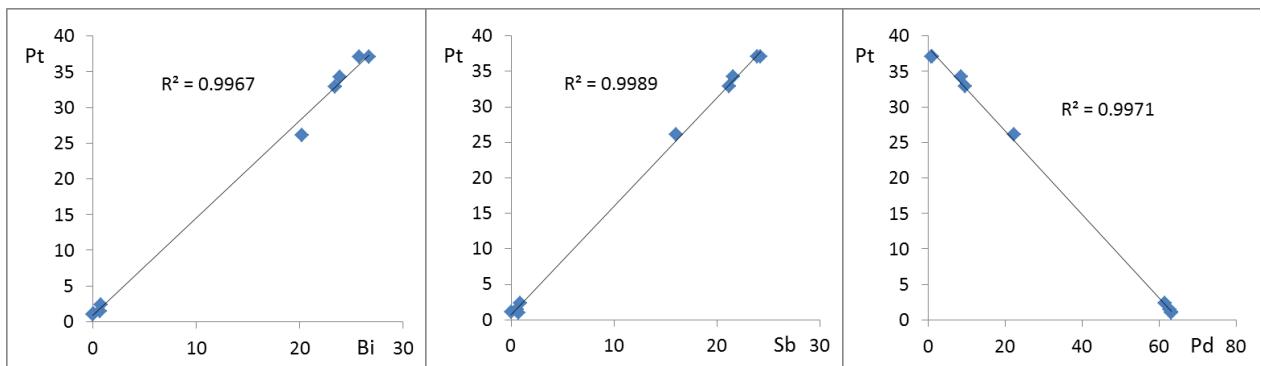


Рисунок 1.3.4 – Корреляционные зависимости между содержанием Pt и содержаниями Bi, Sb и Pd, определенными в точках, помеченных на рисунке 1.2.3

Таблица 1.3.3 – Массовые доли (%) Pd и Sn в минерале паоловит, установленные с помощью разных приборов

Стехиометрический состав Pd ₂ Sn		Pd	Sn
Табличные данные		64.2	35.8
<u>Найдено</u> Расхождение	MIRA	<u>64.3±0.3</u> -0.01	<u>35.7±0.3</u> 0.01
	JXA-8200	<u>64.7±0.3</u> -0.05	<u>35.3±0.3</u> 0.05

Таблица 1.3.4 – Массовые доли (%) Pt, Sb, Te и Bi, установленные с помощью разных приборов

Прибор	Pt	Bi	Sb	Te
MIRA	39.1±0.3	28.7±0.5%	25.2±0.8	7.0±0.6
JXA-8200	40.1±0.4	28.3±0.4	25.8±0.2	5.8±0.4
Разность	-0.9	0.4	-0.6	1.2

В таблице 1.3.4 приведено сравнение нормированных содержаний Pt, Bi, Sb, Te, определенных в светлых областях частицы (рисунок 1.3.3), с исключением аналитического сигнала элементов Pd, Sn, на двух приборах СЭМ MIRA 3 LMH и микроанализаторе JXA-8200. Коэффициенты корреляции между содержаниями элементов, определенными в светлой области частицы более 0.979. Таким образом, учет размера области генерации характеристического рентгеновского излучения и дополнительный анализ корреляций между аналитическими сигналами элементов позволяет выделить две фазы – фазу Pd₂Sn (паоловит) и фазу, содержащую Pt, Bi, Sb, Te.

На рисунке 1.3.5 приведены изображения в режиме BSE сложной частицы, в рентгеновских спектрах которой обнаружены Pt, Bi, Pd, Sb, Te, Sn и Cu в матрице халькопирита. Светлые области частицы содержат преимущественно "тяжелые" элементы Pt и Bi, серые области кроме Pt, содержат также Pd, Sn, Cu. Несмотря на то, что частица имеет характерный линейный размер приблизительно 20 мкм, трудно выбрать точки определения на расстоянии от границ фаз более определенного выше удвоенного размера области генерации рентгеновского излучения 3.4 мкм для "массивных" частиц.

Флуоресценция элементов соседних фаз, как обсуждалось выше, будет присутствовать в аналитическом сигнале, и это может приводить к "обнаружению" элементов соседних фаз на уровне до нескольких % мас.

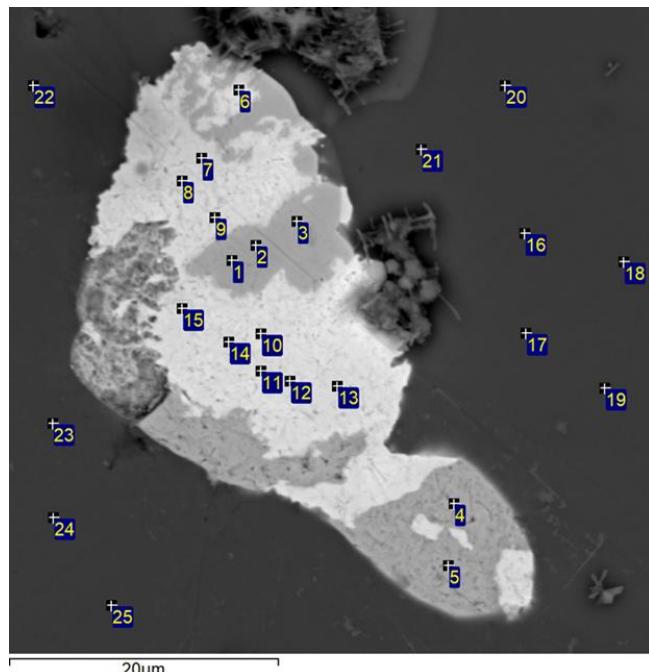


Рисунок 1.3.5 – Изображение сложной частицы в режиме BSE, состоящей из нескольких фаз, в окружающей матрице халькопирита

В таблице 1.3.5 приведены нормированные результаты определения в серой области в точках, помеченных цифрами 1, 2 и 3. Состав фазы идентифицирован как таймерит (taimyrite, $(\text{Pd},\text{Cu},\text{Pt})_3\text{Sn}$). Приведена также разность между средними значениями результатов определения на MIRA 3 LMH и JXA-8200. В таблице 1.3.6 приведены нормированные результаты определения в светлых областях частицы (точки 6-15). Состав фазы идентифицирован как мончейт (moncheite, $\text{Pt}(\text{Te},\text{Bi})_2$), содержащий также Pd и Sb. Обнаруживаемые содержания Sn и Cu в светлых областях были <2 %, мас., такой уровень содержания значительно меньше их содержания в серой области (таблица 1.3.5) и аналитический сигнал этих элементов интерпретируется нами как "подсветка" от серой фазы, обусловленная первичным и флуоресцентным излучением Sn, Cu.

Таблица 1.3.5 – Содержания элементов (% мас.) в фазе таймерита, установленные с помощью двух приборов

Прибор	Cu	Pt	Pd	Sn
MIRA	13.69 ± 0.10	16.19 ± 0.76	42.72 ± 0.52	27.40 ± 0.17
JXA-8200	14.44 ± 0.11	14.63 ± 0.73	43.32 ± 0.20	27.61 ± 0.44
Разность	-0.75	1.56	-0.60	-0.21

Сравнительно высокие значения стандартного отклонения, в несколько раз превышающие оценки стандартного отклонения определения содержания в серой области (таблица 1.3.5), в различных точках обусловлены дефектами поверхности и наблюдаемой на изображении (рисунок 1.3.5) неоднородностью светлой области.

Таблица 1.3.6 – Содержания элементов (% мас.) в фазе мончейта, установленные с помощью двух приборов

Прибор	Bi	Pd	Sb	Te	Pt
MIRA	42.4±8.6	6.4±3.1	19.1±4.5	5.0±1.0	27.1±6.2
JXA-8200	45.2±3.1	6.2±0.9	17.8±1.6	4.7±0.4	26.2±2.1
Разность	-2.74	0.19	1.29	0.31	0.96

Сравнение результатов определения Pt с составом стехиометрической фазы сперрилита большого размера (≈ 1 мм) демонстрирует хорошую точность определения на двух использованных приборах, менее 0.3 % мас. Оценка области генерации излучения PtLa-линии показала, что частицы, содержащие платину, имеющие размер менее 3.4 мкм, не могут считаться "массивными", и методы коррекции на матричные влияния программного обеспечения микроанализатора не вполне корректно применимы. Содержания элементов окружающей матрицы на уровне менее нескольких процентов, обнаруженные в частице вблизи ее границы, предпочтительно исключить из расчетов состава частицы и использовать процедуру нормировки состава. Погрешность определения платины в частицах, размером несколько микрон, содержащих элементы со сравнительно большим атомным номером (>46 Pd), может достигать 10 % отн. при уровне содержания Pt 15 %. мас. и 4 % отн. при содержании 40 %. мас.

Практическая значимость. Исследование причин, приводящих к неопределенности состава микронных включений платиновых минералов, и оценка погрешности определения их состава позволила выявить неоднородность состава включений висмуто-теллуридов платины и палладия в образцах перидотитов массива Желос (Восточные Саяны), которая отражает температурный режим образования интрузии (489–700 °C) в рамках исследований в соответствии с задачами проекта № 0284-2021-0006 «Ультраосновные-основные комплексы Сибирского кратона и его складчатого обрамления: эволюция состава, геодинамические аспекты образования и рудный потенциал» (Рег. № 121041600032-8).

БЛОК 2 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ САМАРИЯ И НЕОДИМА СПОСОБОМ ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

Определение абсолютного возраста горных пород возможно разными методами. Наиболее распространённым является самарий-неодимовый метод ($^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$). Для понимания истории геологического развития того или иного региона принципиальное значение имеет время проявления магматической активности, поэтому изучение магматических пород (базальтов и андезитов) перспективно для оценки возраста.

Современная аналитическая химия предлагает широкий выбор инструментальных методов для определения лантаноидов или редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных объектах. Однако для определения РЗЭ наиболее перспективным является метод многоэлементного анализа масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), которым возможно одновременно определять большое число элементов в широком диапазоне концентраций от 10^{-8} до 0.1 % мас. [32, 33, 34]. Способ изотопного разбавления позволяет повысить точность определения содержания элементов и применим для определения содержания любого элемента, состоящего из двух или более стабильных изотопов, хотя имеет свои преимущества и недостатки (таблица 2.1.1). Суть способа изотопного разбавления заключается в следующем: образец с известным изотопным составом, но неизвестным содержанием элементов, смешивается с точным количеством добавки, которая содержит необходимые элементы с измененным изотопным составом [33, 35]. Чувствительность и точность способа зависит от выбора оптимального соотношения элемента и трассера (добавки).

Таблица 2.1.1 – Преимущества и недостатки способа изотопного разбавления

Преимущества	Недостатки
<ul style="list-style-type: none">– Высокая чувствительность и точность результатов поскольку измеряется не абсолютная концентрация изотопа, а изотопное отношение;– не требуется количественного выделения элемента из смеси при условии, что смесь предварительно была гомогенизирована;– если элемент имеет больше двух природных изотопов, то можно определять не только его концентрацию, но и изотопный состав (метод двойного разбавления)	<ul style="list-style-type: none">– Результаты зависят от варианта химической пробоподготовки;– необходима высокая точность определения изотопного состава и концентрации добавки;– необходимо обеспечить постоянный состав добавки во времени;– необходима полная гомогенизация добавки и образца;– необходимо соблюдать оптимальное соотношение между добавкой и образцом– требует больших затрат времени– высокой квалификации специалистов

Формы нахождения РЗЭ в природе разнообразны и зависят от типа акцессорных минералов, которые являются минералами-носителями редкоземельных элементов в магматических горных породах. В процессе химической подготовки проб существует вероятность неполного или частичного извлечения определяемых РЗЭ, для полного перевода РЗЭ в раствор требуется многоступенчатая методика разложения с использованием различных кислотных смесей в открытых сосудах или автоклавах [36, 37].

Целью работы стало совершенствование разных способов химической подготовки образцов для определения низких содержаний самария и неодима с последующим высокоточным масс-спектрометрическим анализом.

Для проведения эксперимента были выбраны сертифицированные стандартные образцы Геологической службы США: базальт BCR-2 и андезит AGV-2 [38]. Эти ССО характеризуются разным набором аттестованных РЗЭ. В настоящем исследовании были использованы содержания лантаноидов, которые получены МС-ИСП методом в разных странах мира.

Двойную и тройную перегонку кислот осуществляли последовательно в системах глубокой очистки кислот: subPUR/duo PUR Milestone microwave laboratory systems, затем в Savillex DST-1000 sub-boiling Distillation System. Для приготовления всех растворов (промывочные, градуировочные, анализируемые и контрольного опыта) использовали сверхчистую воду, очищенную с помощью аппарата Milli Q (Millipore SAS, Франция), дозировка и раздача сверхчистой воды через дозатор Q-POD (первой степени чистоты). Кислотность всех готовых к МС-ИСП анализу растворов была 2-3% HNO₃.

Двойное изотопное разбавление проводили с помощью двух колонок с катионной смолой: первая длиной 23 см и резервуаром 20 мл (кварцевая конструкция), заполненная 2.0 мл смолы AG-50W-X12 Bio-Rad (Ричмонд, США); а вторая – Ln-Spek с катионной смолой Ln-Resin-B и длиной 8 см с резервуаром 4 мл, заполненная 2 мл смолы LN-B50-A (100-150 мкм) (Triskem international, Франция).

Все процедуры химической пробоподготовки проводили в блоке чистых комнат (класса чистоты 1000) с применением ПФА виал (7 мл) марки «Savillex». Для элементного анализа навеску 100 мг образца взвешивали на аналитических весах Sartorius AG (CP 225 D, Германия) с точностью до четвертого знака. В предварительно смоченные водой виалы помещали образцы, добавляли концентрированные плавиковую, азотную и хлорную кислоты (3 : 1 : 0.2) и устанавливали в ультразвуковую ванну при t=26°C на 60 минут для полного растворения предполагаемых минералов-носителей РЗЭ [33, 37, 39]. Затем размещали в тефлоновые стаканы и оставляли в сушильном шкафу на 24-42 часа при t=110°C. Следующим этапом удаляли хлораты и фториды кремния путём нагрева на плите,

затем к сухому остатку солей добавляли 1 мл воды первой степени чистоты, 1 мл концентрированной HNO_3 и несколько капель 30 % перекиси водорода. Через 16 часов полученные растворы упаривали до получения влажных солей, добавляли 5 мл 30% азотной кислоты и оставляли на 12 часов до полного растворения. Далее полученные растворы переносили в полипропиленовые пробирки и доводили водой первой степени чистоты до объема (50 мл) тщательно перемешивая.

Для двойного изотопного разбавления брали концентрированные кислоты HF , HNO_3 и HClO_4 (2:1:0.2) и добавляли к образцам. Виалы закрывали крышками и затем нагревали на плитке при температуре около 120°C в течение 1 недели. После охлаждения виалы открывали и нагревали до испарения хлорной кислоты. После переведения проб в рабочий раствор, согласно протоколу анализа, наносили добавку на кварцевые колонки для первой стадии "сбора РЗЭ". После отделения РЗЭ в образцах проводили разделение Sm и Nd на колонках Ln-specs. Для определения изотопного состава и концентраций неодима и самария применяли метод двойного изотопного разбавления с использованием смешанного трассера (добавки) $^{149}\text{Sm}+^{150}\text{Nd}$ [33, 35, 39].

Валовые содержания РЗЭ определяли на масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT 2 (Finnigan MAT, Германия). Регистрация масс-спектров редкоземельных элементов во всех исследуемых образцах выполняли в трех разрешениях: низком, среднем и высоком. Спектрометр перед началом анализа всегда настраивали. При минимальном вкладе в сигнал оксидных и двухзарядных ионов на низком фоновом уровне устанавливали стабильный пик масс-спектра в короткое время. Калибровали прибор по раствору Tuning solution с содержанием всех определяемых элементов 1 ppb. Контроль дрейфа сигнала осуществляли по внутреннему стандарту изотопа ^{103}Rh . Концентрации РЗЭ были рассчитаны по стандартным растворам для масс-спектрометрии CLMS-1÷4 (SPEX, США).

Систему изотопов Nd-Sm измеряли на мультиколлекторном секторно-магнитном масс-спектрометре MC-ICP-MS-NEPTUNE plus (Thermo Scientific, Германия) с девятью коллекторами в статическом режиме. В этом приборе негативное влияние полиатомных интерференций, являющееся проблемой для квадрупольных МС-ИСП, исключено за счет сочетания высокого разрешения и возможности использования холодной плазмы. Изобарная интерференция ^{144}Sm на ^{144}Nd была менее 10 ppm, поэтому поправка на их присутствие не вводилась.

Определение валового содержания РЗЭ выполнено по 12 независимым навескам для каждого образца базальта BCR-2 и андезита AGV-2. Полученные и рекомендованные ($C^{\text{опр}}$) [38] содержания редкоземельных элементов в стандартных образцах базальта и андезита хорошо согласуются между собой, при удовлетворительных пределах определения (ПО)

этих анализов (таблица 2.1.2). Относительное стандартное отклонение (s_r) для исследуемых образцов изменяется от 0.02 до 2.28 %, что указывает на правильность полученных результатов.

Измерения изотопного состава и содержаний в СО дали следующие результаты для:

- базальта BCR-2 (n=12) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512107\pm 4$; $\text{Nd}=28.77\pm 0.11$ ppm; $\text{Sm}=6.7\pm 0.02$ ppm;
- андезита AGV-2 (n=12) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512778\pm 7$; $\text{Nd}=30.4\pm 0.02$ ppm; $\text{Sm}=5.44\pm 0.03$ ppm.

Таблица 2.1.2 – Результаты МС-ИСП определения редкоземельных элементов (мг/кг) в стандартных образцах базальта BCR-2 и андезита AGV-2 (n=12, P=0.95)

Аналит	ПО	BCR-2			AGV-2		
		$C^{\text{опр}}$	C	s_r	$C^{\text{опр}}$	C	s_r
La	0.006	25	23.2	1.27	38	37.9	0.07
Ce	0.004	53	51	1.41	68	69	0.71
Pr	0.0004	6.8	6.6	0.14	8.3	7.8	0.35
Nd	0.004	28.77	27.19	1.12	30	31	0.71
Sm	0.0003	6.7	6.4	0.21	5.44	5.5	0.04
Eu	0.0001	2	1.9	0.07	1.54	1.9	0.25
Gd	0.001	6.8	6.4	0.28	4.69	5.2	0.36
Tb	0.0001	1.07	1.17	0.07	0.64	0.67	0.02
Dy	0.0004	6.4	6.8	0.28	3.6	3.4	0.14
Ho	0.00007	1.33	1.23	0.07	0.71	0.63	0.06
Er	0.0002	3.66	3.28	0.27	1.79	1.88	0.06
Tm	0.00008	0.54	0.51	0.02	0.26	0.22	0.03
Yb	0.0005	3.5	4	0.35	1.6	1.97	0.26
Lu	0.00003	0.51	0.49	0.01	0.25	0.28	0.02

Предложенная химическая пробоподготовка в сочетании со способом двойного изотопного разбавления позволяет надёжно определять изотопный состав $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в СО AGV-2 и BCR-2 (рисунки 2.1.1). Погрешности определения отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ составили не более 0.003 и 0.4% соответственно.

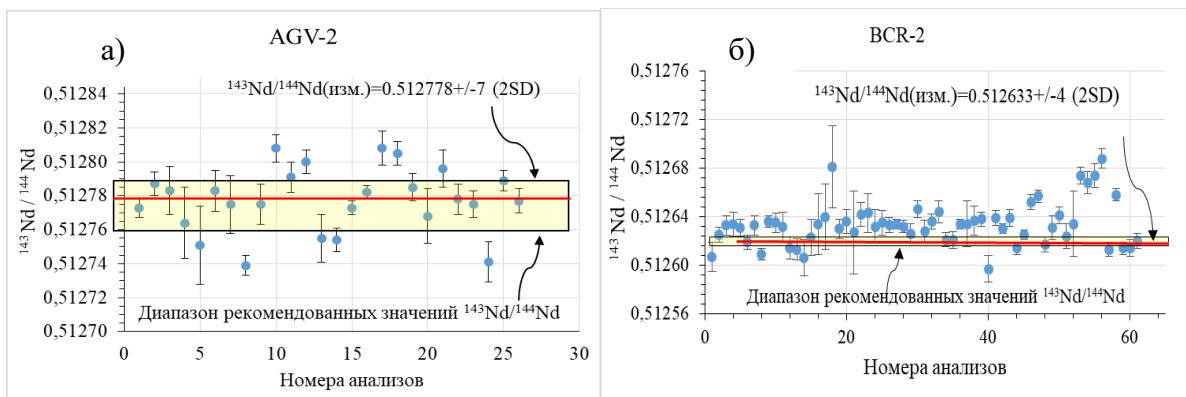


Рисунок 2.1.1 – Изотопный состав $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ установленный с использованием способа двойного изотопного разбавления в андезите (а) и базальте (б)

На рисунках 2.1.2 и 2.1.3 представлены установленные содержания неодима и самария в СО андезита и базальта с применением разных вариантов химической пробоподготовки: двойного изотопного разбавления и стандартного разложения проб в сушильном шкафу. Оба варианта обеспечивают согласующиеся аналитические результаты в пределах погрешности анализа. Таким образом, применение способа двойного изотопного разбавления и использование смешанного трассера $^{149}\text{Sm}+^{150}\text{Nd}$ эффективно при определении изотопного состава $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$.

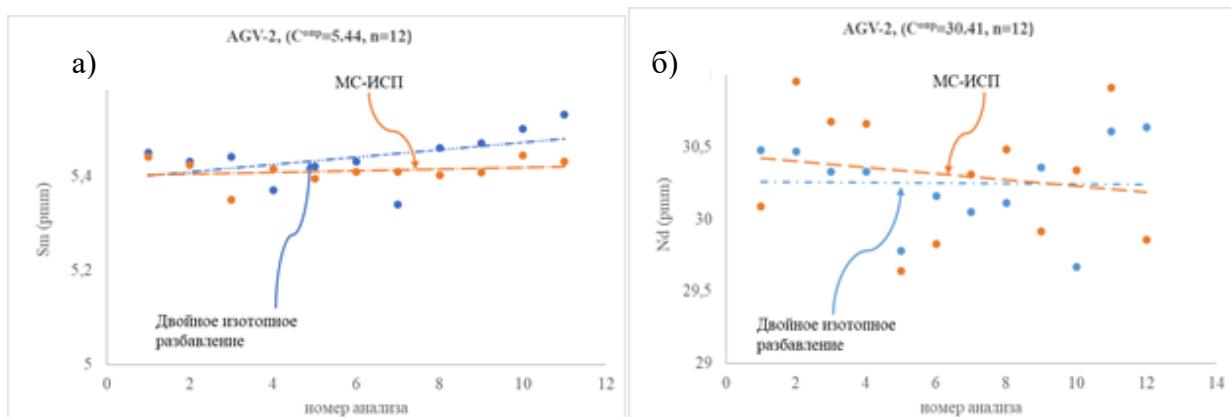


Рисунок 2.1.2 – Установленные содержания самария и неодима в AGV-2 с применением разных вариантов химической пробоподготовки

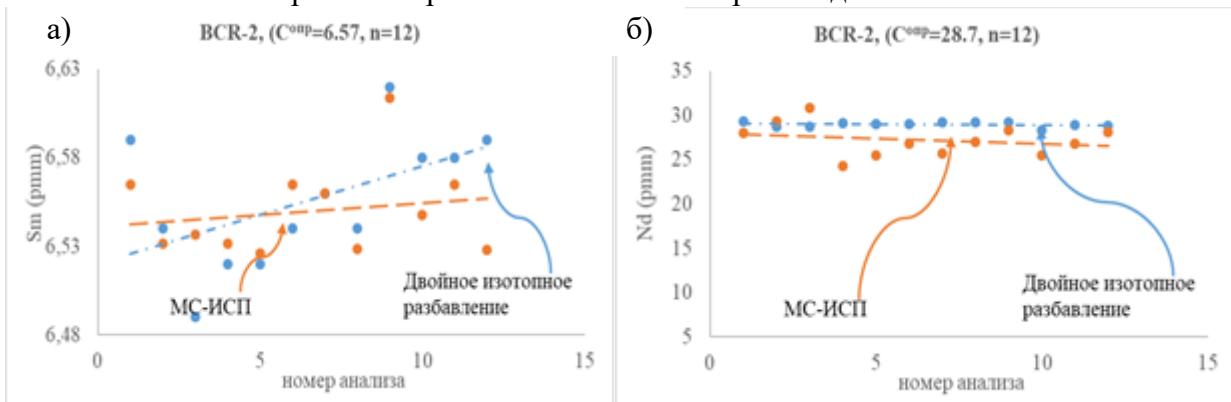


Рисунок 2.1.3 – Установленные содержания самария и неодима в BCR-2 с применением разных вариантов химической пробоподготовки

Несмотря на то, что способ двойного изотопного разбавления занимает больше времени для разложения проб и требует значительных затрат на расходные материалы, он позволяет получать более точные результаты изотопных отношений, тем самым улучшая надёжность определения геологических возрастов.

БЛОК 3 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с разными источниками возбуждения атомов (такими как пламя, индуктивно связанная плазма и дуговой разряд) и фотоэлектрической интегральной и/или сцинтилляционной регистрацией спектров широко востребована при геолого-геохимических исследованиях. Разработка новых методик анализа методом АЭС с использованием современных спектрометров позволяет:

- выполнять анализ природных и техногенных геологических образцов разнообразного состава как с применением, так и без химической пробоподготовки,
- расширить список одновременно определяемых аналитиков,
- улучшить пределы обнаружения, увеличить диапазоны их определения,
- повысить точность результатов,
- устанавливать размерность и разнообразие минеральных фаз, форм присутствия элементов.

В настоящее время совершенствование методик АЭС осуществляется с помощью традиционных подходов и/или применения специальных математических приёмов обработки аналитических сигналов. Традиционные подходы состоят в преобразовании сложных природных органоминеральных веществ (горные породы, рыхлые и донные отложения, золы углей уноса, руды, почвы, биота и т.д.) к однотипной матрице с дальнейшей одномерной обработкой аналитических сигналов от группы определяемых элементов. Такой подход предусматривает значительные временные и экономические затраты на аналитические работы [40]. Специальные математические приёмы обработки аналитических сигналов в эмиссионных спектрах заключаются в способах выделения и вычисления величин аналитических сигналов; многомерной градуировке, которая описывает связи между аналитическим сигналом и содержанием определяемого элемента (компонента) с учётом матричного и спектрального влияния [41, 42]. При этом должны соблюдаться условия формирования обучающих и тестовых выборок для минимизации латентных факторов, влияющих на изменения интенсивности линий элементов в атомно-эмиссионном спектре (матричные эффекты, спектральные наложения, крупность порошка и т.д.) [42].

Согласно запланированным на 2025 г. и выполненным в полном объёме работам методиками пламенной и дуговой с интегральной / сцинтилляционной АЭС были получены новые данные о содержаниях элементов в стандартных образцах коллекции ИГХ СО РАН и образцах-кандидатах в СО.

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

Результаты определение цезия по разработанной в 2021 г. методики одновременного определения валовых содержаний пяти щелочных элементов в разных по составу и генезису образцах природных и техногенных сред методом низкотемпературной пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии (ПАЭС) имеют низкую точность вблизи кларковых содержаний ($1.5\text{--}3 \times 10^{-4}$ % мас.) [43]. Для улучшения точности результатов на пределе определения (обнаружения) цезия применили многомерную градуировку, в структуру которой входили по три спектральных линии натрия и калия (соответственно: 588.99; 589.59; 819.47 и 766.49; 769.89; 404.41 нм), две линии рубидия (780.02 и 794.76 нм), а также по одной линии лития, цезия и кальция (соответственно: 670.77, 852.11 и 422.67 нм). Включение в структуры градуировки линий натрия, калия и кальция отражают так называемые латентные факторы, которые влияют на температуру плазы при изменении макросостава анализируемых объектов. Тип градуировки – множественная линейная регрессия (МЛР) – обусловлен двумя факторами [42]: (1) химическая пробоподготовка в методике направлена на минимизацию матричных эффектов; (2) метод ПАЭС достаточно селективный за счёт низкой температуры плазмы. Благодаря проведённому усовершенствованию ПАЭС методики были получены новые данные для стандартных образцов из кластера «Современные осадочные породы» коллекции ИГХ СО РАН [44], а также для почв – кандидатов в СО.

3.2 Возможности усовершенствованных методик атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа почв, рыхлых и донных отложений: новые данные, оценка однородности материала

Разработанные АЭС-методики количественного химического анализа (КХА) использовали для оценки однородности порошков почв, рыхлых и донных отложений. Например, для трёх образцов из серии разрабатываемых образцов состава почв – кандидатов в стандартные образцы, отобранных на Свирской природно-техногенной территории (г. Свирск, Иркутская обл.), представленной агроландшафтами и техногенными комплексами с одинаковыми условиями почвообразования, экспериментально оценена однородность распределения пяти щелочных элементов. Для каждого образца (СВ-1, СВ-5 и СВ-6) были отобраны по 20 банок, а из каждой банки по две навески массой 200 мг в соответствии с рекомендациями [45]. Далее были определены содержания Na, K, Li, Rb и Cs методикой ПАЭС с МЛР-градуировкой. Полученные данные обработаны по схеме

однофакторного дисперсионного анализа: $P \times J = 20 \times 2$, где P – количество параллельных измерений, J – количество банок-фасовок, а результаты представлены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1 – Массовые доли щелочных элементов и их характеристика неоднородности распределения (S_h) в образцах-кандидатах в СО состава почв

Образец	Элемент	Единица измерения	Значение массовой доли	S_h
CB-1	Na	%	2.11	0.19
	K		1.96	0.02
	Li	млн^{-1} ($10^{-4}\%$)	21	0.48
	Rb		60	1.2
	Cs		2.1	1.02
CB-5	Na	%	2.11	0.19
	K		1.5	0.04
	Li	млн^{-1} ($10^{-4}\%$)	28.8	0.50
	Rb		55.8	1.4
	Cs		4.4	0.82
CB-6	Na	%	1.46	0.28
	K		1.60	0.05
	Li	млн^{-1} ($10^{-4}\%$)	91.5	0.10
	Rb		74	0.84
	Cs		4.9	0.83

Проведённые исследования позволили экспериментально оценить однородность распределения для пяти щелочных элементов одной ПАЭС-методикой, существенно сократив затраты на анализ. Ранее для этого требовалось привлечение двух аналитических методов: РФС и ПАЭС.

3.3 Одновременное сцинтилляционное атомно-эмиссионное определение валовых содержаний БМ без химической пробоподготовки: взаимовлияние аналитических сигналов элементов и оценка минерального состава частиц

Теория метода АЭС ДР со сцинтилляционной регистрацией спектров основана на измерении интенсивности индивидуальных вспышек на линиях аналита и связи суммы этих интенсивностей с содержанием аналита. Спектры испускания от частиц исследуемого вещества получают при непрерывном введении порошковой пробы в плазму дугового разряда. Высокоскоростная регистрация спектров позволяет разделять между собой сцинтилляции¹. Интенсивность и продолжительность отдельных кратковременных вспышек на конкретной длине волн аналита пропорциональна количеству атомов этого элемента, возбуждённых и высветившихся во время пролёта частиц вещества через плазму. Для счёта количества частиц, содержащих анализ, обязательным условием является

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

разрешение вспышек во времени между друг другом. Для выполнения этого условия используются регистрирующие системы с величиной базовой экспозиции детектора², согласованной со временем нахождения частиц в плазме дугового разряда.

Современная приборная реализация метода дуговой сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) опирается на оборудование фирмы "ВМК-Оптоэлектроника" [46]. В связи с тем, что в САЭС наблюдение и регистрацию аналитического сигнала выполняют в трёхмерных координатах с учётом таких информативных признаков, как время накопления сигнала, физические характеристики детектора МАЭС (базовая экспозиция, отвечающая за выделение слабых сигналов во времени; площадь фотодиода, отвечающая за спектральное разрешение линий) и количество единичных вспышек (сцинтилляций) за общее время наблюдения на длине волны аналита, то этот вариант АЭС может быть применён не только для прямого определения валовых содержаний благородных металлов (БМ) в порошках геологических образцов, но и для оценки содержаний их элементов-спутников, а также для оценки элементного состава частиц зарегистрированных минеральных ассоциаций, что полезно в области микроминералогии БМ.

В предыдущих отчётах по этой части темы проекта были показаны следующие этапы разработки методики одновременного определения *in situ* валовых содержаний БМ с пределами обнаружения на уровне 1-50 нг/г и их элементов-спутников в порошках геологических проб без химической пробоподготовки [40]:

- выбора условий работы установки "Поток" для введения порошковых проб в плазму дугового разряда;
- установления оптимальные режимы регистрации спектров для определения БМ и некоторых их элементов-спутников в двух вариантах аналитического оборудования;
- составления корректного набора аналитических линий, записываемых в сцинтилляционном режиме, для определения валовых содержаний всех БМ (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru);
- подбора алгоритмов выделения слабых сцинтилляционных сигналов в зависимости спектрального окружения для каждого аналита и результаты определения их нулевых пороговых значений³ для 33 элементов (Ag, Au, Pd, Pt, Os, Rh, Ru, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ir, Mo, Nb, Ni, Pb, S, Se, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, U, W, Zn и Zr);

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

³ Численный фильтр для выделения полезных сигналов в сцинтилляционных спектрах. В САЭС величина нулевого порога совпадает с величиной контрольного опыта.

- построения эмпирических зависимости крупности частиц-носителей БМ от интенсивности аналитических сигналов, зарегистрированных на конкретном спектральном комплексе;
- формирование подхода к получению информации о составе частиц интерметаллидов и минеральных ассоциаций с БМ;
- оценки точности САЭС-определения валовых содержаний БМ.

Таким образом, описана методика анализа, которая основана на получении оптических спектров при:

- непрерывном введении аналитической навески исследуемого вещества в горизонтальную дугу переменного тока;
- испарении частиц вещества, пролетающих через плазму;
- сцинтилляционной регистрации излучения с базовой экспозицией 3 и 4 миллисекунды; и обработке сцинтилляционных спектров:
- измерение аналитических сигналов на длинах волн линий анализаторов;
- определение валовых содержаний анализаторов с помощью градуировки;
- установление распределения по крупности частиц-носителей благородных металлов (БМ: золото, серебро, платина, палладий, родий, рутений, иридий и осмий);
- оценивание элементного состава минеральных ассоциаций.

В результате применения предложенной методики САЭС получены новые данные о валовых содержаниях Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh и Ru, а также составе микрофаз благороднометальной минерализации углеродсодержащих пород Сарминской серии, расположенных в южной части Байкальского выступа фундамента Сибирского кратона [47], а также матричных стандартных образцах разных производителей.

Анализ сцинтилляционных данных, полученных за четыре года, выявил тенденцию установления значительного числа "самородного" Ag, что не совсем типично для исследуемых геолого-geoхимических объектов. Одна из причин этого артефакта может быть заложена в физических свойствах серебра – оно более ковкое и легче "размазывается" по более твёрдым частицам пробы во время механической пробоподготовки. Другая причина может заключаться в недоучёте соединений серебра с галогенами и другими элементами, в частности индием. Регистрация спектральных линий от атомов галогенов, возбуждаемых в дуговых источниках и горящих в воздушной среде, возможна только на специальном спектральном оборудовании и с применением модификаторов, что противоречит принципу сцинтилляционной АЭС. В случае с индием, для которого характерно халькофильное поведение в минералах Земной коры и вхождение в состав твёрдых растворов сульфидных минералов с тетраэдрическими связями металл-сера [48],

вполне реально использование сцинтилляционной регистрации из-за его низких содержаний в литосфере. В связи с этим в 2025 г. усовершенствование САЭС-методики было направлено на определение индия в порошковых пробах.

Распространённость индия в земной коре по данным разных источников варьирует от 1.8×10^{-6} до 2.5×10^{-5} % мас. [49, 50]. Такое расхождение значений обусловлено трудностью его определения традиционными аналитическими методами, которые применяют химическую пробоподготовку. Высокая летучесть индия, создающая определённые проблемы при химической пробоподготовке геологических материалов, оказывается преимуществом при использовании способа вдувания-просыпки веществ в дуговой разряд.

Отсутствие широко распространённых методик определения индия сказалось отрицательно на оценке метрологических характеристик результатов определения индия в большинстве матричных стандартных образцов разных производителей. В российских матричных стандартных образцах только в СО РУС-1÷4 (содержание Fe > 40 % мас.) аттестованы содержания индия, остальные стандартные образцы – это искусственно приготовленные смеси из солей (например, четыре образца из второй группы серии ГАиСА на кварцевой основе). Для зарубежных СО существуют единичные исследования возможностей определения индия разными методами [51, 52, 53, 54, 55] без сертификации этих значений.

Определение содержания индия в дуговом разряде возможно по его атомным спектральным линиям на длинах волн 303.9, 325.6 и 325.8 нм. Все линии отягощены спектральными влияниями от линий германия, железа, вольфрама, кобальта, меди, молибдена и марганца [56]. Наиболее сильной линией является In I 325.605 нм. Хотя при интегральной регистрации она не разрешается с линией Mn I 325.605 нм, при сцинтилляционной регистрации её разделение возможно (рисунок 3.3.1). Для разделения сигналов индия и марганца в сцинтилляционных спектрах была успешно применена опция исключения влияния двух элементов, которая реализована в программе АТОМ. Для надёжной обработки сцинтилляционных спектров были установлены значения нулевых порогов для линии In I 325.605 нм (0.15) и линии Mn I 304.4 нм (0.1), последняя использована для коррекции аналитических сигналов на длине In 325.605 нм. В расчёте нулевых порогов для каждого аналита использовали от 3 до 5 стандартных образцов разного состава, каждый из которых был повторно измерен не менее 10 раз. В общей сложности для установления способов обработки сцинтилляционных сигналов обработано более 700 спектров.

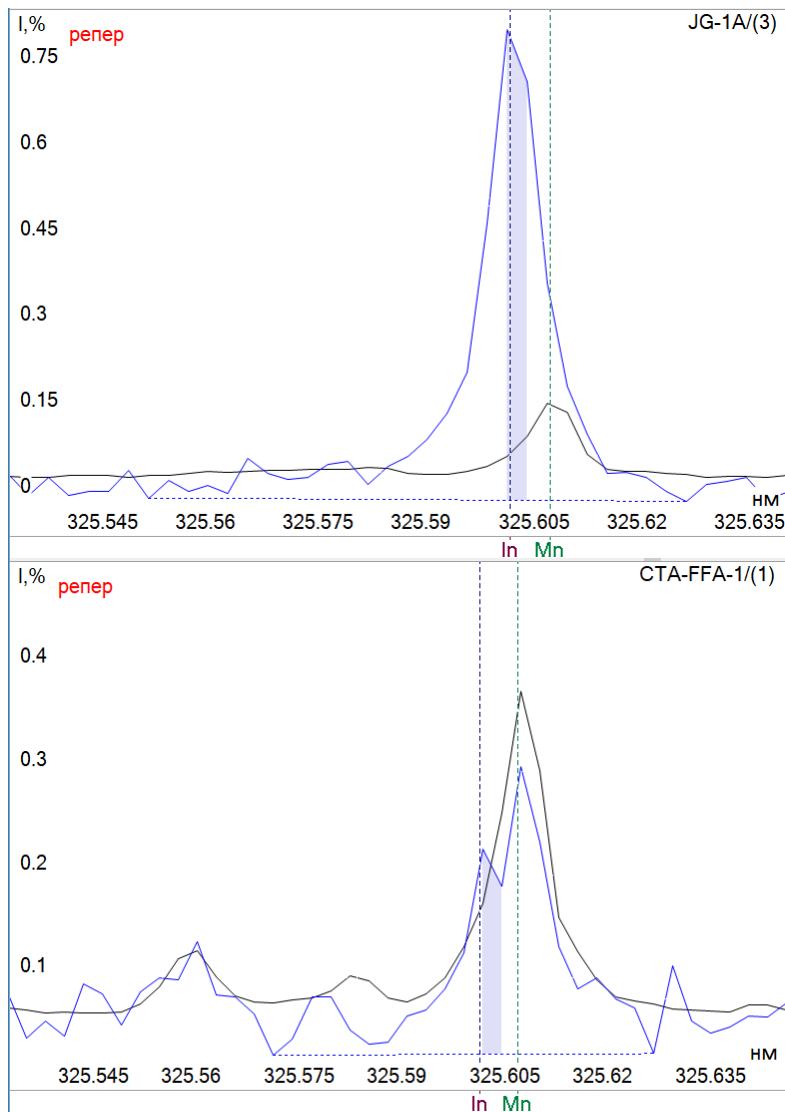


Рисунок 3.3.1 – Фрагменты интегрального и сцинтилляционного спектров в диапазоне длин волн 325.54-325.63 нм

Проведённая предобработка сцинтилляционных сигналов на длине волны In 325.60 нм, позволила построить линейную градуировку по стандартным образцам разнообразного состава (рисунок 3.3.2), позволяющую определять содержания индия, начиная с 4-5 нг/г (ppb). Верхняя граница определения не более 10 мг/кг (ppm). Разбавление вещества в 10 раз нейтральной средой (кварцит, СО Кв-1) не оказывается отрицательно на точность результатов определения индия. Подобранные условия обработки спектров обеспечивают согласованные данные для природных и искусственных образцов, приготовленных на основе кварца.

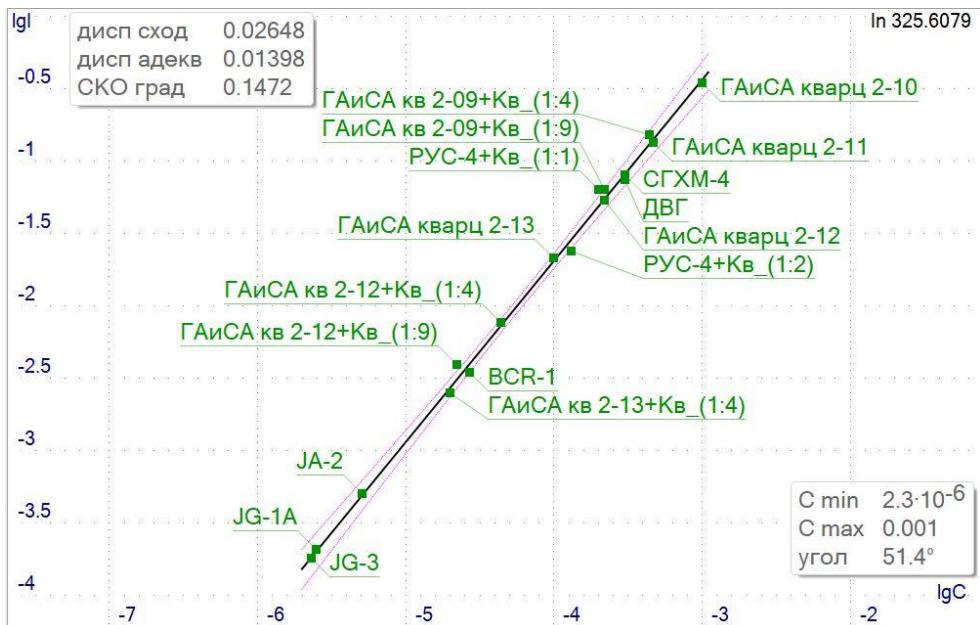


Рисунок 3.3.2 – Линейная градуировка для определения индия

В таблице 3.3.1 приведены результаты определения индия в российских и международных стандартных образцах. Наблюдается хорошая сопоставимость результатов разных методов, за исключением результатов для СО BIR-1. В этом образце содержание марганца более 0.1 % мас. и полностью перекрывает линию индия, что препятствует выполнению сцинтилляционного принципа при регистрации аналитических сигналов от индия. Разбавление кварцитом позволяет снизить влияния марганца и корректно определить содержание индия. Расчет числа частиц, содержащих индий и серебро, показал снижение числа частиц "самородного" серебра.

Выполненные исследования экспериментально подтверждают теоретическое предсказание Я.Д. Райхбаума о снижении пределов обнаружения элементов в прямом анализе методом САЭС ДР до двух порядков содержания, если в геологической пробе они представлены неоднородно распределенными собственными минеральными фазами [58]. Кроме этого, оказалось возможно охарактеризовать элементные составы интерметаллидов и минеральных ассоциаций всех БМ, оценить размеры и распределения по крупности частиц-носителей БМ.

Таким образом, выполненное совершенствование САЭС-методики определения благородных металлов и их спутников позволяет устанавливать содержания 34 элементов, а также повышает точность результатов и оценки элементных составов зарегистрированных минеральных ассоциаций.

Таблица 3.3.1 – Содержание индия в некоторых матричных стандартных образцах

Стандартный образец		Содержание индия, мг/кг						Изучено		Число частиц в 1 грамме вещества	
состав	индекс	аттестовано / рекомендовано	[51]	[54]	[55]	[57]	Настоящее исследование	число образцов	масса СО, г	содержащих In	содержащих In-Ag
Базальт	BCR-1	0.092			0.27		0.24±0.04	18	2.7	531	160
Базальт исландский	BIR-1		0.0545±0.0015				0.56±0.05 0.066±0.007*	4 4*	0.60 0.15*	730 67*	
Гранодиорит	JG-1A	0.025	0.0334±0.0014	0.032			0.022±0.006	8	1.2	8	5
Гранодиорит	JG-3		0.0205	0.023			0.018±0.008	8	1.2	17	4
Анdezит	JA-2		0.036	0.037			0.047±0.027	2	0.30	103	53
Зола уноса	СТА-FFA-1	0.34					0.40±0.05	10	1.5	883	280
Медно-колчедановая руда	РУС-2	2.2±0.2					2.8±0.1	2	0.30	1473	
Медно-цинковая руда	РУС-3	9.7±1.0					9.7±1.9	2	0.30	1280	
Медно-цинковая руда	РУС-4	4.2±0.4					4.8±0.2	8	0.65	1697	
Кварцит	Кв-1						0.0058±0.0011	13	1.95	6	4
Трапп	СТ-2А						0.32±0.03	16	2.4	514	317
Черный сланец (порода)	СЧС-1						0.016±0.005	20	3.0	33	29
Черный сланец (руда)	СЛг-1				0.076±0.005	0.19±0.02	20	3.0	354	249	
Метаморфический сланец	ССЛ-1						0.018±0.008	8	1.2	15	10
Гранат-биотитовый плагиогнейс	ГБПг-1						0.004±0.002	8	1.2	2	2

Примечание – Пустые клетки – нет данных; * – данные получены при разбавлении вещества образца кварцита СО Кв-1 (1 : 3)

Полученные результаты свидетельствуют о разработанной технологии прямого определения валовых содержаний благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru) и их элементов-спутников, а также минеральных ассоциаций в геологических и технологических образцах. Разработанная методика дуговой сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии обеспечивает пределы определения валовых содержаний всех БМ на уровне $1-50 \cdot 10^{-7}$ % мас., а их элементов-спутников в золоторудных месторождениях на уровне кларковых содержаний и ниже. Методика может быть рекомендована для получения новых данных о валовых содержаниях БМ в режиме *in situ* и одновременно о элементном составе микрофаз-носителей БМ в геологических пробах разнообразного состава и генезиса, в том числе углеродсодержащих пород, без химической пробоподготовки. Готовность разработки к применению составляет 80 %.

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

В 2025 г. исследования по блоку заключались в получении и обобщении новых данных об элементном составе стандартных образцов состава почв, рыхлых и донных отложений; а также о содержаниях благородных металлов и их спутников в матричных многопараметрических стандартных образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Иркутская обл., Россия) из коллекции ИГХ СО РАН.

4.1. Концепция развития коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН

Характерной особенностью матричных многопараметрических сертифицированных стандартных образцов (ССО) коллекции природных и техногенных сред, разрабатываемой в ИГХ СО РАН, является описание вещества утвержденных типов с точки зрения геологии, геохимии и аналитической химии, когда химический состав дополнен информацией о местах отбора, его минеральном (вещественном) составе, распределении частиц порошка по крупности, минимальных представительных пробах, рассчитанных для определении химических элементов (ХЭ) методами анализа с разными химическими, физическими и физико-химическими основами. Комплексный подход позволил уточнить понятие, что такое стандартный образец (СО) для геоанализа: "это материальная модель какого-либо вещества (в пространстве и времени), состав и свойства которого исследованы по определенным алгоритмам и подробно описаны в соответствующем документе (сертификате) опорными характеристиками с указанием их неопределенности (погрешности) и метрологической прослеживаемости. Желательно, чтобы любой СО как достоверная модель обладал свойствами устойчивости (неизменяемость вещества в конкретном периоде времени – метрологическая стабильность) и полноты (максимальная характеристика основного и примесного минерального, элементного, изотопного и гранулометрического составов, а также размерности и состава отдельных фаз). В этом случае выполняется условие состоятельности информации о характеристиках СО конкретного типа и способности существующих аналитических методов (в их генеральной совокупности) адекватно отражать действительность" [59, 60].

Структура описания стандартного образца, как и любой другой модели, предусматривает совершенствование её характеристик, в частности увеличение числа элементов, массовые доли которых аттестованы (сертифицированы), повышение точности уже аттестованных метрологических характеристик, расширение области применения и т.д.

Эта концепция положена в основу современного развития коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН.

Следует признать, что большинство ССО коллекции, созданные 40-10 лет назад и широко используемые в геоанализе, являются неполными моделями, так как числовая информация о составе указана только для ряда химических элементов (от 10 до 40-60) и, ещё меньшего числа изотопов или минеральных фаз (компонентов). В то же время требования Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) регламентируют применение стандартных образцов утвержденных типов в соответствии с их сроками годности и действия, а после их изготовления предусматривают процедуры подтверждения по результатам оценки стабильности только их аттестованных метрологических характеристик (МХ). Однако применение любой модели на практике предполагает её совершенствование. Поэтому для дальнейшего использования ССО представляет интерес корректировка МХ макрокомпонентов и расширение списка аттестованных характеристик микроэлементов, что не предусмотрено нормативными документами Росстандарта.

Совершенствование коллекции ИГХ СО РАН, наряду с разработкой новых ССО, таких как СО состава хвои сосны сибирской – ХСС-1 (ГСО 11961-2022) [61, 62, 63], концентрата вольфрамитогибнеритового (твердосплавного) – КВГ(Т) (11561-2020) [64, 65] и комплекта почв Свирской природно-техногенной территории [66], включало проведение исследований для продления сроков годности и применения по целевому назначению матричных ССО состава золы энергетических углей и её фракций – зола уноса угля КАТЭКа ЗУК-2 [67], магнитные ценосфера КМЦ-1 [68] и КМЦ-2 [69], магнитные микросфера КММ-1 [70], зола бурого угля Азей ЗУА-1 [71]; озерных донных отложений – донный ил оз. Байкал (БИЛ-1) и донные отложения оз. Байкал [44, 72, 73]; континентальных рыхлых отложений серии СГХМ. Например, исследование стабильности МХ уникального ССО алюмосиликатных отложений СГХМ-4 (ГСО 3486-86) обусловлено тем, что он используется для изучения осадочных и минеральных ландшафтов Земли, которые из-за их сходства с различными регионами Марса были экстраполированы на Марс, Луну и астероид из семейства углеродистых хондритов, полученных в ходе миссий AMADEE-18 и CanMars [74], наряду с образцами таких производителей как: OREAS Standards, Exolith Labs (Австралия), Национальный институт стандартов и технологий (NIST, США), Геологическая служба Японии (GSJ), Геологическая служба США (USGS), Канадское космическое агентство (CSA), Национальный кодекс безопасности (NCS) и Национальные ресурсы Канады.

4.2. Комплексное изучение стабильности вещества стандартных образцов современных рыхлых отложений серии СГХМ

Целью исследований, выполненных в 2025 г., явилось изучение стабильности вещества для последующего продления сроков годности и применения по целевому назначению четырёх ССО современных континентальных рыхлых отложений СГХМ (ГСО 3483-86:ГСО 3486-89). Серия СГХМ была разработана в 1981-1986 гг. для обеспечения единства измерений при градуировке различных физико-химических методов анализа и получения достоверных результатов анализа геологических проб при значительных вариациях макро- и микроэлементного состава проб [75]. Срок годности серии ССО СГХМ первоначально был определен как 5 лет, дважды был продлён на периоды по 10 лет и заканчивается 01 мая 2026 г.

Вещество СГХМ-1 – СГХМ-4 представлено подпочвенными горизонтами, которые опробуют при проведении геохимических методов поисков по потокам рассеяния и вторичным литохимическим ореолам. Отбор по 410-450 кг каждого из образцов выполнен в летний период 1982 г. (таблица 4.2.1). Образцы СГХМ-1 и СГХМ-2 являются фоновыми, СГХМ-3 и СГХМ-4 – аномальными по содержаниям микроэлементов. Характерными особенностями этих СО являются присутствие органического вещества ($C_{опр}$ от 0.37 до 6.4 % мас.) и высокая гигроскопичность (ППП варьируют в пять раз от 5.4 до 25.1 % мас.).

Таблица 4.2.1 – Места отбора и описание материала образцов серии СГХМ

СО	Место отбора	Описание
СГХМ-1	руч. Могут – правый приток р. Амга Алданского района Якутской АССР	Карбонатно-силикатные рыхлые отложения
СГХМ-2	верховья руч. Артык-Юрях вблизи Ольчанского перевала в Оймяконском районе Якутской АССР	Алюмосиликатные рыхлые отложения
СГХМ-3	золоторудное месторождение Лебединое, Селигдарское месторождение апатитов, Турукское рудопроявление молибдена Центрально-Алданского района Якутской АССР	Карбонатно-силикатные рыхлые отложения
СГХМ-4	Золото-сурьмяное рудопроявление Киняс и Аляскитовое месторождение вольфрама Оймяконского района Якутской АССР	Алюмосиликатные рыхлые отложения

Для изучения вещества четырёх ССО использовали разработанный и опробованный комплексный подход, подробно изложенный в работе [44], который заключается в выявлении материальных предпосылок возможных изменений величин аттестованных массовых долей элементов в веществе ССО за период после его разработки. Такой подход не противоречит существующим российским и международным нормативными документами [45, 76]. Исследование включало повторный анализ минерального и гранулометрического составов, оценку неоднородности распределения элементов в

порошках и масс представительных проб, сопоставление структуры данных выборок результатов межлабораторного и межметодного эксперимента, полученных и использованных как при первоначальном установлении аттестованных характеристик, так и накопленных при применении СО за время длительного хранения.

Первичные исследования минерального состава порошков континентальных рыхлых отложений серии СГХМ выполнены оптико-минералогическим и минерографическим методами. В 2025 г. исследования минерального состава порошков выполнены в ИГХ СО РАН методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр D8 ADVANCE, Германия). Установлено процентное соотношение кристаллических фаз (таблица 4.2.2). Стандартное отклонение полукачественных результатов порошковой рентгеновской дифракции и предел обнаружения фаз составляют $\leq 10\%$ и $\leq 1\%$ об., соответственно. Ранее полученные и новые данные о минеральном составе СО серии СГХМ не противоречат друг другу, подтверждая стабильность минеральных составов во времени.

Таблица 4.2.2 – Минеральный состав серии континентальных рыхлых отложений по данным порошковой рентгеновской дифракции

Минерал / кристаллическая фаза	Данные	об. %			
		СГХМ-1	СГХМ-2	СГХМ-3	СГХМ-4
Кварц	1	30–35	30–35	10–15	45–55
	2	37	52	22	57
Полевые шпаты (анортит, альбит микроклин)	1	15–20	20–25	15–20	35–45
	2	16	29	16	31
Карбонаты (кальцит, магнезит, доломит)	1	17–24	10–15	45–55	
	2	27		45	
Слюды (мусковит, флогопит)	1	3–5	5–8	1–2	2–6
	2	3	10		12
Магнетит	1	2–4		1–2	
	2	3			
Апатит	1			2–4	
	2			4	
Гетит, гидрогетит, гидроксиды железа, сидерит, пироксены	1	1–2; 2–4	2–4	4–6; 1–2; 2–4	2–4
Амфибол	2	9		6	
Хлорит (клинохлор)	2	5	9		
Монтмориллонит (?)	2			4	
ломонит (?)	2			3	
Аксессорные минералы (арсенопирит, вольфрамит, турмалин, флюорит)	1				<1

Примечание –1 – паспортные данные, 2 – данные получены методом порошковой рентгеновской дифракции (2025 г); пустые клетки – нет данных

Гранулометрические составы четырёх СО повторно изучены с помощью лазерного дифракционного анализатора и пакета программных средств HELOS/BR (Sympatec GmbH, Германия) в лаборатории ООО «Симпатек» РФ, г. Екатеринбург. Для анализа размера

частиц порошков использовали модуль сухого диспергирования RODOS/M и вибрационный модуль подачи VIBRI/R. Более 90 % частиц порошков имеют размеры менее 40 мкм (рисунок 4.2.1). Результаты ручного ситового анализа при первичной оценке крупности порошков в 1993 г. и инструментальных измерений, проведенных в 2023 г. указывают на незначительные изменения гранулометрических составов в пределах погрешности измерения и хорошую сохранность вещества (таблица 4.2.3).

Таблица 4.2.3 – Гранулометрический состав стандартных образцов серии СГХМ

Фракция, мкм	Массовая доля фракции, %							
	СГХМ-1		СГХМ-2		СГХМ-3		СГХМ-4	
	1	2	1	2	1	2	1	2
>80	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.35	0.03	1.40
-80...+60	0.60	0.57	0.86	0.27	0.23	0.21	0.28	0.61
-60...+50	2.02	1.98	3.90	1.23	1.82	1.42	0.87	2.85
-50...+40	2.88	4.12	7.40	3.91	2.94	3.25	2.27	1.52
<40	94.48	93.38	87.82	94.58	95.00	94.82	96.55	93.70

Примечание – 1 – ситовой анализ, 2 – лазерный микроанализатор частиц HELOS/BR

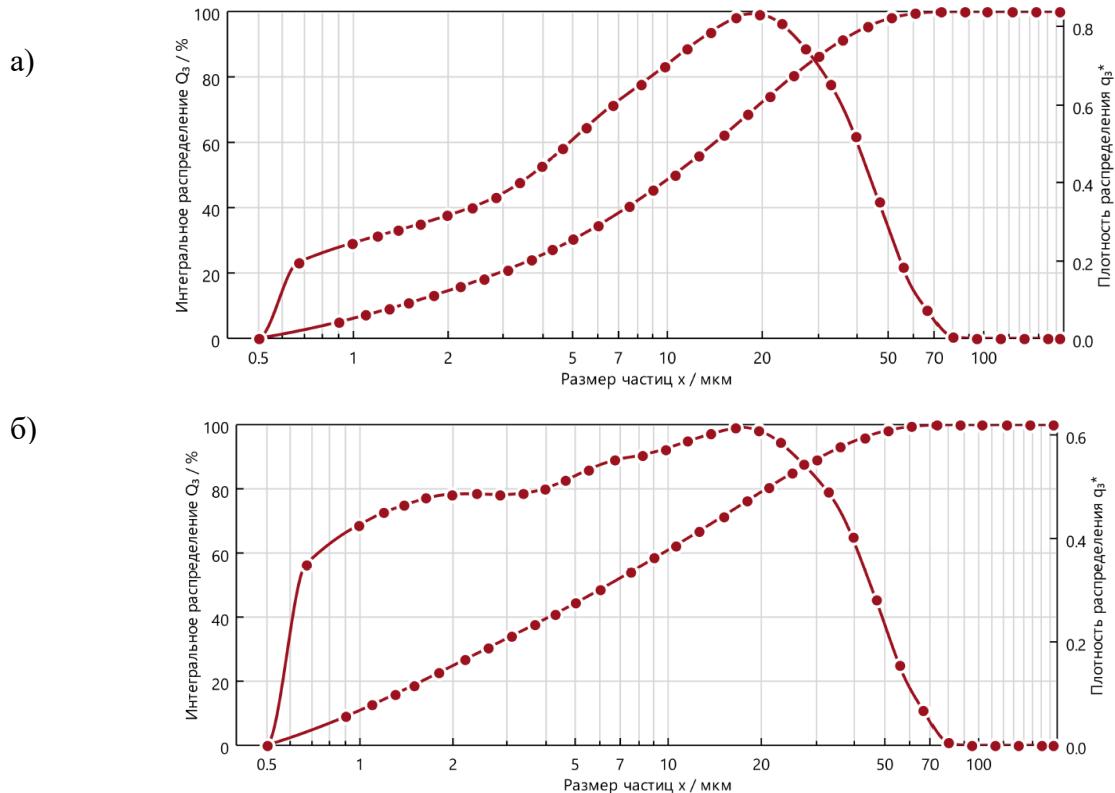


Рисунок 4.2.1 – Распределения частиц по размерам в карбонатно-силикатной и алюмосиликатной матрицах, полученные при использовании лазерного микроанализатора частиц HELOS/BR: а) – СГХМ-1, б) – СГХМ-2

Для изучения однородности распределения химических элементов в дисперсных материалах серии СГХМ использовали АЭС-ДР-методику [77]. В эксперименте использовали схему однофакторного дисперсионного анализа ($P \times J = 5 \times 20$, где P – количество параллельных измерений, J – количество банок-фасовок). В спектрах,

полученных для пяти вариантов навесок каждого СО (150, 100, 75, 50 и 30 мг), измеряли интенсивности спектральных линий 35 элементов, рассчитывали погрешности от неоднородности (σ_n) и допустимые минимальные представительные пробы (навески) [78Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Экспериментально получены новые оценки асс представительных проб для определения Ti, Mg, Mn, P, Cr, Cu, La, Zn, Zr и ряда других элементов по методикам, использующим аналитические навески менее 100 мг, гарантирует точность результатов аналитического контроля с использованием ССО серии СГХМ.

Стабильность аттестованных метрологических характеристик для образцов серии СГХМ оценивали в соответствии с процедурами, изложенными в нормативных документах. Метрологические характеристики – аттестованные значения и погрешности аттестованных значений массовых долей 30-34 элементов/компонентов – в образцах серии СГХМ установлены методом межлабораторного эксперимента (МЛЭ) по результатам химического анализа, выполненного в 30 лабораториях 21 организации с применением 11 методов (методик) измерений, основанных на разных физических и химических принципах.

Химический состав стандартных образцов серии СГХМ, представленный в таблице 4.2.4, включает МХ аттестованных массовых долей 30-34 элементов (компонентов), единичные измерения ППП, содержаний железа в разной степени окисления (Fe_2O_3 и FeO), органического углерода (C_{org}), а также микроэлементов, содержания которых ранее аттестовать не удалось.

Для оценивания стабильности МХ в условиях естественного старения вещества были собраны аналитические данные, полученные в лабораториях разных организаций при использовании разных методов (методик) анализа, т.е. был сохранен принцип проведения МЛЭ, применённый при аттестации этих СО. Оценивание стабильности МХ с целью продления срока годности СО утверждённых типов серии СГХМ выполняли способом, который предусматривает установление зависимости погрешности аттестованного значения массовой доли элемента от времени [45]. Для каждого из аттестованных значений массовой доли элемента (компонента) в четырёх ССО предусмотрена проверка гипотезы о равенстве нулю коэффициента a в предполагаемой линейной модели зависимости сглаженных оценок погрешности определения за период наблюдения более 30 лет. Только за последние 10 лет для изучения стабильности аттестованных МХ были накоплены около 5000 измерений для аттестованных элементов и компонентов.

Таблица 4.2.4 – Химический состав стандартных образцов серии СГХМ

Компонент / элемент	Еди- ницы изме- рения	Аттестованное значение и границы абсолютной погрешности аттестованного значения при Р=0.95 (±Δ)				Метод анализа
		СГХМ-1	СГХМ-2	СГХМ-3	СГХМ-4	
SiO ₂	%	45.59±0.29	51.95±0.28	25.07±0.29	70.54±0.27	Г, СФ, РФС
TiO ₂		0.63±0.04	0.85±0.04	0.27±0.01	0.62±0.03	СФ, АЭС, AAC, РФС
Al ₂ O ₃		11.6±0.13	16.76±0.18	5.03±0.10	11.29±0.12	Т, СФ, AAC, РФС
Fe ₂ O ₃ общ		4.62±0.06	6.33±0.09	10.59±0.20	5.24±0.07	Т, СФ, AAC, РФС, ИНАА
Fe ₂ O ₃		2.8	3.5	10.2	3.5	СФ, Т
FeO		1.3	2.2	0.24	1.3	Т
MnO		1.07±0.19	1.87±0.36	0.29±0.09	1.17±0.21	РФС*
MgO		0.073±0.004	0.071±0.002	0.50±0.03	0.11±0.01	СФ, AAC, АЭС, РФС
CaO		5.82±0.10	1.53±0.07	11.70±0.14	0.48±0.03	Г, Т, AAC, АЭС, РФС
Na ₂ O		7.05±0.2	1.13±0.06	17.76±0.22	0.52±0.04	Г, Т, AAC, АЭС, РФС
K ₂ O		0.87±0.05	1.37±0.05	0.61±0.04	1.67±0.05	ПАЭС, РФС
P ₂ O ₅		0.88±0.06	1.40±0.10	0.58±0.04	1.74±0.10	ПАЭС*
C _{opr}		2.96±0.07	2.51±0.07	1.13±0.04	2.21±0.04	ПАЭС, РФС
III		2.34±0.10	2.42±0.11	1.30±0.09	2.39±0.08	ПАЭС*
Ag	млн ⁻¹ (10 ⁻⁴ %)	0.15±0.01	0.18±0.01	1.82±0.05	0.28±0.02	СФ, АЭС, РФС
As		3.78	6.41	0.37	1.02	Т
Au		3.75±0.10	6.60±0.14	0.34±0.01	0.91±0.02	ИК*
B		20.33	17.17	25.14	5.44	Г
Ba		20.30±0.28	16.60±0.23	24.76±0.35	5.16±0.07	Г*
Bi		0.5	0.7	2.6±0.4	34	ПрГ, АЭС, AAC
Be		0.47±0.16	1.30±0.08	2.9±0.2	30±4	АЭС*
Cd		40	40	90	7000	АЭС, AAC
Ce		40±9	27±3	86±6	8900±1100	АЭС*
Co		0.04	0.025	1.3±0.1	0.11	ПрГ, АЭС, AAC
Cr		0.015±0.004	0.72±0.09	0.086±0.003	САЭС*	
Cs		90	80	14	160±20	АЭС-ДР, АЭС-ИСП
Cu		72±2	79±4	14±1	138±11	АЭС-ДР*
		470±70	580±60	350±60	390±60	АЭС, РФС, ИНАА
		4	3	10	70	АЭС
		1.2±0.2	0.54±0.10	4.3±0.6	95±10	АЭС-ДР*
		2.0±0.4	2.3±0.4	2.5±0.5	3.6±0.6	АЭС-ДР, АЭС-ИСП
		2	1.9	3.5	9±1	AAC
		1.4±0.2	1.5±0.2	2.3±0.3	8.3±0.2	АЭС-ДР*
		64	81	570	58	ХАЭС
				628±22		МС-ИСП*
		14±2	18±3	11±2	9±2	АЭС, AAC, РФС, ИНАА
		66±7	120±10	28±3	76±5	АЭС, AAC, СФ, РФС
		4	6.9	4.4	18	ПАЭС
		8±1	6±1	5±1	16±1	МС-ИСП*
		48±5	52±4	260±20	250±30	ПАЭС*
						АЭС, AAC, Пгр

Продолжение таблицы 4.2.4

Компонент / элемент	Еди- ницы изме- рения	Аттестованное значение и границы абсолютной погрешности аттестованного значения при Р=0.95 (±Δ)				Метод анализа
		СГХМ-1	СГХМ-2	СГХМ-3	СГХМ-4	
Ga	млн ⁻¹ (10 ⁻⁴)	12±2	17±2	9±2	16±2	АЭС, СФ
		32±2	34±3	260±20	32±4	АЭС, РФС
				273±9		МС-ИСП*
		100±10	60±5	20±2	150±10	ПАЭС, АЭС
		108±8	60±3	19±1	158±7	ПАЭС*
		95±6	53±3	21±2	155±19	АЭС-ДР*
		1.5	3	29±3	3	АЭС, СФ, РФС
		1.1±0.1	1.2±0.1	33±2	2.8±0.4	АЭС-ДР*
		12±2	12±1	7	17±4	АЭС, СФ, РФС
		33±6	58±3	19±3	25±2	АЭС, ААС, Пгр, РФС
		16±3	16±3	200	110±10	АЭС, ААС, РФС
				163±4		МС-ИСП*
		16±1	15±1	200±12	105±5	АЭС-ДР*
		90±10	100±10	40±10	190±30	ПАЭС, РФС
				49±2		МС-ИСП*
		90±6	98±6	46±3	199±11	ПАЭС*
		500±100	500±100	500±100	4300±300	Г
		410±130	550±220			ИК*
		2.7	5.7	41	170±30	АЭС, СФ
		2.0±0.5	4.8±0.4	15±2	150±20	АЭС-ДР *
		9±2	15±5	9±2	8±2	АЭС-ДР, АЭС-ИСП
Sn		3.7±0.5	4.4±0.4	4±1	400±100	АЭС-ДР, АЭС-ИСП, СФ
Sr		300±40	200±20	180±20	200±30	АЭС, ААС, РФС
Th		9	6	55	37	РФС
				59±2		МС-ИСП*
U		2.2	2.5	5.6	7.5	РФС
				4.9±0.2		МС-ИСП*
V		90±10	140±20	70±10	60±10	АЭС, ААС, СФ, РФС
W		2	2	32	1700	АЭС, СФ
		4.9±1.7	2.5±0.4	26±2	1900±200	АЭС-ДР*
Y		23±7	30±10	40±10	16±6	АЭС, ХАЭС, РФС
				40±10		МС-ИСП*
Yb		2.5±0.3	3.2±0.4	3.3±0. 5	2.4±0.2	АЭС-ДР, АЭС-ИСП, ХАЭС
				3.3±0.2		МС-ИСП*
Zn		50±10	90±10	140±10	390±40	АЭС, ААС, РФС, Пгр
Zr		140±20	180	70±10	210±20	АЭС, РФС, СФ

Примечание – Звёздочкой (*) отмечены новые данные, полученные методами и методиками, которые разработаны ИГХ СО РАН и применяются в последнее время

Результаты были получены, наряду с одноэлементными методами (гравиметрия – Г, титриметрия – Т, спектрофотометрия – СФ и инфракрасная спектрометрия – ИК),

преимущественно многоэлементным методами анализа, такими как: атомно-эмиссионную спектрометрию (АЭС) с разными источниками возбуждения атомов (дуга – ДР, пламя – П, индуктивно связанные плазма – ИСП), масс-спектрометрия с ИСП (МС-ИСП), рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС). Большинство использованных методик аттестованы и соответствуют III категории «Классификация методик анализа минерального сырья по точности результатов анализа». Прослеживаемость результатов анализа к единице величины "массовая доля компонента", использованных для оценивания стабильности МХ, была обеспечена применением компетентными испытательными лабораториями, в том числе аккредитованными на соответствие ГОСТ ISO / IEC 17025, поверенных средств измерений и стандартных образцов утвержденных типов, имеющих установленную метрологическую прослеживаемость.

Установленные содержания редких и рассеянных ХЭ (таблица 4.2.4) в дальнейшем могут быть ориентирами для разработки многоэлементных методик анализа: таких как МС-ИСП, РФС, ИНАА. Например, в методике одновременного определения щелочных металлов (Na, K, Li, Rb и Cs) методом ПАЭС [79] применение многомерной обработки спектральной информации оказалось эффективным: полученные результаты имеют согласованные с аттестованными значения.

Результаты применения комплексного подхода к изучению стабильности вещества современных рыхлых отложений серии СГХМ за период более 40 лет не выявили изменения минеральных и гранулометрических составов, что свидетельствует о стабильности порошков при длительном хранении. Дополнительным свидетельством стабильности вещества серии СГХМ является подтверждение таких характеристик вещества как содержание форм железа, органического углерода и ППП. Установлено, что предпосылки возникновения химических процессов, приводящих к изменению химического состава, и нестабильности МХ аттестованных массовых долей элементов отсутствуют.

Практическая значимость. Существенно расширен список ХЭ, характеризующих современные рыхлые отложения, за счет новых данных о присутствующих в ССО редких и рассеянных элементах, полученных в рамках данного проекта. В настоящее время количество образцов серии СГХМ составляет более 20 кг, поэтому продление срока годности материала на 5-10 лет актуально для производственных и исследовательских лабораторий. Так как современные методы химического анализа оперируют в большинстве своём навесками менее нескольких граммов, то образцы серии СГХМ продолжительное время можно будет использовать по целевому назначению как материальные модели для градуирования методик и контроля качества результатов анализа континентальных рыхлых отложений. Готовность разработки к применению составляет 80 %.

4.3 Результаты определения элементного состава стандартных образцов черных сланцев с использование методик ИНАА

В рамках Программы дополнительной аттестации сертифицированных стандартных образцов черных сланцев СЧС-1 (ГСО 8549-2004) и СЛг-1 (ГСО 8550-2004), проводимой группой атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН, выполнено сравнение аналитических возможностей методик инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) трёх лабораторий, предоставивших протоколы измерения элементных составов черносланцевых проб СЧС-1А и СЛг-1А.

Лаборатории, принявшие участие в межлабораторном эксперименте:

1. Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Институт ядерной физики» Министерства энергетики Республики Казахстан, Центр комплексных экологических исследований, лаборатория ядерно-физических методов анализа.
2. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инженерная школа природных ресурсов, Отделение геологии.
3. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), лаборатория ядерно-физических методов анализа.

Метод ИНАА представляет особый интерес при аттестации природных материалов сложного состава. К таким объектам относятся черносланцевые породы, которые в настоящее время являются перспективным минеральным сырьем для добычи и извлечения цветных и драгоценных металлов. Многоэлементный метод ИНАА в некоторых случаях при аттестации стандартных образцов используют как "первичный метод измерения" [80]. Поэтому оценка аналитических возможностей методик, примененных для анализа черносланцевых пород и руд необходима для оценивания метрологической прослеживаемости аттестованных характеристик аттестованных массовых долей элементов в сертифицированных стандартных образцах и, в дальнейшем, расширения списка микроэлементов в СЧС-1 (ГСО 8549-2004) и СЛг-1 (ГСО 8550-2004) и более полного описания элементного состава.

Оборудование для ИНАА, условия выполнения анализа, включая измерение и обработку спектральной информации в соответствии с использованными методиками, представлены в таблице 4.3.1.

Таблица 4.3.1 – Условия выполнения методик ИНАА

Лаборатория	Условия облучения проб	Элемент	Время выдержки	Измерительная система и программа обработки спектров	Методика
1	Исследовательский атомный реактор ВВР-К, вертикальный канал. Плотность потока тепловых нейтронов около $8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Время облучения 90 минут. Масса навески 100 мг	As, Au, Br, Ho, K, La, Na, Re, Sm, W и U Ag, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, Ir, Lu, Nd, Th, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Yb, Zr, Zn Gd и Tm	7 суток 20 суток 45 суток	Гамма-спектрометр с полупроводниковым коаксиальным детектором из особо чистого германия «Ortec» GEM40P4-83 (разрешение по гамма-линии ^{60}Co с энергией 1332.5 кэВ составляет 1.85 кэВ, относительная эффективность 40%) и многоканального цифрового анализатора DSA-1000 производства «Canberra». Гамма-спектрометрический комплекс «Ortec», состоящий из планарного полупроводникового детектора GLP 36360/13P4 83 (разрешение для гамма-линии ^{57}Cd с энергией 122 кэВ составляет 585 эВ) и мультиканального цифрового анализатора DSPEC-LF для определения Ho, Gd, Re и Tm. Программное обеспечение Genie-2000 для анализа и обработки спектров	KZ.06.01.00447-2022 «Определение элементного состава твердых проб нейтроноактивационным анализом»; KZ.06.01.00721-2024 «Определение содержания редкоземельных металлов Lu, Tb, Tm, Eu, Ho, Yb, Sc, Sm, Gd, La, Nd, Ce, Y в геологических пробах комплексом ядерно-физических методов»
	Исследовательский атомный реактор ВВР-К, горизонтальный сухой канал. Поток тепловых нейтронов плотностью около $5.0 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, время облучения 60 с	Al, Mg, Ca, Ti, V, Mn, Cu, Br Dy, Cl, In Na, K, Ga	600 секунд (10 минут) 2 часа 1 сутки	Горизонтальный гамма-детектор «CANBERRA» с полупроводниковым коаксиальным детектором GC2018 (разрешение 1.8 кэВ для гамма-линии ^{60}Co с энергией 1332.5 кэВ, относительная эффективность 20%) и мультиканальным цифровым анализатором DSA-1000. Программное обеспечение Genie-2000 для анализа и обработки спектров	
2	Источник нейтронного излучения на основе Cf-252, Плотность потока тепловых нейтронов $4.5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, время облучения 60 с. Время облучения 4 час. Масса навески 200 мг	K, La, Na As, Au, Ca, Lu, Sm, U, Yb Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Nd, Rb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn	6 суток 8-9 суток 21-23 суток	Полупроводниковый детектор GX3518 (разрешение 1.8 кэВ для гамма-линии ^{60}Co), амплитудный анализатор «CANBERRA» (США). Время измерения 1000-1200 секунд для регистрации короткоживущих изотопов, 1800 секунд – для долгоживущих	Внутренняя методика ТПУ

Продолжение таблицы 4.3.1

Лаборатория	Условия облучения проб	Элемент	Время выдержки	Измерительная система и программа обработки спектров	Методика
3	<p>Источник нейтронного излучения на основе Cf-252, тип НК252М11, (производитель ГНЦ НИИАР, Дмитровоград-10). Активность источника: на момент изготовления $7.52 \cdot 10^9$ Бк, на момент приведения измерений $1.03 \cdot 10^9$ Бк</p> <p>Зона активации состоит из центрального канала с Cf-252 и 6 вертикальных облучательных каналов высотой до 16 см и диаметром 6,7 см для одновременного облучения до 36 кассет объемом 50 мл (масс около 60 г). Облучение 7 суток</p>	Au	1 сутки	<p>Спектрометрический комплекс включает блок измерения SBS-75 (ООО «Грин Стар Технолоджиз», РФ) и полупроводниковый германиевый детектор GC2018 (Canberra, США). Относительная эффективность регистрации комплекса в пике 1332 кэВ составляет 20%. ПШПВ комплекса в пике 1332 кэВ составляет 1,8 кэВ.</p> <p>Программа измерения наведённой активности eSBS Version 1.5.9.3; программа обработки «Гамма спектрометр для полупроводниковых детекторов (ППД)» версия 1.0.</p> <p>Время измерения от 1200 до 50000 секунд</p>	<p>HCAM 211-ЯФ «Инструментальное нейтронно-активационное определение золота в пробах вулканогенных месторождений с использованием источника на основе калифорний-252»; HCAM 242-ЯФ «Нейтронно-активационное определение золота в пробах золотокварцевых рудных месторождений с использованием калифорниевого источника».</p>

ССО, использованные для расчета массовых долей элементов в пробах СЧС-1А и СЛг-1А, перечислены в таблице 4.3.2. Производителем семи из 17 указанных ССО является ИГХ СО РАН (Россия), наряду с международными организациями-производителями: IAEA (Австрия), NIST (США), «ORE RESEARCH & EXPLORATION PTY LTD» (Австралия).

Таблица 4.3.2 – Стандартные образцы, используемые для расчета массовых долей элементов в исследуемых пробах методом ИНAA

Лаборатория / Методика	Элементы	ССО	Производитель
1 / ИНAA-1a	As, Co, Cr, Cs, La, Rb, Sb, Sc, Th	Почва IAEA-Soil-7	МАГАТЭ, Австрия
	Br, Se	Уголь Coal 1632e	NIST, USA
	Ba, Eu, Fe, K, Na, Nd, Tb, Zr	Горная порода габбро эссе克斯итовое СГД-2А ГСО 8670-2005	ИГХ СО РАН, Иркутск, Россия
	Hg	Руда золотосодержащая ГСО 6585-93	ЗАО Центргеоланалит, Караганда, Республика Казахстан
	Re, Zn	Руда полиметаллическая ГСО 8079-94	
	Hf, Lu, Ta, Yb, U	Руда ураносодержащая OREAS 100a	«ORE RESEARCH & EXPLORATION PTY LTD», Австралия
	Au, Ag, Ce, Sm	Au-Ag-Cu высокосульфидная руда OREAS 607b	
	W	Руда золотооксидная OREAS 255b	
	Ir	Концентрат никелевый КН-1 ГСО 1702-79	ИЦ МТиС ОАО «Сибцветметниипроект», Красноярск, Россия
	Tb	Руда фосфористо-редкоземельно-урановая УФР ОСО 528-12	ФГБУ «ВИМС» Москва, Россия
1 / ИНAA КР-16	Al, Ca, Ti, V, Mn, Dy, Na, K	Горная порода габбро эссе克斯итовое СГД-2А ГСО 8670-2005	ИГХ СО РАН, Иркутск, Россия
	Cl, Br	Водное растение элодея канадская ЭК-1 ГСО 8921-2007, CRM COOMET 0065-2008-RU	
	Cu, In	Руда медная OREAS 932b	«ORE RESEARCH & EXPLORATION PTY LTD», Австралия
2 / ИНAA	As, Au, Sb	Золотосодержащая руда СЗР-4 ГСО 8816-2006	ИГХ СО РАН, Иркутск, Россия
	Ba, Ca, Sr, Nd	Святоносит ССВ-1	
	Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K La, Lu, Na, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn	Донный ил оз. Байкал БИЛ-1 ГСО 7126-94	
3 / ИНAA [81]	Au	Сланец черный СЧС-1 ГСО 8549-2004 Сланец черный (руды) СЛг-1 ГСО 8550-2004	

Для исследуемых проб СЧС-1А, СЛг-1А в лаборатории 1 методикой ИНАА были определены содержания 37 элементов и методикой ИНАА КР – 10 элементов (таблицы 4.3.3, 4.3.4). При проведении исследований в гамма-спектрах образцов СЧС-1А и СЛг-1А не были обнаружены пики полного поглощения Br (0.5), Se (1), Ag (1), Re (0.05), Ir (0.003), Hg (0.3), Cl (120), Br (20), In (0.5). В скобках указаны расчётные пределы определения (ПО) массовых долей в мкг/г (ppm). Лаборатория 2 предоставила результаты измерения содержаний 26 элементов (таблицы 4.3.3, 4.3.4). Качество результатов, полученных по ИНАА-методикам, оценено как удовлетворительное при расчете относительного отклонения измеренного содержания от аттестованного значения ($\delta, \%$) [41].

Таблица 4.3.3 – Сравнение результатов измерения методом ИНАА массовых долей (мкг/г) элементов в пробе СЧС-1А с аттестованными и информационными значениями в стандартном образце СЧС-1

Элемент	СЧС-1	Лаборатория 1			Лаборатория 2		
		ПО ₁ , мкг/г	СЧС-1А		ПО ₂ , мкг/г	СЧС-1А	
	Аттестованная массовая доля		Измеренное содержание	Относительное расхождение, %		Измеренное содержание	Относительное расхождение, %
	C _{cert} ±ΔC _{cert}		C ₁ ±ΔC ₁	δ ₁		C ₂ ±ΔC ₂	δ ₂
Ag	0.10 ± 0.02	1	<1				
Al	88872 ± 1590		88000 ± 1000 (KP)	-0.5			
As	40 ± 7		39.2 ± 1.3	-2.0	2	42.5 ± 1.7	6.3
Ba	720 ± 120		649 ± 45	-10	30	647 ± 46	-10
Br	<10 (info)	0.5	<0.5				
Ca	8140 ± 430	0.07	7980 ± 460 (KP)	-1.9	800	8100 ± 500	-0.2
Ce	58 ± 11		64.7 ± 2.1	12	0.7	57.2 ± 1.1	-1.3
Cl	<2000 (info)	120	<120				
Co	13 ± 2		12.4 ± 0.4	-5.0	0.3	14.8 ± 0.4	13.8
Cr	128±10		119 ± 4	-6.8	1.5	127 ± 3	-0.01
Cs	4.2 ± 0.8		4.6 ± 0.2	5.4	0.3		
Dy	5.6 ± 1.0		4.57 ± 0.12 (KP)	-18		5.29 ± 0.21	-5.5
Eu	1.2 ± 0.2		1.23 ± 0.04	2.8	0.1	1.45 ± 0.05	21
Fe	38990 ± 840		370000 ± 1100	-3.7	100	40000 ± 930	4.1
Ga	21 ± 2		19.2 ± 0.8 (KP)	-8.5			
Gd	6.1 ± 1.1		5.53 ± 0.97	-9.3			
Hf	4.1 ± 0.7		5.08 ± 0.21	24	0.2	5.24 ± 0.11	27
Hg	<0.005 (info)	0.3	<0.3				
Ho	1.1 (info)		1.09±0.10*	-0.9			
Ir	<0.01(info)	0.0013	<0.0013				
K	30880 ± 1000		31700 ± 1100	2.8	4000	28660 ± 1000	-7.2
			30800 ± 650 (KP)	-0.14			
La	30 ± 5		29.6 ± 0.5	-1.2	0.1	31.5 ± 0.6	4.9
Lu	0.44 ± 0.07		0.44 ± 0.02	0.8	0.07	0.49 ± 0.02	11.4
Mg	16020 ± 540		21090 ± 510 (KP)	32			
Mn	441 ± 46		426 ± 4 (KP)	-3.5			

Продолжение таблицы 4.3.3

Элемент	СЧС-1	Лаборатория 1			Лаборатория 2		
		ПО ₁ , мкг/г	СЧС-1А		ПО ₂ , мкг/г	СЧС-1А	
			Измеренное содержание	Относи- тельное расхож- дение, %		Измеренное содержание	Относи- тельное расхож- дение, %
	C _{cert} ±ΔC _{cert}		C ₁ ±ΔC ₁	δ ₁		C ₂ ±ΔC ₂	δ ₂
Na	7050 ± 445		7100 ± 110	0.7	200	7070 ± 130	0.3
			7010 ± 130 (KP)	-0.5			
Nd	28 ± 5		28.7 ± 2.7	2.5	5	18.4 ± 2.6	-34
Pd	0.0013 (info)						
Pt	0.0012 (info)						
Rh	0.0012 (info)						
Rb	140 ± 10		137 ± 5	-2.3	5	140.3 ± 4.5	0.2
Re	<0.3 (info)	0.05	<0.3				
Ru	<0.01 (info)						
Sb	<1 (info)	0.11	<0.11		0.02	0.18 ± 0.2	
Sc	23±4		22.1 ± 0.4	-4.1	0.03	24.5 ± 0.6	6.3
Se	0.2 – 2 (info)	1	<1				
Sm	5.7 ± 0.9		6.0 ± 0.2	5.3	0.02	6.6 ± 0.2	16
Sr	150 ± 15		149 ± 20	-1.0	60		
Ta	0.86 ± 0.16		0.83 ± 0.04	-3.8	0.2	0.79 ± 0.13	-8.1
Tb	0.95 ± 0.15		0.88 ± 0.05	-7.6	0.2	1.08 ± 0.09	14
Th	8.2 ± 1.2		8.2 ± 0.3	0.19	0.1	8.1 ± 0.3	-1.3
Ti	5460 ± 300		5540 ± 130 (KP)	0.9			
Tm	0.5 (info)		0.45 ± 0.01	-11			
U	2.1 ± 0.2		2.14 ± 0.13	2	0.3	2.49 ± 0.15	18.6
V	148 ± 18		150 ± 2 (KP)	1.1			
W	3.5 (info)		4.19 ± 0.44	27			
Yb	2.9 ± 0.5		2.88 ± 0.08	-0.6	0.1	3.28 ± 0.07	13
Zn	96 ± 11		129 ± 3	34	7	104.5 ± 2.4	8.8
			90.7 ± 0.5*	-5.5			

Примечание – Пустые клетки – нет данных; * – результаты получены компараторным методом

Таблица 4.3.4 – Сравнение результатов измерения методом ИНАА массовых долей (мкг/г) элементов в пробе СЛг-1А с аттестованными и информационными значениями в стандартном образце СЛг-1

Элемент	СЛг-1	Лаборатория 1			Лаборатория 2		
		ПО ₁ , мкг/г	СЛг-1А		ПО ₂ , мкг/г	СЛг-1А	
			Измеренное содержание	Относи- тельное расхож- дение, %		Измеренное содержание	Относи- тельное расхож- дение, %
	C _{cert} ±ΔC _{cert}		C ₁ ±ΔC ₁	δ ₁		C ₂ ±ΔC ₂	δ ₂
Ag	0.47 ± 0.08	1	<1				
Al	82150 ± 1750		81150 ± 1000 (KP)	-1.2			
As	46 ± 8		42.6 ± 1.7	-7.5	2	51.2 ± 1.7	11
Ba	376 ± 46		344 ± 36	-8.6	30	332 ± 22	-12
Br	<10 (info)	0.5	<0.5				
Ca	10600 ± 0.05	0.07	9760 ± 370 (KP)	-7.9	800	9110 ± 420	20.4
Ce	53 ± 8		62.0 ± 2.9	17	0.7	51.2 ± 1.3	-3.4
Cl	<2000 (info)	120	<120				
Co	20 ± 3		20.1 ± 0.71	0.7	0.3	22.9 ± 0.5	4.5
Cr	116 ± 8		107.0 ± 3.4	7.8	1.5	110.6 ± 2.1	-4.7
Cs	4.0 ± 0.7		4.40 ± 0.09	10	0.3	4.6 ± 0.3	16
Dy	4.4 (info)		4.21±0.20 (KP)	-4.3			
Eu	1.2±0.2		1.39±0.05	16	0.1	1.57 ± 0.08	31

Продолжение таблицы 4.3.4

Элемент	СЛг-1	Лаборатория 1		Лаборатория 2			
		ПО ₁ , мкг/г	СЛг-1А		ПО ₂ , мкг/г		
	Аттестованная массовая доля		Измеренное содержание	Относи- тельное расхож- дение, %			
	C _{cert} ±ΔC _{cert}		C ₁ ±ΔC ₁	δ ₁			
Fe	52300±1200		51200±1500	-2.1	100	55400 ± 900	5.9
Ga	18±3		18.4 ± 2.1 (KP)	2.3			
Gd	4.5±0.8		4.80±0.06	7.1			
Hf	4.7 ± 0.7		5.1 ± 0.2	9	0.2	5.2 ± 0.1	10
Hg	<0.005 (info)	0.3	<0.3				
Ho	0.92 (info)		1.06 ± 0.10	15			
Ir	<0.01(info)	0.0013	<0.0013				
K	23700±900		24000 ± 1100	1.5	4000	23400 ± 800	-1.1
			23700 ± 500 (KP)	0.14			
La	28±5		27.8 ± 1.2	0.8	0.1	29.4±0.6	0.05
Lu	0.40 ± 0.07		0.42±0.01	4.5	0.07	0.46±0.01	0.15
Mg	18360 ± 540		24060 ± 530 (KP)	31			
Mn	851 ± 61		764 ± 13 (KP)	-10			
Na	9420 ± 450		9640 ± 170	2.3	200	9410±120	11
			9540 ± 150 (KP)	1.2			
Nd	25 ± 4		27.0 ± 2.8	8.1	5	20.4±2.5	-18
Pd	0.0023 (info)						
Pt	0.0012 (info)						
Rh	0.0022 (info)						
Rb	112 ± 11		110.0 ± 2.5	-1.5	5	110.4 ± 2.1	-1.4
Re	<0.3 (info)	0.05	<0.05				
Ru	<0.01 (info)						
Sb	<1 (info)	0.11	<0.11		0.02	0.87 ± 0.06	
Sc	20 ± 3		19.2 ± 0.4	-3.9	0.03	20.9 ± 0.2	0.1
Se	0.2 – 2 (info)	1	<1				
Sm	5.4 ± 0.8		5.6±0.2	4.1	0.02	5.8 ± 0.2	7.4
Sr	142 ± 15				60		
Ta	0.7 (info)		0.83±0.04	18	0.2	0.84 ± 0.06	20
Tb	0.74 (info)		0.88±0.05	19	0.2	0.93 ± 0.07	
Th	7.1 ± 1.1		7.30 ± 0.34	2.8	0.1	6.99 ± 0.10	-1.4
Ti	528 ± 24		542 ± 16 (KP)	2.3			
Tm	0.33 (info)		0.406 ± 0.008	23			
U	1.65 ± 0.23		1.55 ± 0.11	-6.2	0.3	2.16 ± 0.23	31
V	122 ± 15		115 ± 1.8 (KP)	-6.0			
W	3.3 (info)		3.35 ± 0.26	-4.4			
Yb	2.7 ± 0.4		2.69 ± 0.12	-0.5	0.1	2.99 ± 0.07	11
Zn	97 ± 13		123 ± 4	27	7	98.3 ± 4.7	1.3
			93.9 ± 7.5*	-3.2			

Примечание: пустые клетки – нет данных; * – результаты получены компараторным методом

Из таблиц 4.3.3 и 4.3.4 следует, что использованные методики ИНАА обеспечивают более узкие доверительные интервалы определения содержания большого числа микроэлементов – As, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Eu, Gd, Hf, La, Lu, Nb, Nd, Ni, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Y, Yb по сравнению с аттестованными. Кроме этого, были определены массовые доли Ho, Sb, Tm, W в СЧС-1А и Dy, Ho, Sb, Ta, Tb, Tm и W в СЛг-1А, данные по которым приведены в сертификатах как информационные.

Пределы и результаты определения золота (мкг/г) в пробах СЧС-1А и СЛг-1А, полученные по разным методикам ИНAA в сравнении с аттестованными значениями представлены в таблице 4.3.5. Не ясны причины, почему результаты определения золота по методикам 1 и 2 оказались занижены на 84 – 36 %, хотя пределы определения оценены как 0.004 мкг/г. Вероятно, величины ПО методик и результатов определения Au зависят от состава пород [82] и представительной пробы для анализа.

Таблица 4.3.5 – Пределы и результаты определения золота (мкг/г) в пробах СЧС-1А и СЛг-1А, полученные по разным методикам ИНAA в сравнении с аттестованными значениями

Лабора- тория	Ана- лити- ческая навес- ка, мг	Общая масса, исполь- зованная в анализе, мг	СЧС-1А		$\delta, \%$	СЛг-1А		ПО, мкг/г		
			Содержание, мкг/г			$C_{cert} \pm \Delta C_{cert}$	$C_{cyc} \pm \Delta C$			
			$C_{cert} \pm \Delta C_{cert}$	$C_{cyc} \pm \Delta C$						
1	100	900	0.10 \pm 0.02	0.016 \pm 0.010	-84	2.5 \pm 0.3	1.22 \pm 0.78	-51	0.004	
	100	2100		Нет данных			2.08 \pm 1.54	-17	Нет данных	
2	200	1800		0.062 \pm 0.044	-38		1.61 \pm 0.78	-36	0.004	
3 [81]	50000	450000		0.123 \pm 0.052	23		2.42 \pm 0.33	-3.2	0.02	

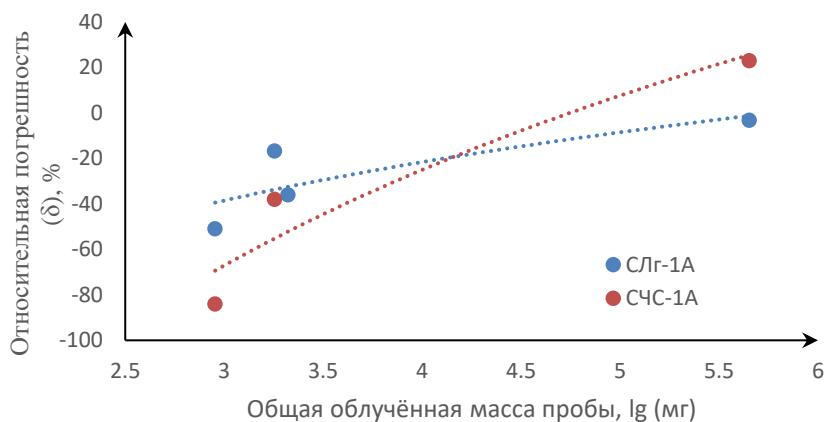


Рисунок 4.3.1 – Зависимость относительной погрешности определения Au от массы облученной пробы черных сланцев

Известно, что в методе ИНAA для определения золота используют ядерную реакцию: $^{197}\text{Au} + n \rightarrow ^{198}\text{Au} + \gamma$. Измерения наведённой активности ^{198}Au проводят по гамма-линии с энергией $E_\gamma = 411.8$ кэВ; период полураспада $^{198}\text{Au} = 2.70$ суток. Влияние матричного эффекта и способов обработки данных на результаты анализа черных сланцев показано через экспериментальные зависимости относительной погрешности определения Au ($\delta, \%$) от облученной массы пробы черных сланцев при содержании золота 0.10 и 2.5 мкг/г в образцах СЧС-1 и СЛг-1 (рисунок 4.3.1). В допустимом интервале $\delta \leq \pm 20 \%$

масса представительной пробы составляет более 10 г для трёх испытанных ИНАА-методик. В работе [83] показано, что для разных аналитических методов экспериментально установленные представительные пробы значительно варьируют, например, для методики САЭС представительная пробы составила ≥ 0.3 г (ПО 0.004 мкг/г), а для РСМА – 50 г (ПО 1000 мкг/г).

В таблицах 4.3.3 и 4.3.4 указаны пределы определения методом ИНАА других драгоценных металлов. Определение их низких содержаний проблематично для используемых в лабораториях 1 и 2 методик ИНАА. Поэтому для их определения рекомендовано применять предварительное концентрирование методом пробирной плавки [84]. Для разработки такой ИННА-методики потребуется проведение дополнительных исследований, направленных на развитие способов учета матричных влияний и уточнение пределов определения всех драгоценных металлов.

Практическая значимость. Верификация аналитических возможностей методик ИНАА для применения к анализу черносланцевых пород обеспечила получение новых данных об элементном составе ССО черных сланцев СЧС-1 и СЛг-1 для их дополнительной аттестации. Выполненные исследования показали, что в лабораториях РФ и Республики Казахстан методики ИНАА для расчета массовых долей элементов в геологических пробах используют более 40 % ССО производства ИГХ СО РАН. Актуальность Программы дополнительной аттестации ССО черных сланцев СЧС-1 (ГСО 8549-2004) и СЛг-1 (ГСО 8550-2004), проводимой группой атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН, не вызывает сомнений, выполнена на 70 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для развития и совершенствования методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава (элементного, изотопного и компонентного состава, структуры вещества) природных и техногенных сред в науках о Земле основное внимание было уделено методам рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального анализа и сканирующей электронной микроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения атомов и разными способами регистрации спектров, а также развитию коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН. Работы по проекту выполнены на приборах ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН с привлечением рентгеновского оборудования ЦКП «Геодинамики и геохронологии» ИЗК СО РАН (в рамках научно-технического сотрудничества институтов ИГХ СО РАН и ИЗК СО РАН). Согласно запланированным и выполненным работам (объём реализации по всему проекту 90 %⁴) осуществлено:

- развитие методического обеспечения исследований элементного и вещественного состава природных и техногенных сред (методики рентгенофлуоресцентной, атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной и масс-спектрометрии, а также рентгеновской дифракции);
- предложены технологии комбинирования рентгеноспектральных, атомно-эмиссионных и масс-спектрометрических методик для изучения элементного состава природных и техногенных сред;
- предложена технология исследования разнообразных минералов путём сочетания монокристального рентгеноструктурного анализа, высокотемпературной порошковой дифрактометрии, электронно-зондового микроанализа, оптической и инфракрасной спектроскопии;
- получение, с использованием предложенных разработок и усовершенствований, новых данных для геохимического изучения биоты, горных пород, руд и минералов, магматических, метаморфических и рудообразующих систем и комплексов Сибирского кратона и его складчатого обрамления, а также оценки пространственно-временной изменчивости экосистем и климата Восточной Сибири.

⁴ Неполный объём реализации запланированного обусловлен следующими причинами:

(1) специалист по подготовке большеобъёмных проб мобилизован на СВО;
(2) естественное снижение численности участников проекта;
(3) невозможностью восстановления работоспособности масс-спектрометра Element 2 (Thermo Fisher Scientific, Германия).

Результаты, проведенных исследований за 2021-2025 гг. по каждой узкой тематике (блоку), следующие.

В Блоке РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА показаны этапы усовершенствования методик рентгенофлуоресцентного анализа (раздел 1.1) и применение новых методических подходов для исследования компонентов природных и антропогенно измененных сред:

- Установлен элементный состав хвои ели, пихты и других деревьев окрестностей г. Байкальска (2021 г.); хвои сосны, почв и снегового покрова на территории Шелеховского промышленного узла (2022 г.); загрязненных водных растений Братского водохранилища (2023 г.); (2024-2025 гг.) сопряжённых сред "почва – растение" (почва и пырей, собранного с территории бывшего завода по производству мышьяка г. Свирск) [9, 85-91] (модифицирована процедура подготовки растений, оптимизирован способ расчета содержаний элементов в почвах, выбраны модели градуировки методик анализа растений, почв и минеральной фазы снегового покрова) (УГТ 2).
- (2023 г.) Получены новые знания о содержании эссенциальных и токсичных элементов в лекарственных растениях и губках, обитающих в оз. Байкал (УГТ 2); (2024 г.) проведён обзор публикаций по применению РФА для изучения составов растений, применяемых в медицине [92-94] (УГТ 1).
- (2021 г.) Исследованы донные и торфяные отложения, включая изучение влияния гетерогенности вещества на интенсивность аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентном определении их элементного состава, который используется для изучения изменений окружающей среды в прошлом; разработан способ оценки биогенного кремнезема в озерных отложениях, содержание которого широко используется в качестве индикатора в палеолимнологии [95, 96] (УГТ 2).
- Комплекс вариантов рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФА ВД и РФА ПВО) применен для изучения элементного состава континентальных и озёрных железомарганцевых конкреций озера Байкал (2021 г.) [97] (УГТ 2).
- Разработана методика определения макроэлементов хромовых руд (УГТ 2); изучено влияния размера частиц порошков хромовой руды на интенсивность аналитического сигнала (2023 г.) [98] (УГТ 2).
- Разработан способ рентгенофлуоресцентного определения бора в стеклах (2022 г.), приготовленных из боратов лития, применяемых для дозиметрии ионизирующих излучений [99] (УГТ 2).
- Проведены исследования, направленные на расширение возможностей РФС для оценки валентного состояния и форм вхождения элементов в объектах природного

происхождения: предложен способ оценки формы вхождения меди в минералах (2024 г.) и проведено определение содержания двухвалентного железа (2025 г.) в 20 стандартных образцах изверженных и осадочных горных пород, почв производства России и Монголии [100, 101, 102] (УГТ 2).

– Специальное исследование посвящено оценке погрешности пробоотбора и представительной массы порошковых образцов при РФА; показано, что эти оценки должны учитывать, кроме размера частиц порошков, глубину проникновения рентгеновского излучения [103] (УГТ 1).

Развитие методик (методов) рентгеновской дифракции (раздел 1.2) представляет собой одно из важных направлений в науках о Земле, так как позволяет осуществлять прецизионные структурные исследования минералов и решать прикладные задачи, связывая фундаментальную науку с потребностями реального сектора. В рамках проекта был реализован комплексный подход на основе совместного применения монокристального рентгеноструктурного анализа, высокотемпературной порошковой дифрактометрии, электронно-зондового микроанализа, дополненные данными оптической и инфракрасной спектроскопии, для изучения эволюции силикатных систем в широком температурном диапазоне. Этот подход позволил установить корреляции между составом, структурой и свойствами минералов, создав методологическую основу для прогнозирования поведения техногенных материалов и разработки новых функциональных материалов. Практическая значимость подхода подтверждена его внедрением в рамках хоздоговора с АО «Байкальская энергетическая компания», а полнота решения задач – аprobацией на конференциях, публикациями в рецензируемых журналах и использованием в качестве основы защищенной Е.В. Каневой в 2025 г. докторской диссертации («Кристаллохимия редких и сложных силикатов щелочных пород», специальность 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых). Предложенный комплексный подход применён к следующим задачам и исследованиям [104-110] (УГТ 2):

- (2021-2023 гг.) точного определения кристаллохимических формул и валентных состояний катионов в структуре редких щелочных силикатов калий-гастингсит, стеллерит, согдианит. Получены новые данные о механизмах соупорядоченного замещения в смешанных катионных позициях, что позволило сбалансировать кристаллохимические формулы и достоверно установить позиции молекул воды и их вклад в стабилизацию каркаса;
- (2021-2025 гг.) структурных преобразований каркасных и микропористых силикатов при термическом воздействии, выявляющих связь между структурными

перестройками и тепловыми эффектами для прогнозирования их свойств в различных условиях. Установлены новые типы поведения, инициированные процессом дегидратации фазовые переходы (стеллерит), необратимые процессы окисления и депротонирования (калий-гастингсит), анизотропное тепловое расширение, сопряженное с обратимыми фотохромными переходами (скаполит), а также чередование стадий положительного и отрицательного расширения (согдианит) и высокотемпературное изотропное сжатие (стиллуэллит-(Ce));

– (2021, 2022, 2025 гг.) исследования кристаллохимических особенностей и ионообменных свойств алюмосиликатов. Получены новые данные, устанавливающие связь между структурными параметрами, ионообменной емкостью и стабильностью внекаркасных комплексов в трубчатых и каркасных силикатах, демонстрирующие возможность оценки функциональных свойств материалов. Для франкаменита установлена значимая роль геометрии микропористых каналов, а для скаполита выявлен механизм сопряжения структурных изменений с обратимыми фотохромными и зарядовыми переходами.

Разработаны методические подходы и усовершенствованы методики сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (раздел 1.3) вещества различных природных объектов, техногенных образований и синтетических материалов (УГТ 2):

– (2021-2023 гг.) при сочетании методов СЭМ и РСМА разработана методика определения многокомпонентных породообразующих и акцессорных редкometалльных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов, благодаря которой получены новые данные о минералого-геохимических особенностях различных типов гранитоидов многофазного массива Бага-Газрын (Центральная Монголия) [111];

– (2022 г.) разработана СЭМ и РСМА методика определения минерального и элементного составов твёрдых осадка снегового покрова различных функциональных зон г. Усолье-Сибирское (Иркутская обл.) для выявления источников поступления и миграционных путей переноса химических элементов [112];

– (2024 г.) методом РСМА изучен фазовый и химический состав синтетических многокомпонентных бериллийсодержащих силикатных фаз, кристаллизующихся в зональных образцах, с целью получения новых данных и систематизации выявленных закономерностей перераспределения видообразующих элементов в структуре фаз, формирующихся в области кристаллизации бериллиевого индиалита [113];

– (2024-2025 гг.) на основе методов РСМА и СЭМ разработан способ определения состава палладиевых и платиновых минеральных фаз и включений микронных

размеров, сопоставимых с областью генерации характеристического рентгеновского излучения, в матрице сульфидных минералов. На основе предложенного способа был изучен состав микронных включений минералов майченерита, фрудита и других сложных соединений, содержащих Pt и другие элементы Sb, Te, Sn, в окружающих матрицах сульфидных минералов (халькопирита, пирротина, пентландита, борнита, арсенопирита) в образцах горных пород рудопроявления Желос и Медек платинометальных провинций [26, 114].

Для повышения производительности и экономичности МС-ИСП элементного и изотопного анализа (Блок 2) исследования были направлены на усовершенствование разных вариантов химической пробоподготовки природных и техногенных образцов (УГТ 2):

- (2021 г.) разработана рациональная схема микроволнового разложения растительных образцов в микроволновой системе туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада) [39, 115];
- (2021 г.) подобрана оптимальная методика полного разложения растительных образцов с последующим МС-ИСП анализом для получения результатов определяемых элементов в широком концентрационном диапазоне с низкими пределами обнаружения [39, 115];
- (2023 г.) совершенствование химической пробоподготовки образцов состава тканей рыб для последующего определения содержания общей ртути методом AAC 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;
- (2023 г.) подобраны оптимальные условия для определения изотопного состава $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300D [115, 117];
- (2023 г.) реконструирована голоценовая история атмосферных потоков и источников свинца с использованием концентраций и изотопного состава свинца в датированном профиле омбротрофного торфа [115];
- (2022 г.) освоена методика изотопного состава гафния, который является важным изотопно-геохимическим индикатором в породах Байкальской рифтовой зоны [116, 117];
- (2024 г.) усовершенствована методика химической пробоподготовки ультраосновных пород для определения редкоземельных элементов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu,

Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, которая позволяет подготовить пробы без потери низких концентраций редкоземельных элементов [118];

– (2024 г.) полученные усредненные значения концентраций редкоземельных элементов в ССО дунита СДУ-1 (ИГХ СО РАН, Россия) значительно расширяют информацию об элементном составе ГСО и дают возможность применять стандартный образец дунита для оценки правильности и точности определений редкоземельных элементов [118];

– (2025 г.) усовершенствована методика химической пробоподготовки магматических пород для определения низких содержаний самария и неодима способом изотопного разбавления с использованием многоканального МС-ИСП спектрометра.

В Блоке 3 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ было показано применение традиционных подходов (преобразование сложных природных веществ за счёт химической пробоподготовки, осуществления химических реакций в плазме, варьирования условий получения и регистрации спектров) и/или специальных математических приёмов обработки аналитических сигналов (предобработка аналитических сигналов, многомерное градуирование) при разработке и усовершенствовании следующих АЭС-методик:

– (2021, 2025 гг.) одновременное определение валовых содержаний Na, K, Li, Rb и Cs в разных по составу и генезису образцах природных и техногенных сред методом низкотемпературной пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии (специальная химическая пробоподготовка; предобработка аналитических сигналов, многомерное градуирование) [43] (УГТ 2);

– (2021-2025 гг.) дуговая сцинтилляционная атомно-эмиссионной спектрометрия с пределами обнаружения на уровне 1-50 нг/г для всех благородных металлов: Au, Ag и все элементы платиновой группы – Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru (варьирование условий получения и регистрации спектров; алгоритмы выделение слабых аналитических сигналов, расчёт величин нулевых порогов, корреляционный анализ) [47, 119] (УГТ 2);

– (2021 г.) одновременное определение валовых содержаний 22 элементов (Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Sn, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Tl, Ge, Bi и Cd) в порошковых пробах горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, золы, золотосеребряных руд и продуктов их переработки методом АЭС по способу вдувания-просыпки (многомерное градуирование) [42, 119] (УГТ 2);

– (2022-2024 гг.) прямое атомно-эмиссионное определение 30 макро- и микроэлементов в геологических образцах (твёрдый остаток снега, почвы, горные породы, рыхлые и донные отложения) по способу полного испарения вещества из канала

графитового электрода (токо-временная развертка спектра в сочетании с разбавлением образцов графитовым порошком) [40, 119, 120] (УГТ 2);

- (2023, 2024 гг.) определение фтора по кантам молекулярной красной полосы CaF^+ в природных и техногенных пробах разного состава и генезиса (использование спектрального буфера для проведения химической реакции в плазме; многомерное градуирование) [121] (УГТ 2);
- (2023, 2024 гг.) определение элементного состава растений методом АЭС-ИСП (специальная химическая пробоподготовка) [122, 123] (УГТ 2).

Все перечисленные атомно-эмиссионные методики применяются для получения новых данных об элементном составе биоты, горных пород, руд и минералов магматических, метаморфических и рудообразующих систем, а также оценивания пространственно-временной изменчивости экосистем и климата Земли.

В связи с тем, что состав любых природных веществ изучают с помощью нескольких методов КХА были теоретически обоснованы принципы составления рациональных схем химического анализа геологических проб (почвы и растения) для экомониторинга (2021-2023 гг.) [124, 125] (УГТ 2). Доказана высокая эффективность применения АЭС-методик для анализа образцов сопряженных сред "почва – растение" (2021-2025 гг.) [124, 125, 126]; установлены элементные профили "почва – корни – стебли – листья – цветы" для травянистых растений вида *Taraxacum vulgaris*, *Plantaginaceae* (2023-2025 гг.) [126], *Thymus L.* (2022-2022 гг) [127] (УГТ 2), дикорастущих в разных почвенно-климатических условиях. Практическая значимость предложенных рациональных схем подтверждена их использованием в рамках договора о совместном сотрудничестве между Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск, Россия) и Институтом физики и технологий Академии наук Монголии (г. Улан-Батор, Монголия), а полнота решения задач – аprobацией на конференциях, публикациями в рецензируемых журналах и использованием в качестве основы защищенной Бямбасурэн Ц. в 2024 г. диссертации на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук («Экологогеохимические особенности почвенно-растительного покрова г. Улан-Батор», специальность 1.6.21 – Геоэкология).

Исследования 2021-2025 гг., представленные в Блоке 4 МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ, были направлены на дальнейшее развитие коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН природных и техногенных сред в целях обеспечения единства измерений в области обязательного государственного регулирования и гарантии национального суверенитета России в сфере охраны окружающей среды.

На основании многолетних исследований по созданию стандартных образцов сформулирована концепция развития коллекции ИГХ СО РАН. Концептуальный подход к процедурам по разработке и продлению срока годности универсальных матричных многопараметрических ССО коллекции природных и техногенных сред основан на уточнённом понятии "стандартный образец для геоанализа" [44, 60, 61, 64, 66], и заключается в многопараметрическом описании вещества, когда химический состав дополнен информацией о местах отбора, его минеральном составе, распределении частиц порошка по крупности, минимальных представительных пробах, рассчитанных для определения максимально широкого круга химических элементов и вещественного состава разными методами, при верификации балансовыми моделями. Работы по развитию коллекции включали создание новых СО и продление сроков годности и действия, а также доаттестацию разработанных ранее широко известных типов СО; и были выполнены в контексте 102-ФЗ, нормативных документов Агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) и предложенной концепции развития коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН. Результаты прошли метрологическую экспертизу в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Создание новых ССО:

- (2021-2024 гг.) Кластер коллекции «Биота» дополнили новым стандартным образцом состава хвои сосны сибирской (ГСО 11961-2022 ХСС-1; СО КООМЕТ 0136-2024-RU), в котором аттестованы 29 и рекомендованы 9 химических элементов, указаны изотопные составы углерода и азота (^{13}C и ^{15}N), массовые доли клетчатки, липидов, белка и золы ССО [60, 61, 62, 63]. (УГТ 9):
- (2021-2023 гг.) приготовлено и исследовано вещество трёх новых универсальных СО комплекта почв, отобранных на Свирской природно-техногенной территории (г. Свирск, Черемховский р-н, Иркутская обл.) с разной степенью техногенной нагрузки, которые предназначены для аналитического контроля валовых содержаний биофильных и токсичных элементов, форм их присутствия и агрохимических показателей, для оценивания безопасности и плодородия почв [66]. В настоящее время для вещества СВ-6 (фоновый наименее загрязненный чернозём), СВ-1 (аллювиально-луговая почва) и СВ-5 (серая лесная почва) завершены предварительные исследования минерального и гранулометрического составов, оценена однородность распределения более 30 элементов и рассчитаны минимальные представительные навески для их определения аналитическими методами с разными химическими, физическими и физико-химическими основами. Материал подготовлен к первому этапу МЛЭ по оценке метрологических характеристик почв – кандидатов в СО. (УГТ 1)

На основании изучения стабильности вещества продлены сроки годности и применения по целевому назначению ССО (изменения отражены в Федеральном государственном фонде средств измерений "Аршин"):

- (2022-2025 гг.) Кластер «Почвы и зола»: проведена актуализация утвержденных типов ССО состава золы энергетических углей и её фракций – зола уноса угля КАТЭКа ЗУК-2 [67], магнитные ценосфера КМЦ-1 [68] и КМЦ-2 [69], магнитные микросфера КММ-1 [70], зола бурого угля Азия ЗУА-1 [71] (УГТ 9);
- (2023-2025 гг.) Кластер «Современные осадочные породы»: выполнена актуализация утвержденных типов ССО состава озерных донных отложений – донный ил оз. Байкал (БИЛ-1) и донные отложения оз. Байкал (БИЛ-2) [44, 72, 73] (УГТ 9), а также континентальных рыхлых отложений серии СГХМ (УГТ 2).

В соответствии с уточнённым понятием СО для геоанализа для образцов из кластера «Черные сланцы» (УГТ 1):

- (2021 г.) разработана программа исследований для доаттестации содержаний БМ и их спутников в веществе многоэлементных государственных стандартных образцов состава черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Иркутская обл., Россия) – СЧС-1 и СЛг-1 – ГСО 8549-2004 и ГСО 8550-2004; программа вместе с подготовленным веществом СО разослана в 15 авторитетных научных и производственных аналитических лабораторий;
- (2022 г.) проведена статистическая оценка совместимости данных определения золота и серебра, полученных в 14 лабораториях России, Монголии, Казахстана и Швеции, лабораториях разными методиками. Аналитические результаты для установления и уточнение валовых содержаний As, B, Be, Bi, Br, C_{орг}, Cd, Cl, F, Ge, Ir, Mo, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Te, Tl и W для образцов СЧС-1А, СЛг-1А и контрольных образцов собраны в единый информационный реестр;
- (2024-2025 гг.) выполнено сравнение аналитических возможностей методик инструментального нейтронно-активационного анализа трёх лабораторий, предоставивших протоколы измерения элементных составов черносланцевых проб СЧС-1А и СЛг-1А.

Таким образом, исследования 2021-2025 гг. показали необходимость дальнейшего развития и совершенствования современных многоэлементных инструментальных методов для получения новых данных и обеспечения единства измерений в области обязательного государственного регулирования и гарантии национального суверенитета России в сфере охраны окружающей среды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сташук М.Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. – М.: Недра, 1968. – 209 с.
2. Meisel T.C., Webb P.C., Rachetti A. Highlights from 25 years of the GeoPT program: What can be learnt for the advancement of geoanalysis // Geostandards and Geoanalytical Research. – 2022. – Vol. 46. – P. 223-243.
3. Мазалов Л.Н., Трейгер Б.А. Эффекты химической связи в рентгеноспектральном анализе // Журнал структурной химии. – 1983. – Т. 24, № 2. – С. 128-155.
4. Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. Одновременное определение содержания и формы нахождения элемента в твердом теле рентгенофлуоресцентным методом // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56, № 8. – С. 817-824.
5. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение отношения $FeO/Fe_2O_3^{tot}$ в горных породах // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 6. – С. 634-641.
6. Pleßow A., Mehnen M., Kureti S. X-ray fluorescence determination of Fe^{II}/Fe^{total} ratios in sediments and soils // Geostandards and Geoanalytical Research. – 2024. – Vol. 48. – P. 433-444.
7. Chubarov V. Novel application of the X-ray fluorescence method for the determination of FeO content for reference materials characterization // Talanta. – 2025. – Vol. 282. – 126981.
8. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Мухетдинова А.В. Определение соотношения двух- и трехвалентного железа в карбонатных горных породах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // Аналитика и контроль. – 2011. – Т.15, № 3. – С. 339-343.
9. Chuparina E.V., Belogolova G.A., Baenguev B.A., Sokolnikova J.V., Zarubina O.V. Application of some calibration strategies in comparison to determine Cr, Ni, Cu, Zn, As, and Pb in contaminated plants by wavelength dispersive x-ray fluorescence // X-Ray Spectrometry. – 2025. – Vol. 54, № 2. – P. 108-117.
10. ГОСТ Р 70281-2022. Охрана окружающей среды. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – М.: Российский институт стандартизации, 2022. – 5 с.
11. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Методические рекомендации. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1987. – 204 с.
12. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
13. Xie X., Yan M., Wang C., L. L., Shen H. Geochemical standard reference samples GSD 9-12, GSS 1-8, GSR 1-6 // Geostandards Newsletter. – 1989. – Vol. 13, № 1. – P. 83-179.
14. Каталог ИГХ СО РАН: Стандартные образцы состава природных и техногенных сред. [Электронный ресурс]. – <http://www.igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/2015/Catalog.pdf> (дата обращения 2025-11-24).

15. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards // Geostandards Newsletter. – 1994. – Vol. 18. – P. 1-158.

16. Wilson S.A., Potts P.J., Webb P.C. Three new geochemical reference materials for mineral exploration and environmental contamination studies: SdAR-L2, SdAR-M2 and SdAR-H1 // Geostandards and Geoanalytical Research. – 2019. – Vol. 45, № 2. – P. 359-367.

17. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: Наука, 1969. – 336 с.

18. Belogolova G.A., Baenguev B.A., Chuparina E.V., Pastukhov M.V., Prosekin S.N., Sokolnikova J.V. The mechanism of arsenic behavior in the soil-plant system and its interaction with biogenic macroelements of plants under conditions of toxic stress // Chemistry and Ecology (GCHE). – 2025. – Vol. 41, № 2. – P. 173-193. Article ID: GCHE 2416654.

19. Czaja M., Lisiecki R. Luminescence of agrellite specimen from the Kipawa River locality // Minerals. – 2019. – Vol. 9. – P. 752.

20. Kaneva E., Bogdanov A., Shendrik R. Structural and vibrational properties of agrellite // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – P. 15569.

21. Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГМ, 1996. – 221 с.

22. Kaneva E., Shendrik R., Pankrushina E., Dokuchits E., Radomskaya T., Pechurin M., Ushakov A. Frankamenite: relationship between the crystal-chemical and vibrational properties // Minerals. – 2023. – Vol. 13. – P. 1017.

23. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Панкрушина Е.А., Белозерова О.Ю., Радомская Т.А. Многометодный подход к исследованию сложных минералов на примере франкаменита // Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург. – 2023. – P. 320.

24. Bruker: Topas V4. General profile and structure analysis software for powder diffraction data; Bruker AXS Inc.: Karlsruhe, Germany, 2008.

25. 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.

26. Bruker: APEX2 v2010.7-0. – Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc. 2010.

27. Bogdanov A., Kaneva E., Shendrik R. New insights into the crystal chemistry of elpidite, $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Na}_{1+y}\text{Ca}_{x-y})\Sigma=2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot(3-x)\text{H}_2\text{O}$, and *ab initio* modeling of IR spectra // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 2160.

28. Kaneva E., Shendrik R., Mesto E., Bogdanov A., Vladkyin N. Spectroscopy and crystal chemical properties of $\text{NaCa}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ F natural agrellite with tubular structure // Chemical Physics Letters. – 2020. – Vol. 738. – P. 136868.

29. Мехоношин А.С., Толстых Н.Д., Подлипский М.Ю., Колотилина Т.Б., Вишневский А.В., Бенедюк Ю.П. Платинометальная минерализация дунит-верлитовых массивов гутаро-удинского междуречья (Восточный Саян) // Геология рудных месторождений. – 2013. – Т. 55, № 3. – С. 189-202.
<https://doi.org/10.7868/S0016777013030027>

19. Служеникин С.Ф. Платино-медно-никелевые и платиновые руды норильского района и их рудная минерализация // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54, № 2. – С. 38-49.

20. Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. – New York: Cambridge University Press, 2005. – pp. 78-96.

21. Количественный электронно-зондовый микроанализ / под ред. В. Скотта, Г. Лава. М.: Мир, 1986. – 351 с.
22. Генкин А.Д.; Муравьева И.В.; Теонева Н.В. Звягинцевит – природное интерметаллическое соединение палладия, платины, свинца и олова // Геология рудных месторождений. – 1966. – № 3. – С. 94-102.
23. Балабонин Н.Л., Корчагин А.У., Субботин В.В., Нерадовский Ю.Н., Карпов С.М., Пахомовский Я.А., Савченко Е.Э. Минералы платиновых металлов и новые данные о главных минералах руд Федорово-Панского массива // Вестник МГТУ. – 2000. – Т. 3, № 2. – С. 179-204.
24. Бровченко В.Д. Эволюция сульфидных расплавов как основной фактор распределения и накопления элементов платиновой группы в норильских рудах: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 1.6.3. (Петрология, вулканология) / Бровченко Валерия Дмитриевна – Москва, 2023. – 213 с.
25. Колотилина Т.Б., Мехоношин А.С., Орсоев Д.А. Распределение элементов платиновой группы в сульфидных рудах ультрабазитовых массивов центральной части Восточного Саяна (юг Сибири, Россия) // Геология рудных месторождений. – 2016. – Т. 58, № 1. – С. 20-36. <https://doi.org/10.7868/s0016777015050020>
26. Николаев А.В., Финкельштейн А.Л., Белозерова О.Ю., Мехоношин А.С. Особенности определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа // Вестник Томского государственного университета. – 2025. – № 37. – С. 111-128. <https://doi.org/10.17223/24135542/37/8>
27. Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В. Второе поколение методов коррекции в рентгеноспектральном микроанализе: аппроксимационные модели функции распределения излучения по глубине // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 7. – С. 678-696.
28. Fournelle J., Cathey H., Pinard P.T., Richter S. Low voltage EPMA: experiments on a new frontier in microanalysis – analytical lateral resolution // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/109/1/012003>
29. Bastin G.F., Loo van F.J.J., Vosters P.J.C., Vrolijk J.W.G.A. A correction procedure for characteristic fluorescence encountered in microprobe analysis near phase boundaries. // Scanning. – 1983. – Vol. 5, № 4. – P. 172-183. <https://doi.org/10.1002/sca.4950050402>
30. Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 8. – С. 1473-1482. <https://doi.org/10.15372/gig20150806>
31. Татаринов В.В., Финкельштейн А.Л., Кравцова Р.Г., Павлова Л.А. Определение состава микровключений самородного золота в матрице сульфидного минерала при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, № 3. – С. 208-215. <https://doi.org/10.15826/analitika.2017.21.3.006>
32. Raczek I., Stoll B., Hofmann A., Jochum K. P. High-precision trace element data for the USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS // Geostandards and Geoanalysis. – 2001. – V. 25 (1). – P. 77–86. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00789.x>

33. Yang Y.-H., Chu Zh. Y., Wu F.-Y., Xia L.-W., Yang J.-H. Precise and accurate determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions in geological samples by MC-ICP-MS // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2011. – Vol. 26. – P. 1237-1244.
34. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2011. – V. 26, № 12. – P. 2373-2390. <https://doi.org/10.1039/C1JA10140D>
35. Мельников Н.Н. Эффективность метода двойного изотопного разбавления при масс-спектрометрическом анализе свинца для геохронологии / Геохимия. – 2010, № 8. – С. 876-886.
36. Fisher, D. Kara Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies // Analytica Chimica Acta. – 2016. – V. 9, № 35. – P. 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.05.052>
37. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // Geoscience Frontiers. – 2019. – V. 10. – P. 1285-1303. <https://dx.doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
38. GeoReM: Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. [Электронный ресурс]. – http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp (дата обращения 2025-12-05).
39. Зарубина О.В., Романова А.С., Доржеева А.М. Определение высокозарядных элементов в растительных образцах: выбор методики микроволнового разложения // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2023. – № 4 (32). – С. 6-23.
40. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в приложении к анализу твердых геологических образцов // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, № 4. – С. 280-295. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>
41. Shabanova E., Vasilyeva I. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry // Progress in Chemometric research. / Ed. A.L. Pomerantsev. – New York: NOVA Science Publishers, 2005. – P. 137-149.
42. 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>
43. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Точность результатов одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, № 1. – С. 6-19. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.1.004>
44. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Комплексное изучение стабильности вещества и метрологических характеристик стандартных образцов состава донного ила и донных отложений озера Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2) // Эталоны. Стандартные образцы – 2025. – Т. 21, № 2. – С. 77-113. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-77-113>
45. ГОСТ 8.531-2002 Межгосударственный стандарт. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 11 с.
46. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия для определения благородных металлов: современное состояние и перспективы / Аналитический контроль благородных металлов. Коллективная монография. Сер. "Мир химии" Под ред. Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко. – М.: Техносфера, 2019. – С. 79-121.

47. Данилова Ю.В., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Савельева В.Б., Данилов Б.С. Благородные металлы в породах Сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации // Геохимия. – 2021. – Т. 66, № 3. – С. 262-274. <https://doi.org/10.31857/S0016752521010027> (Danilova Y.V., Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Savelyeva V.B., Danilov B.S. Noble Metals in Rocks of the Sarma Group: Phase Composition and Element Associations // Geochemistry Int. – 2021. – Vol. 59, № 3. – P. 301-313. <https://doi.org/10.1134/S001670292101002X>)
48. Zhou L., Chao T.T., Meier A.L. Determination of indium in geological materials by electrothermal-atomization atomic absorption spectrometry with a tungsten-impregnated graphite furnace // Anal. Chim. Acta. – 1984. – V. 161. – P. 369–373. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85809-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85809-2)
49. Григорьев Н.А. Распределение индия в верхней части континентальной коры // Ежегодник-2010: Тр. ИГГ УрО РАН. – 2011. – Т. 158. – С. 100-102.
50. Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. Химия галлия, индия и таллия. – Новосибирск: Наука, 1977. – 224 с.
51. Kuroda R., Wada T., Soma T., Itsubo N., Oguma K. Determination of trace concentrations of indium in silicate rocks by graphite furnace atomic absorption spectrometry // Analyst. – 1990. – V. 115, № 12. – P. 1535-1537. <https://doi.org/10.1039/an9901501535>
52. Ila P., Macfarlane A.M. Quantitative determination of In and Sn in cassiterites by instrumental neutron activation analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic. – 1994. – V. 182, № 2. – P. 427–435. <https://doi.org/10.1007/BF02037520>
53. Yi W., Halliday A.N., Lee D.C., Rehkämper M. Precise Determination of Cadmium, Indium and Tellurium Using Multiple Collector ICP-MS // Geostand. Newsl. – 1998. – V. 22. – P. 173–179. <https://doi.org/10.1111/J.1751-908X.1998.TB00689.X>
54. Terashima S. Determination of Indium and Tellurium in fifty nine geological reference materials by solvent extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry // Geostand. Newsl. – 2001. – V. 25, № 1. – P. 127-132. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00791.x>
55. Balaram V., Gnaneshwar Rao T. Rapid determination of REEs and other trace elements in geological samples by microwave acid digestion and ICP-MS // At. Spectrosc. – 2003. – V. 24, № 6. – P. 206-212.
56. Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. – Л.: Недра, 1969. – 296 с.
57. Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Кубракова И.В. Определение микроэлементного состава черносланцевых пород и руд. Стандартные образцы состава СЛг-1 и СЧС-1 // Геохимия. – 2023. – Т. 68, № 9. – С. 982-992. <https://doi.org/10.31857/S0016752523090108>
58. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1980. – 158 с.
59. Васильева И. Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения (обзор) // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72, № 2. – С. 129-146. <https://doi.org/10.7868/S0044450217020141> (Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions // Journal of analytical chemistry. – 2017. Vol.72, № 2 – P. 99-118. <https://doi.org/10.1134/S1061934817020149>)
60. Васильева И. Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // Журнал

аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 2. – С. 99–123. <https://doi.org/10.31857/s0044450221020146> (Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements // Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Vol. 76, № 2. – P. 137-155. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>)

61. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений в геохимии, экологии, сельском хозяйстве и фармакологии // Эталоны. Стандартные образцы. – 2021. – Т. 17, № 2. – С. 33-47. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47> (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 / Ed. Medvedevskikh S.V., Sobina E.P., Kremleva O.N., Okrepilov M.V. Cham: Springer International Publishing. 2022. – P. 189-203. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8_15)

62. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Таусенев Д.С., Scherbarth S., Pierau U. Характерные свойства стандартных образцов кластера «Растения» в коллекции ИГХ СО РАН // Эталоны. Стандартные образцы. – 2021. – Т. 17, № 3. – С. 45-61. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-45-61> (Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Tausenev D.S., Scherbarth S., Pierau U. (2022). 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 / Ed. Medvedevskikh S.V., Sobina E.P., Kremleva O.N., Okrepilov M.V. Cham: Springer International Publishing. 2022. – P. 161-178. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8_13)

63. ГСО 11961-2022. Стандартный образец состава хвои сосны сибирской (ХСС-1). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1401989> (дата обращения 11.12.2025)

64. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бухбиндер Г.Л. Новый стандартный образец вольфрамового концентратата для разработки многоэлементных методик анализа // Эталоны. Стандартные образцы. – 2024. – Т. 20, № 2. – С. 33-64. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-33-64>

65. ГСО 11541-2020. Стандартный образец состава концентратата вольфрамитогубнеритового (твердосплавного) – КВГ(Т). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1305769> (дата обращения 11.12.2025)

66. 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>

67. ГСО 9237-2008. Стандартный образец состава золы уноса угля КАТЭКа (ЗУК-2). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390951> (дата обращения 11.12.2025)

68. ГСО 9234-2008. Стандартный образец состава концентратата магнитных ценосфер (КМЦ-1). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390948> (дата обращения 11.12.2025)

69. ГСО 9235-2008. Стандартный образец состава концентрата магнитных ценосфер (КМЦ-2). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390949> (дата обращения 11.12.2025)

70. ГСО 9236-2008. Стандартный образец состава концентрата магнитных микросфер (КММ-1). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390950> (дата обращения 11.12.2025)

71. ГСО 7177-95. Стандартный образец состава золы бурого угля Азей (ЗУА-1). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392603> (дата обращения 11.12.2025)

72. ГСО 7126-94. Стандартный образец состава донного ила оз. Байкал (БИЛ-1). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/392643> (дата обращения 11.12.2025)

73. ГСО 7176-95. Стандартный образец состава донных отложений оз. Байкал (БИЛ-2). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/392604> (дата обращения 11.12.2025)

74. Cardoso A.R., Schmidt J.S., Maraschin A.J., de Andrade D.C., Albano F. de M., Bernardes E.M., Rübensam G., Barp G.B., Rodrigues N.P., de Oliveira Y.F., Vazquez J.C., Vecchia F.D. Bibliometric Analysis of Reference Materials and Certified Reference Materials Applied to Geochemistry // Geostand. Geoanalytical Res. – 2025. – Vol. 49. – P. 161-177. <https://doi.org/10.1111/ggr.12587>

75. Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1988. – 277 с.

76. ISO 33405:2024 Reference materials – Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability. – ISO [Электронный ресурс]. – <https://www.iso.org/standard/84226.html> (дата обращения 11.12.2025).

77. 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 (СТП ИГХ-020-2019) / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2019. – 42 с.

78. Надежность анализа горных пород: факты, проблемы, решения / В.Г. Хитров, Г.Е. Белоусов, Н.А. Божевольнова и др. – М.: Наука, 1985. – 302 с.

79. Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Пробоподготовка геологических образцов для одновременного определения пяти щелочных элементов методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73, № 9. – С. 671-679. <https://doi.org/10.1134/S004445021809013X> (Shabanova E.V., Zak A.A., Vasil'eva I.E. Preparation of geological samples to the simultaneous determination of five alkali elements by flame atomic emission spectrometry // J. Analy. Chem. – 2018. – Vol. 73, № 9. – P. 671-679. <https://doi.org/10.1134/S1061934818090137>)

80. Телдеши Ю., Клер Э. Ядерные методы химического анализа окружающей среды / Пер. с англ. С.С. Родин / Под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Химия, 1991. – 192 с.

81. Сарин С.А, Иваненко В.В. Ядерно-физический анализ золотосодержащего минерального сырья // Вестник ДВО РАН. – 2009. – № 2. – С. 129-133.

82. Baedecker P.A., McKown D.M. Chapter H. Instrumental neutron activation analysis of geochemical samples // U.S. Geological Survey Bulletin 1770. Methods for Geochemical Analysis/ Ed. P.A Baedecker. U.S. Government printing office, 1987. – P. H1-H14.
83. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Chapter 8. Comparison of analytical possibilities of scintillation atomic emission spectrometry and automated mineralogy for studying of gold-bearing samples // Advantage in Materials Science Research / Ed. M.C. Wythers. New-York Nova Science Publishers Inc., 2016. – P. 255-271.
84. Кузнецов А.П., Коротков В.А. Пробирный анализ. Основы методов пробирного коллектирования драгоценных металлов / Аналитический контроль благородных металлов. Коллективная монография. Сер. "Мир химии" Под ред. Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко. – М.: Техносфера, 2019. – С. 23-68.
85. Chubarov V., Cherkashina T., Maltsev A., Chuparina E., Amosova A., Prosekin S. Investigation of soils and pine needles using WDXRF and TXRF techniques for assessment of the environmental pollution of Shelekhov District, Eastern Siberia, by the aluminum industry and heat power engineering // Agronomy. – 2022. – Vol. 12, № 2. – 454. <https://doi.org/10.3390/agronomy12020454>
86. Amosova A.A., Chubarov V.M., Prosekin S.N., Kaneva E.V. X-ray fluorescence analysis of snow cover solid phase for investigation of emissions by aluminum industry and combined heat and power complex // Atomic Spectroscopy. – 2023. – Vol. 44, № 3. – P. 169-177. <https://doi.org/10.46770/AS.2023.115>
87. Chubarov V.M., Maltsev A.S., Amosova A.A., Chuparina E.V., Prosekin S.N., Sokolnikova J.V. Investigation of snow cover solid phase using total-reflection X-ray fluorescence method for an assessment of the environmental pollution // X-ray Spectrometry. – 2024. – Vol. 53, № 5. – P. 374-378. <https://doi.org/10.1002/xrs.3384>
88. Amosova A.A., Chubarov V.M., Sokolnikova J.V., Prosekin S.N., Finkelshtein A.L. X-ray fluorescence determination of fluorine in snow cover solid phase for investigation of aluminum industry emissions // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2026. – V. 237. – 107404. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107404>
89. Белых О.А., Чупарина Е.В. Элементный состав хвои лесообразующих пород семейства сосновых (Pinaceae) на территории с накопленным экологическим ущербом (Южное Прибайкалье) // Известия Байкальского государственного университета. – 2021. – Т. 31, № 1. – С. 103-108.
90. Кузнецов П.В., Чупарина Е.В., Чубаров В.М. Химический состав и барьерные функции почв Утуликско-Солзанской равнины (южный берег озера Байкал) // География и природные ресурсы. – 2022. – № 2. – С. 73-83. <https://doi.org/10.15372/GIPR20220208>.
91. 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. – Vol. 9, № 1. – P. 23-38. <https://doi.org/10.22059/POLL.2022.339248.1374>
92. Мартынов А.М., Чупарина Е.В., Даргаева Т.Д. Исследование фенольных соединений и элементного состава подземных органов *euphorbia fischeriana* Steud. // Химия растительного сырья. – 2022. – № 1. – Р. 269-276. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022019135>
93. Pashkova G.V., Nikonova A.A., Dylgerova S.D., Chuparina E.V., Maltsev A.S., Zhilicheva A.N., Belozerova O.Yu., Paradina L.P., Glyzina O.Y., Khanaev I.V. Applicability of total reflection X-ray fluorescence for heavy metal analysis in Lake Baikal sponges // X-Ray Spectrometry. – 2024. – Vol. 53, № 6. – P. 464-474. <https://doi.org/10.1002/xrs.3396>

94. Chuparina E.V., Revenko A.G. Application of X-ray spectral analysis in Russia to determine chemical elements in medicinal plants // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. – Vol. 79, № 12. – P. 1679-1693. <https://doi.org/10.1134/S1061934824701247>.
95. Finkelshtein A.L., Smely R.V., Amosova A.A., Chubarov V.M. Estimation of the biogenic silica content in lacustrine bottom silicate sediments by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) // Analytical Letters. – 2022. – Vol. 55, № 7. – P. 1109-1130. <https://doi.org/10.1080/00032719.2021.1988632>
96. Amosova A.A., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. Features of X-ray fluorescence determination of rock-forming elements in powder samples of peat sediments // X-ray Spectrometry. – 2022. – Vol. 51, № 2. – P. 129-135. <https://doi.org/10.1002/xrs.3267>
97. Chubarov V.M., Pashkova G.V., Panteeva S.V., Amosova A.A. Multielement analysis of continental and lacustrine ferromanganese nodules by WDXRF, TXRF and ICP MS methods: intercomparison study and accuracy assessment // Applied Radiation and Isotopes. – 2021. – Vol. 178. – 109981. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109981>
98. 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 // Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. – 2023. – Т. 16, № 1. – С. 116-126.
99. Финкельштейн А.Л. Дергин А.А. Непомнящих А.И. Амосова А.А. Чубаров В.М. Рентгенофлуоресцентное определение содержания бора в стеклах боратов лития // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48, № 1. – С. 10-15. <https://doi.org/10.31857/S0132665122010048> (Finkelshtein A.L., Dergin A.A., Nepomnyashikh A.I., Amosova A.A., Chubarov V.M. X-ray fluorescence determination of boron content in glasses of lithium // Glass Physics and Chemistry. – 2022. – Vol. 48, № 1. – P. 6-9. <https://doi.org/10.1134/S1087659622010047>)
100. Финкельштейн А.Л., Чубаров В.М., Радомская Т.А., Будяк А.Е. Особенности рентгеновских флуоресцентных спектров в области CuK β -линии минералов месторождений меди //Аналитика и контроль. – 2025. – Т. 29, № 2. – С. 134-140. <https://doi.org/10.15826/analitika.2025.29.2.002>
101. Чубаров В.М., Сокольникова Ю.В., Амосова А.А., Финкельштейн А.Л. Определение содержания двухвалентного железа в стандартных образцах горных пород и почв методом рентгенофлуоресцентного анализа // Аналитика и контроль. – 2025. – Т. 29, № 1. – С. 83-95. <https://doi.org/10.15826/analitika.2025.29.1.006>
102. Chubarov V.M., Finkelshtein A.L., Pashkova G.V., Radomskaya T.A. WDXRF technique for the assessment of copper valence state and mineral form using L-series lines // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2026. – V. 237. – 107425. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107425>
103. 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. – Vol. 212. 111154. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111154>.
104. Kaneva E., Radomskaya T., Shendrik R., Chubarov V., Danilovsky V. Potassic-hastingsite from the Kedrovyy district (East Siberia, Russia): petrographic description, crystal chemistry, spectroscopy, and thermal behavior // Minerals. – 2021. – Vol. 11, № 10. – P. 1049. <https://doi.org/10.3390/min11101049>
105. Kaneva E., Shendrik R. Thermal behavior of natural stellerite: high-temperature X-ray powder diffraction and IR spectroscopy study // Analytical sciences. – 2022. – Vol. 38, № 12. – P. 1523-1532. <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00186-4>

106. Skuzovatov S.Yu., Belozerova O.Yu., Vasil'eva I.E., Zarubina O.V., Kaneva E.V., Sokolnikova Yu.V., Chubarov V.M., Shabanova E.V. Centre of isotopic and geochemical research (IGC SB RAS): current state of micro- and macroanalysis // *Geodynamics and Tectonophysics*. – 2022. – Vol. 13, № 2. – P. 0585. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2-0585> (Скузоватов С.Ю., Белозерова О.Ю., Васильева И.Е., Зарубина О.В., Канева Е.В., Сокольникова Ю.В., Чубаров В.М., Шабанова Е.В. Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН: современное состояние методов изучения вещества на микро- и макроуровне // Геодинамика и Тектонофизика. – 2022. – Т. 13, № 2. – С. 0585.)
107. Канева Е.В., Белозерова О.Ю., Радомская Т.А., Шендрек Р.Ю. Ридмерджнерит и стиллуэллит-(Се) из щелочного массива Дара-й-Пиоз: к вопросу о высокотемпературном поведении боросиликатов // *Литосфера*. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 326-340. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-326-340>
108. Kaneva E., Belozerova O., Radomskaya T., Shendrik R. Crystal chemistry, Raman and FTIR spectroscopy, optical absorption, and luminescence study of Fe-dominant sogdianite // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2024. – Vol. 239, № 5-6. – P. 183-197. <https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0055>
109. Канева Е.В., Радомская Т.А., Докучиц Э.Ю., Шендрек Р.Ю. Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива: сравнительная характеристика зеленой и сиренево-серой разновидности // *Литосфера*. – 2025. – Т. 25, № 2. – С. 238-250. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2025-25-2-238-250>
110. Канева Е.В. Комплексный кристаллохимический анализ как этап минералого-технологической оценки руд твердых полезных ископаемых // *Науки о Земле и недропользование*. – 2025. – Т. 48, № 3. – (принята в печать).
111. Belozerova O.Yu., Antipin V.S., Kushch L.V., Odgerel D. Investigation of rare-metal granites, pegmatites, and metasomatites minerals of Mongolia by scanning electron microscopy and x-ray electron probe microanalysis methods // *X-Ray Spectrometry*. – 2025. – Vol. 54, N. 2. – P. 66-75. <https://doi.org/10.1002/xrs.3428>.
112. Холодова М.С., Пастухов М.В., Бычинский В.А., Просекин С.Н., Белозерова О.Ю. Минерально-вещественный состав твердого осадка снегового покрова в различных функциональных зонах г. Усолье-Сибирское // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333, № 9. – С. 219-203. <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/9/3687>.
113. Мамонтова С.Г., Белозерова О.Ю. Изучение особенностей сокристаллизации сложных бериллийсодержащих силикатных фаз в зональных образцах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа // *Литосфера*. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 416-423. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-416-423>
114. Kolotilina T.B., Nikolaev A.V., Finkelstein A.L., Mekhonoshin A.S., Belozerova O.Yu. Platinum group minerals in sulfide droplets of the zhelos intrusion, Eastern Sayn, Russia: First data // *Minerals*. – 2025. – Vol. 15. – P. 612. <https://doi.org/10.3390/min15060612>
115. Зарубина О.В. Распределение редкоземельных элементов в профиле аллювиальной луговой почвы залива Куркуты оз. Байкал // *Агрохимия*. – 2023. – № 8. – С. 99-107.
116. Дриль С.И., Кузьмин М.И., Носкова Ю.В., Зарубина О.В. Изотопные Sm–Nd-характеристики ювенильной коры центральной части Монголо-Охотского орогенного пояса // *Доклады Российской академии наук. Науки о Земле*. – 2023. – Т. 509, № 2. – С. 184-189.
117. Дриль С.И., Иванова А.А., Ковач В.П., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Плоткина Ю.В., Зарубина О.В. Возраст и происхождение гранитоидов Беренинского комплекса

Каменского Террейна Монголо-Охотского орогенного пояса: результаты U-Pb (ID-TIMS)–геохронологических и Sm–Nd-изотопно-геохимических исследований // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. – 2024. – Т. 516, №1. – С. 409–416.

118. Зарубина О.В., Романова А.С. Особенности определения низких концентраций редкоземельных элементов в ультраосновных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой // Известия Томского политехнического университета. «Инженеринг георесурсов». – 2025. – ... – (принята в печать)

119. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Лабусов В.А., Дзюба А.А. Развитие дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в фокусе анализа твердых геологических образцов // Научно-практическая конференция «Актуальные Проблемы Поисковой Геологии»: Сборник статей по материалам докладов / Москва (22-24 ноября 2022). – М.: ФГБУ «ВИМС», 2023. – С. 58-71.

120. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Преимущества и ограничения прямого анализа твёрдой фракции снега методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием / с. Ольгинка, Краснодарский край (24-30 сентября 2023) – Краснодар: ООО «ТД Аlosta», 2023. – С. 109. https://www.analytconf.ru/files/2023/Materialy_IV_Vserossiyskoi_konferencii_po_analyticheskoy_spektroscopii_s_mezhdunarodnym_uchastiem_v2.pdf

121. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Определение фтора в порошковых пробах разнообразного состава по молекулярной полосе CaF с применением многомерной градуировки // Журнал аналитической химии. – 2026. – ... (принята в печать).

122. 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>

123. Shabanova E.V., Zak A.A., Vasil'eva I.E. Chemical sample preparation of plant materials in tunnel-type microwave decomposition systems for elemental analysis // Journal of Analytical Chemistry – 2024. – Vol. 79, № 3. – P. 287-302. <https://doi.org/10.1134/S1061934824030134> (Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Химическая пробоподготовка растительных материалов в системах микроволнового разложения туннельного типа для элементного анализа // Журнал аналитической химии. – 2024. – Т. 79, № 4. – С. 332-351. <https://doi.org/10.31857/S0044450224040035>).

124. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Byambasuren T., Ganbaatar O., Khuukhenkhuu B., Khomutova M.Y. Rational scheme of chemical analysis of urban soils for ecological monitoring // Advances in Science, Technology & Innovation book series. (ASTI) / Ed. H. Chenchouni, H.I. Chaminé, MdF. Khan, B.J. Merkel, Z. Zhang, P. Li, A. Kallel, N. Khélifi. – IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development. Springer Nature Switzerland AG, 2022. – P. 207-209. https://doi.org/10.1007/978-3-030-72543-3_46

125. Бямбасурэн Ц. Эколого-геохимические особенности почвенно-растительного покрова г. Улан-Батор: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 1.6.21. (Геоэкология) / Бямбасурэн Цагааны. Улан-Батор, 2024. – 232 с.

126. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бямбасурэн Ц. Определение элементного состава сопряженных сред "почва–растение" методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // Журнал аналитической химии. – 2026. – ... – (принята в печать).

127. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Byambasuren T., Khuukhenkhuu B. Elemental profiles of wild Thymus L. plants growing in different soil and climate conditions // Applied Sciences (Switzerland) – 2022. – 12(8). – Article 3904. <https://doi.org/10.3390/APP12083904>

ПРИЛОЖЕНИЕ А

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

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. Предполагаемые результаты 2021-2025 гг.

Блок 1 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

Рентгенофлуоресцентный метод анализа. Планируемые исследования направлены на поиск рациональных схем пробоподготовки и способов градуирования, позволяющих улучшить точность определения пордообразующих и микроэлементов, оценивать формы вхождения элементов, разработку методик количественного анализа образцов природного и техногенного происхождения.

- Методика рентгенофлуоресцентного анализа озёрных и континентальных железомарганцевых конкреций (Отв. исполнитель Чубаров В.М., исполнители: Финкельштейн А.Л., Короедов В.Н., Кунгурцева Т.И.).
- Оценка содержания биогенного кремнезема в керне озерных донных отложений на основе данных рентгенофлуоресцентного элементного и рентгеноструктурного фазового методов анализа (Отв. исполнитель Финкельштейн А.Л., исполнители: Смелый Р.В., Канева Е.В., Чубаров В.М., Кунгурцева Т.И.).
- Совершенствование методик рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением для анализа почв и компонентов растений (Отв. исполнитель Финкельштейн А.Л., исполнители: Чубаров В.М., Чупарина Е.В., Зарубина О.В., Сокольникова Ю.В., Власова В.Н., Подумова Л.В., Копылова В.С.).
- Рентгенофлуоресцентное определение содержания бора в стеклах боратов лития, используемых в качестве материала детекторов ионизирующих излучений (Отв. исполнитель Финкельштейн А.Л., исполнители: Чубаров В.М., Подумова Л.В.)
- Оценка представительной массы и погрешности пробоотбора при рентгенофлуоресцентном анализе минеральных порошков (Отв. исполнитель Финкельштейн А.Л., исполнители: Короедов В.Н., Подумова Л.В.).
- Методика рентгенофлуоресцентного определения фтора в образцах твердого остатка снегового покрова техногенно нагруженных территорий (Отв. исполнитель Чубаров В.М., исполнители: Белозерова О.Ю., Канева Е.В., Сокольникова Ю.В., Финкельштейн А.Л., Короедов В.Н., Кунгурцева Т.И.).
- Обобщение отечественного опыта применения рентгенофлуоресцентного анализа лекарственных растений и препаратов, созданных на их основе, в сравнении с другими аналитическими методами (Отв. исполнитель Чупарина Е.В.).
- Методика определения двухвалентного железа в метаморфических и карбонатных горных породах, железных и хромовых рудах (Отв. исполнитель Чубаров В.М., исполнители: Финкельштейн А.Л., Кунгурцева Т.И.).
- Методика рентгенофлуоресцентного анализа сульфидных медно-никелевых руд (установление оптимальной схемы подготовки образцов, оценка точности определения содержаний макро- (серы, железо, никель, медь) и примесных (селен) элементов в зависимости от пробоподготовки) (Отв. исполнитель Чубаров В.М., исполнители: Финкельштейн А.Л., Айсуева Т.С., Кунгурцева Т.И.).
- Разработанные методические приёмы рентгенофлуоресцентного определения мышьяка, меди и свинца в техногенных почвах (на примере почв в районе Ангарского металлургического завода, г. Свирск) (Отв. исполнитель Чупарина Е.В., исполнители: Подумова Л.В., Зарубина О.В., Сокольникова Ю.В., Копылова В.С.).

Рентгеноструктурный анализ. Планируемые исследования направлены на выявление закономерности эволюции структур микропористых фаз в зависимости от температуры; изучение кристаллохимических особенностей и фазовой стабильности минералов групп амфибola, боросиликатов, цеолита, скаполита, а также минералов согдианита и франкаменит. Полученные данные позволят расширить представления о связи химического состава и структурных особенностей минералов. (Отв. исполнитель Канева Е.В.)

- Кристаллохимические особенности и высокотемпературное поведение минерала калий-гастингсита (группа амфибola)
- Кристаллохимические особенности и высокотемпературное поведение минералов группы цеолита
- Кристаллохимические особенности и высокотемпературное поведение минерала согдианита
- Фазовая стабильность минералов, механизмов структурной деформации и зависимости кристаллических структур цеолитоподобных и микропористых фаз от температуры.
- Кристаллохимические особенности и фазовая стабильность минералов группы боросиликатов.
- Фазовая стабильность и механизмы структурной деформации кристаллических структур минеральных видов группы скаполита (ряд сильвиалита), относящихся к семейству микропористых структурных типов, в зависимости от температуры.
- Кристаллохимические особенности и роль внекаркасных дополнительных анионных и катионных комплексов в ионнообменных процессах минерала франкаменит.

Локальные методы анализа (РСМА и СЭМ). Планируемые исследования направлены на изучение микрообъемов вещества, а также разработку методик рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа и сканирующей электронной микроскопии минералов, ранее не изученных или малоизученных.

- Разработка методики РСМА породообразующих и редкометалльных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов Прибайкалья и Монголии (Отв. исполнитель Белозерова О.Ю.; исполнитель: Короедов В.Н.).
- РСМА твердых остатков снегового покрова (Отв. исполнитель Белозерова О.Ю.; исполнитель: Короедов В.Н.).
- Совершенствование методики рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа многокомпонентных минералов редкометалльных гранитов, пегматитов и метасоматитов (Отв. исполнитель Белозерова О.Ю.; исполнитель: Короедов В.Н.).
- Совершенствование определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами РСМА и СЭМ (Отв. исполнитель Финкельштейн А.Л.; исполнители: Белозерова О.Ю., Короедов В.Н.).
- Изучение фазового и химического состава синтетических многокомпонентных бериллийсодержащих силикатных фаз со структурой β -кварца, петалита и берилла (Отв. исполнитель Белозерова О.Ю.; исполнители: Печерская (Мамонтова) С.Г., Короедов В.Н.).
- Совершенствование методических приёмы анализа минеральных включений микронных размеров, содержащих, платину, в матрице сульфидных минералов (Отв. исполнитель Финкельштейн А.Л.; исполнители: Белозерова О.Ю., Короедов В.Н., Печерская (Мамонтова) С.Г.).

Блок 2 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Масс спектрометрия с ИСП. Планируемые исследования направлены на развитие и совершенствование процедур химической пробоподготовки природных веществ для определения валового, элементного и изотопного состава методами МС-ИСП и ААС.

- Совершенствование химической пробоподготовки образцов с высоким содержанием алюмосиликатных фаз и органической составляющей с помощью системы микроволнового разложения образцов туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада) (Отв. исполнитель Романова А.С.; исполнитель Галкина Т.Н.).
- Методика измерения изотопного состава гафния в породах Байкальской рифтовой зоны (Отв. исполнитель Романова А.С.; исполнитель Галкина Т.Н.).
- Оптимизация 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 (Отв. исполнитель Зарубина О.В.; исполнители Романова А.С., Галкина Т.Н.).
- Усовершенствование методики химической пробоподготовки природных образцов (гипербазитов и ультрамафитов) для определения низких содержаний редкоземельных элементов методом МС-ИСП (Отв. исполнитель Зарубина О.В.; исполнители Романова А.С., Галкина Т.Н.).
- Химическая подготовка образцов для определения низких содержаний самария и неодима методом изотопного разбавления для анализа на мультиколлекторном секторно-магнитном масс-спектрометре с индуктивно связанный плазмой (Отв. исполнитель Зарубина О.В.; исполнители Романова А.С., Галкина Т.Н.).

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Планируемые исследования направлены на развитие и совершенствование процедур химической пробоподготовки природных веществ для определения валового и элементного состава методом AAC и МС-ИСП.

- Оптимизация условий пробоподготовки для определения платиноидов методами МС-ИСП и ЭТА-ААС (Отв. исполнитель Сокольникова Ю.В.; исполнители Власова В.Н., Копылова В.С.).
- Химическая пробоподготовка гидробионтов для определения ртути (Отв. исполнитель Сокольникова Ю.В.; исполнитель Копылова В.С.).
- Анализ твёрдого остатка снега (Отв. исполнитель Сокольникова Ю.В.; исполнитель Копылова В.С.).

Блок 3 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Планируемые исследования направлены на разработки новых методик анализа образцов природных и техногенных сред для получения новых данных, а также создания и актуализации стандартных образцов из коллекции ИГХ СО РАН.

- Разработка методики одновременного определения валовых содержаний Na, K, Li, Rb, Cs в низкотемпературной пламенной АЭС (Отв. исполнитель Шабанова Е.В.; исполнители: Зак А.А., Васильева И.Е., Шакирова А.А.).
- Формирование алгоритмов обработки спектральной информации с учётом факторов, влияющих на точность результатов анализа, при применении многомерных градуировок в методиках АЭС. Оптимизация условий формирования обучающих и тестовых выборок в методиках АЭС. (Отв. исполнитель Шабанова Е.В.; исполнители: Васильева И.Е., Чернышова О.М.).
- Моделирование условий получения и измерения эмиссионных аналитических сигналов (Отв. исполнитель Шабанова Е.В.; исполнители: Васильева И.Е., Чернышова О.М., Зак А.А.).
- Создание протокола одновременного измерения валового содержания Au, Ag, Pt, Pd, Os, Ir, Rh и Ru и состава минеральных фаз, содержащих БМ и их спутники методом сцинтилляционной АЭС. Методика одновременного сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения в порошках *in situ* валовых содержаний БМ с пределами обнаружения на уровне 1-50 нг/г и их спутников без химической пробоподготовки. Одновременное сцинтилляционное атомно-эмиссионное определение валовых

- содержаний благородных металлов без химической пробоподготовки: взаимовлияние аналитических сигналов элементов при недостаточном спектральном разрешении линий анализаторов и оценка минерального состава частиц. Метрологические характеристики САЭС определения валовых содержаний БМ. (Отв. исполнитель Шабанова Е.В.; исполнители: Васильева И.Е., Чернышова О.М.).
- Разработка методик атомно-эмиссионного определения 30 макро- и микроэлементов в геологических образцах (твёрдый остаток снега, горные породы, почвы, осадки) по способу испарения вещества из канала графитового электрода в горных породах. Экспертный и статистический анализ экспериментального материала для последующей оценки метрологических характеристик методики прямого одновременного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний 30 макро- и микроэлементов в геологических образцах. (Отв. исполнитель Васильева И.Е.; исполнители: Шабанова Е.В., Чернышова О.М.).
 - Разработка методики группового АЭС-ИСП определения подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах (Отв. исполнитель Шабанова Е.В.; исполнители: Зак А.А., Шакирова А.А.).
 - Рациональные схемы химического анализа почв и растений. Принципы составления рациональных схем химического анализа почв и растений. Составление и апробация рациональной схемы анализа образцов сопряженных сред "почва – растение" при выявлении геохимических особенностей почвенного покрова г. Улан-Батор и установлении элементных профилей растений вида *Taraxacum vulgaris*, *Plantaginaceae* и *Thymus* L., дикорастущих в разных почвенно-климатических условиях. Оптимизация химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью системы микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW. Разработка методики группового АЭС-ИСП определения подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах (Отв. исполнитель Шабанова Е.В.; исполнители: Васильева И.Е., Зак А.А., Шакирова А.А., Суслопаров Д.А., Чернышова О.М.).
 - 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. Изучение аналитических возможностей спектральных методов анализа золы энергетических углей при использовании разработанных методик атомно-эмиссионной спектрометрии, учитывающих алгоритмы многомерной обработки спектральной информации на примере сертифицированных стандартных образцов из коллекции ИГХ СО РАН (Отв. исполнитель Шабанова Е.В.; исполнитель Васильева И.Е.)
 - Возможности усовершенствованных методик атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа почв, рыхлых и донных отложений: новые данные, оценка однородности материала (Отв. исполнитель Шабанова Е.В.; исполнитель Васильева И.Е., Чернышова О.М.)

Блок 4 МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ: РАЗВИТИЕ КОЛЛЕКЦИИ МАТРИЧНЫХ

Планируемые исследования направлены на развитие коллекции стандартных образцов Института для обеспечения единства измерений и требуемой точности измерений при контроле химического состава биоты, подверженных техногенезу почв, черносланцевых пород и руд, в которых одновременно присутствуют повышенные и клярковые содержания БМ, а также для аттестации методик и градуировок (калибровки) средств измерений.

- Концепция развития коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН (Отв. исполнитель Васильева И.Е., исполнитель Шабанова Е.В.)

- Кластер «Биота»: новый стандартный образец состава хвои сосны сибирской (Отв. исполнитель Васильева И.Е.; исполнители: Шабанова Е.В., Зак А.А., Зарубина О.В., Чупарина Е.В.)
- Кластер «Почвы и зола». Оценка необходимости и возможности разработки универсальных СО состава почв для аналитического контроля в научных и практических задачах. Разработка комплекта многоэлементных СО состава почв с различной степенью техногенной нагрузки. Подготовка материала для первого этапа межлабораторного эксперимента по оценке метрологических характеристик кандидатов в комплект стандартных образцов состава почв с разной техногенной нагрузкой со Свирской природной территории (Иркутская обл.). 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 (Отв. исполнитель Васильева И.Е.; исполнители: Шабанова Е.В., Суслопаров Д.А., Зак А.А., Шакирова А.А., Чернышова О.М., Канева Е.В.).
- Кластер «Черные сланцы». Разработка программы исследований для доаттестации содержаний БМ и их спутников в веществе многоэлементных государственных стандартных образцов состава черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Иркутская обл., Россия) – СЧС-1 и СЛг-1 – ГСО 8549-2004 и ГСО 8550-2004. Предварительная оценка возможности аттестации в материале СО СЧС-1А и СЛг-1А валовых содержаний элементов платиновой группы. Сравнение результатов определения элементного состава стандартных образцов черных сланцев с использование методик ИНАА (Отв. исполнитель Васильева И.Е.; исполнители: Шабанова Е.В., Чернышова О.М.).
- Кластер «Современные осадочные породы». Обобщение многолетних аналитических данных межлабораторных экспериментов и подготовка материалов для актуализации стандартных образцов состава донного ила и донных отложений оз. Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2). Комплексное изучение стабильности вещества стандартных образцов современных рыхлых отложений серии СГХМ. (Отв. исполнитель Васильева И.Е.; исполнители: Шабанова Е.В., Чернышова О.М., Канева Е.В., Зарубина О.В., Чубаров В.М., Чупарина Е.В., Сокольникова Ю.В.).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
НАУКОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРОЕКТА

Таблица Б.1

Показатель	Значение показателя по годам				
	2021	2022	2023	2024	2025
Общее количество научных сотрудников – исполнителей, в т.ч.:	11	11	11	11	10
академиков РАН	0	0	0	0	0
членов-корреспондентов РАН	0	0	0	0	0
докторов наук	3	3	3	3	4
кандидатов наук	6	6	7	8	6
молодых ученых (до 39 лет включительно)	5	5	3	2	0
Количество основных публикаций, в т.ч.:	29	35	25	13	26
монографий	0	3	0	0	0
статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых в WoS и Scopus	9	10	8	7	8+6*
статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых только в РИНЦ	0	1	2	1	0
объектов интеллектуальной собственности (патентов и других РИД)	0	0	0	0	0
докладов в материалах конференций	18	23	15	5	12
Количество защищённых диссертаций	1	0	0	0	1
Количество экспериментальных разработок, утверждённых Агентством по техническому регулированию и метрологии РФ (Росстандарт)	0	1	4	2	1

Примечание – Звёздочкой (*) обозначено число статей, принятых к печати в 2025-2026 гг.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ПРОЕКТА ЗА 2021-2025 ГГ.

Статьи, опубликованные в 2021 г.:

1. Chubarov V.M., Pashkova G.V., Panteeva S.V., Amosova A.A. Multielement analysis of continental and lacustrine ferromanganese nodules by WDXRF, TXRF and ICP MS methods: intercomparison study and accuracy assessment // Applied Radiation and Isotopes. – 2021. – Vol. 178. – 109981. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109981>
2. Kaneva E., Radomskaya T., Shendrik R., Chubarov V., Danilovsky V. Potassic-Hastingsite from the Kedrovyy District (East Siberia, Russia): Petrographic Description, Crystal Chemistry, Spectroscopy, and Thermal Behavior // Minerals. – 2021. – Vol. 11. – 1049. <https://doi.org/10.3390/min11101049>
3. Васильева И. Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 2. – С. 99-123. <https://doi.org/10.31857/s0044450221020146> (Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements // Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Vol. 76, № 2. – P. 137-155. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>)
4. Данилова Ю.В., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Савельева В.Б., Данилов Б.С. Благородные металлы в породах Сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации // Геохимия. – 2021. – Т. 66, № 3. – С. 262-274. <https://doi.org/10.31857/S0016752521010027> (Danilova Y.V., Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Savelyeva V.B., Danilov B.S. Noble Metals in Rocks of the Sarma Group: Phase Composition and Element Associations // Geochemistry Int. – 2021. – Vol. 59, № 3. – P. 301-313. <https://doi.org/10.1134/S001670292101002X>)
5. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Точность результатов одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, № 1. – С. 6-19. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.1.004>
6. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в приложении к анализу твердых геологических образцов // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, № 4. – С. 280-295. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>
7. 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>
8. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений в геохимии, экологии, сельском хозяйстве и фармакологии // Эталоны. Стандартные образцы. – 2021. – Т. 17, № 2. – С.33-47. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47>
9. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Таусенев Д.С., Scherbarth S., Pierau U. Характерные свойства стандартных образцов кластера «Растения» в коллекции ИГХ СО РАН // Эталоны. Стандартные образцы. – 2021. – Т. 17, № 3. – С. 45-61. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-45-61>

Статьи, опубликованные в 2022 г.:

1. Finkelstein A.L., Smely R.V., Amosova A.A., Chubarov V.M. Estimation of the Biogenic Silica Content in Lacustrine Bottom Silicate Sediments by X-Ray Diffraction (XRD) and

X-Ray Fluorescence (XRF) // Analytical Letters. – 2022. – Vol. 55, № 7. – P. 1109-1130. <https://doi.org/10.1080/00032719.2021.1988632>.

2. Chubarov V., Cherkashina T., Maltsev A., Chuparina E., Amosova A., Prosekin S. Investigation of Soils and Pine Needles Using WDXRF and TXRF Techniques for Assessment of the Environmental Pollution of Shelekhov District, Eastern Siberia, by the Aluminum Industry and Heat Power Engineering. // Agronomy. – 2022. – Vol. 12, N 2. – 454. <https://doi.org/10.3390/agronomy12020454>.

3. Amosova A.A., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. Features of X-ray fluorescence determination of rock-forming elements in powder samples of peat sediments // X-ray Spectrometry. – 2022. – Vol. 51, N. 2. – P. 129-135. <https://doi.org/10.1002/xrs.3267>.

4. Мартынов А.М., Чупарина Е.В., Даргаева Т.Д. Исследование фенольных соединений и элементного состава подземных органов *euphorbia fischeriana Steud.* // Химия растительного сырья. – 2022. – № 1. – Р. 269-276. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022019135>.

5. Кузнецов П.В., Чупарина Е.В., Чубаров В.М. Химический состав и барьерные функции почв Утуликско-Солзанской равнины (южный берег озера Байкал) // География и природные ресурсы. – 2022. – №2. – С. 73-83. <https://doi.org/10.15372/GIPR20220208>.

6. Финкельштейн А.Л. Дергин А.А. Непомнящих А.И. Амосова А.А. Чубаров В.М. Рентгенофлуоресцентное определение содержания бора в стеклах боратов лития // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48, № 1. – С. 10-15. <https://doi.org/10.31857/S0132665122010048> (Finkelshtein A.L., Dergin A.A., Nepomnyashikh A.I., Amosova A.A., Chubarov V.M. X-ray fluorescence determination of boron content in glasses of lithium // Glass Physics and Chemistry. – 2022. – Vol. 48, № 1. – P. 6-9. <https://doi.org/10.1134/S1087659622010047>)

7. Kaneva E., Shendrik R. Thermal behavior of natural stellerite: high-temperature X-ray powder diffraction and IR spectroscopy study // Analytical sciences. – 2022. – Vol. 38, N. 12. – P. 1523-1532. <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00186-4>.

8. Скузоватов С.Ю., Белозерова О.Ю., Васильева И.Е., Зарубина О.В., Канева Е.В., Сокольникова Ю.В., Чубаров В.М., Шабанова Е.В. Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН: современное состояние методов изучения вещества на микро- и макроуровне // Геодинамика и Тектонофизика. – 2022. – Т. 13, № 2. – 0585. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2-0585>.

9. Холодова М.С., Пастухов М.В., Бычинский В.А., Просекин С.Н., Белозерова О.Ю. Минерально-вещественный состав твердого осадка снегового покрова в различных функциональных зонах г. Усолье-Сибирское // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333, № 9. – С. 219-203. <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/9/3687>

10. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Byambasuren T., Khuukhenkhuu B. Elemental profiles of wild Thymus L. plants growing in different soil and climate conditions // Applied Sciences (Switzerland) – 2022. – 12(8). – Article 3904. <https://doi.org/10.3390/APP12083904>

11. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Перепелов А.Б. Коллекция стандартных образцов природных и техногенных сред для геоанализа // Наука и технологии Сибири. – 2022. – Вып. 5 – Малотоннажная химия и катализ. – С. 96-100.

Главы в книгах, опубликованные в 2022 г.:

12. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Byambasuren T., Ganbaatar O., Khuukhenkhuu B., Khomutova M.Y. Rational scheme of chemical analysis of urban soils for ecological monitoring // Advances in Science, Technology & Innovation book series. (ASTI) / H. Chenchouni, H.I. Chaminé, MdF. Khan, B.J. Merkel, Z. Zhang, P. Li, A. Kallel, N. Khélifi (eds). – IEEREK

Interdisciplinary Series for Sustainable Development. Springer Nature Switzerland AG, 2022. – P. 207-209. https://doi.org/10.1007/978-3-030-72543-3_46

13. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Tausenev D.S., Scherbarth S., Pierau U. (2022). 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

14. 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

Экспериментальные разработки, опубликованные в Федеральных информационных справочных системах в 2022 г.:

15. ГСО 11961-2022. Стандартный образец состава хвои сосны сибирской (ХСС-1). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1401989> (дата обращения 11.12.2025).

Статьи, опубликованные в 2023 г.:

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. – Vol. 212. – P. 111154. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111154>

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 // Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. – 2023. – Т. 16, № 1. – С. 116-126.

3. Amosova A.A., Chubarov V.M., Prosekin S.N., Kaneva E.V. X-ray fluorescence analysis of snow cover solid phase for investigation of emissions by aluminum industry and combined heat and power complex // Atomic Spectroscopy. – 2023. – Vol. 44, № 3. – P. 169-177. <https://doi.org/10.46770/AS.2023.115>

4. 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. – Vol. 9, № 1. – P. 23-38. <https://doi.org/10.22059/POLL.2022.339248.1374>

5. 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>

6. 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>

7. Зарубина О.В. Распределение редкоземельных элементов в профиле аллювиальной луговой почвы залива Куркуты оз. Байкал // Агрохимия. – 2023. – № 8. – С. 99-107.

8. Зарубина О.В., Романова А.С., Доржеева А.М. Определение высокозарядных элементов в растительных образцах: выбор методики микроволнового разложения // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2023. – № 4 (32). – С. 6-23.

9. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Лабусов В.А., Дзюба А.А. Развитие дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в фокусе анализа твердых геологических образцов // Научно-практическая конференция «Актуальные Проблемы Поисковой Геологии»: Сборник статей по материалам докладов / Москва (22-24 ноября 2022). – М.: ФГБУ «ВИМС», 2023. – С. 58-71.

10. Радомская Т.А., Канева Е.В., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Чуешова А.Г., Белозерова О.Ю., Митичкин М.А., Айсуева Т.С. Выявление фаз в вольфрамовых 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

Экспериментальные разработки, опубликованные в Федеральных информационных справочных системах в 2023 г.:

11. ГСО 9234-2008. Стандартный образец состава концентрата магнитных ценосфер (КМЦ-1). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390948> (дата обращения 11.12.2025)

12. ГСО 9235-2008. Стандартный образец состава концентрата магнитных ценосфер (КМЦ-2). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390949> (дата обращения 11.12.2025)

13. ГСО 9236-2008. Стандартный образец состава концентрата магнитных микросфер (КММ-1). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин". – [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390950> (дата обращения 11.12.2025)

14. ГСО 9237-2008. Стандартный образец состава золы уноса угля КАТЭКа (ЗУК-2). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390951> (дата обращения 11.12.2025)

Статьи, опубликованные в 2024 г.:

1. Канева Е.В., Белозерова О.Ю., Радомская Т.А., Шендрек Р.Ю. Ридмерджнерит и стиллуэллит-(Се) из щелочного массива Дара-й-Пиоз: к вопросу о высокотемпературном поведении боросиликатов // Литосфера. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 326-340. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-326-340>

2. Мамонтова С.Г., Белозерова О.Ю. Изучение особенностей сокристаллизации сложных бериллийсодержащих силикатных фаз в зональных образцах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микронализа // Литосфера. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 416-423. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-416-423>

3. Shabanova E.V., Zak A.A., Vasil'eva I.E. Chemical sample preparation of plant materials in tunnel-type microwave decomposition systems for elemental analysis // Journal of Analytical Chemistry – 2024. – Vol. 79, № 3. – P. 287-302. <https://doi.org/10.1134/S1061934824030134>
4. Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Химическая пробоподготовка растительных материалов в системах микроволнового разложения туннельного типа для элементного анализа // Журнал аналитической химии. – 2024. – Т. 79, № 4. – С. 332-351. <https://doi.org/10.31857/S0044450224040035>
5. Chubarov V.M., Maltsev A.S., Amosova A.A., Chuparina E.V., Prosekin S.N., Sokolnikova J.V. Investigation of snow cover solid phase using total-reflection X-ray fluorescence method for an assessment of the environmental pollution // X-ray Spectrometry. – 2024. – Vol. 53, № 5. – P. 374-378. <https://doi.org/10.1002/xrs.3384>
6. Pashkova G.V., Nikonova A.A., Dylgerova S.D., Chuparina E.V., Maltsev A.S., Zhilicheva A.N., Belozerova O.Yu., Paradina L.P., Glyzina O.Y., Khanaev I.V. Applicability of total reflection x-ray fluorescence for heavy metal analysis in Lake Baikal sponges // X-Ray Spectrometry. – 2024. – Vol. 53, № 6. – P. 464-474. <https://doi.org/10.1002/xrs.3396>
7. Kaneva E., Belozerova O., Radomskaya T., Shendrik R. Crystal chemistry, Raman and FTIR spectroscopy, optical absorption, and luminescence study of Fe-dominant sogdianite // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. – 2024. – Vol. 239, № 5-6. – P. 183-197. <https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0055>
8. Chuparina E.V., Revenko A.G. Application of X-ray spectral analysis in Russia to determine chemical elements in medicinal plants // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. – Vol. 79, № 12. – P. 1679-1693. <https://doi.org/10.1134/S1061934824701247>

Экспериментальные разработки, опубликованные в Федеральных информационных справочных системах в 2024 г.:

9. ГСО 7126-94. Стандартный образец состава донного ила оз. Байкал (БИЛ-1). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин". – [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/392643> (дата обращения 11.12.2025)
10. ГСО 7176-95. Стандартный образец состава донных отложений оз. Байкал (БИЛ-2). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/392604> (дата обращения 11.12.2025)

Статьи, опубликованные в 2025 г.:

1. Николаев А.В., Финкельштейн А.Л., Белозерова О.Ю., Мехоношин А.С. Особенности определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2025. – № 37. – С. 111-128.
2. Belozerova O.Yu., Antipin V.S., Kushch L.V., Odgerel D. Investigation of rare-metal granites, pegmatites, and metasomatites minerals of Mongolia by scanning electron microscopy and x-ray electron probe microanalysis methods // X-Ray Spectrometry. – 2025. – Vol. 54, № 2. – P. 66-75. <https://doi.org/10.1002/xrs.3428>
3. Chuparina E.V., Belogolova G.A. Baenguev B.A., Sokolnikova Ju.V., Zarubina O.V. Application of some calibration strategies in comparison to determine Cr, Ni, Cu, Zn, As, and Pb in contaminated plants by wavelength dispersive x-ray fluorescence // X-Ray Spectrometry. – 2025. – Vol. 54, № 2. – P. 108-117. <https://doi.org/10.1002/xrs.3440>
4. Shtel'makh S.I., Zhilicheva A.N., Vasil'eva I.E. Determination of macro- and microelements concentrations by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry in the

objects of the technogenic ecosystem // X-Ray Spectrometry. – 2025. – Vol. 54, № 2. – P. 142-158. <https://doi.org/10.1002/xrs.3443>

5. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Комплексное изучение стабильности вещества и метрологических характеристик стандартных образцов состава донного ила и донных отложений озера Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2) // Эталоны. Стандартные образцы – 2025. – Т. 21, № 2. – С. 77-113. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-77-113>

6. Финкельштейн А.Л., Чубаров В.М., Радомская Т.А., Будяк А.Е. Особенности рентгеновских флуоресцентных спектров в области СиКβ-линии минералов месторождений меди //Аналитика и контроль. – 2025. – Т. 29, № 2. – С. 134-140. <https://doi.org/10.15826/analitika.2025.29.2.002>

7. Чубаров В.М., Сокольникова Ю.В., Амосова А.А., Финкельштейн А.Л. Определение содержания двухвалентного железа в стандартных образцах горных пород и почв методом рентгенофлуоресцентного анализа // Аналитика и контроль. – 2025. – Т. 29, № 1. – С. 83-95. <https://doi.org/10.15826/analitika.2025.29.1.006>

8. Kolotilina T.B., Nikolaev A.V., Finkelstein A.L., Mekhonoshin A.S., Belozerova O.Yu. Platinum Group Minerals in Sulfide Droplets of the Zhelos Intrusion, Eastern Sayn, Russia: First Data // Minerals. – 2025. – Vol. 15. – 612. <https://doi.org/10.3390/min15060612>

Статьи по теме проекта, принятые к печати в 2025 г.:

9. Amosova A.A., Chubarov V.M., Sokolnikova J.V., Prosekin S.N., Finkelshtein A.L. X-ray fluorescence determination of fluorine in snow cover solid phase for investigation of aluminum industry emissions // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2026. – Vol. 237. – 107404. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107404>

10. Chubarov V.M., Finkelshtein A.L., Pashkova G.V., Radomskaia T.A. WDXRF technique for the assessment of copper valence state and mineral form using L-series lines // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2026. – V. 237. – 107425. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107425>

11. Канева Е.В. Комплексный кристаллохимический анализ как этап минералого-технологической оценки руд твердых полезных ископаемых // Науки о Земле и недропользование. – 2025. – Т. 48, № 3. – (принята в печать).

12. Зарубина О.В., Романова А.С. Особенности определения низких концентраций редкоземельных элементов в ультраосновных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой // Известия Томского политехнического университета. «Инжениринг георесурсов». – 2025. – ... – (принята в печать)

13. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Определение фтора в порошковых пробах разнообразного состава по молекулярной полосе CaF с применением многомерной градуировки // Журнал аналитической химии. – 2026. – ... – (принята в печать).

14. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бямбасурэн Ц. Определение элементного состава сопряженных сред "почва–растение" методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // Журнал аналитической химии. – 2026. – ... – (принята в печать).

Экспериментальные разработки, опубликованные в Федеральных информационных справочных системах в 2025 г.:

15. ГСО 7177-95. Стандартный образец состава золы бурого угля Азя (ЗУА-1). – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" [Электронный ресурс]. – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392603> (дата обращения 11.12.2025)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

СПИСОК КОНФЕРЕНЦИЙ С УЧАСТИЕМ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ ПРОЕКТА

Конференции в 2021 г.

- 1st virtual conference on X-ray Spectrometry (EXSA-2021), 21-24 июня 2021 г. (<https://www.exsa.hu/conf2021/> режим видеоконференции)
 - 1) Chubarov V., Pashkova G., Panteeva S., Amosova A. WDXRF and TXRF analysis of continental and lacustrine ferromanganese nodules (устный приглашенный доклад)
 - 2) Mukhamedova M. Pashkova G., Sasim S., Demontterova E., Chubarov V. Application of portable benchtop X-ray fluorescence analyzer for non-destructive analysis of stone artifacts (стендовый доклад)
- X национальная кристаллохимическая конференция, Приэльбрусье, 05-09 июля 2021 г. (<https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2020/>)
 - 3) Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А. Сравнительная кристаллохимия и природа окраски карлтонита (Мон-Сент-Илер, Канада) и фторкарлтонита (Мурун, Россия) // Тез. докл. С. 159-160 (стендовый доклад)
- XI Всероссийская научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Новосибирск, 16-20 августа 2021 (<https://conf.nsc.ru/asfe-11/ru>)

Устные доклады:

- 4) Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Твердые матричные стандартные образцы для геоанализа // Тез. докл. С. 68. DOI: 10.26902/ASFE-11_61
- 5) Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Методика одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических образцах
- 6) Мальцев А.С., Пашкова Г.В., Мухамедова М.М., Чубаров В.М. Применение рентгенофлуоресцентного анализа при археологических исследованиях древней керамики (обзор)
- 7) Чубаров В.М., Амосова А.А. Определение валентного состояния железа и серы в золах и концентратах углей методом рентгенофлуоресцентного анализа
- 8) Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Многомерная обработка аналитических сигналов – польза или лишние хлопоты?

Стендовые доклады:

- 9) Амосова А.А., Чубаров В.М. Оценка влияния гранулометрического состава проб торфяных отложений при рентгенофлуоресцентном анализе
- 10) Жиличева А.Н., Пашкова Г.В., Пантеева С.В., Чубаров В.М., Марфин А.Е. Сравнение способов подготовки сульфидных медно-никелевых руд к рентгенофлуоресцентному анализу с полным внешним отражением
- 11) Мухамедова М.М., Пашкова Г.В., Сасим С.А., Демонтерова Е.И., Чубаров В.М. Опыт применения настольного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра для неразрушающего анализа каменных археологических материалов
- 12) Чубаров В.М., Ощепкова А.В., Кондратьева Е.М., Белозерова О.Ю., Канева Е.В. Использование метода физико-химического моделирования при определении фазового состава железных руд
- XII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург, 26-28 августа 2021 г. (<http://www.igg.uran.ru/?q=ru/node/2245>)
 - 13) Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Богданов А.И., Ужегова Ю.А. Кристаллохимия и спектроскопия микропористых минералов: взаимосвязь структурных, колебательных и оптических свойств (пленарный доклад)
- 26-е заседание ТК 1.12 КООМЕТ «Стандартные образцы», Екатеринбурге, Россия (https://vk.com/wall-91214825_1782?ysclid=miri5sl3zg827459417 режим видеоконференции)

- 14) Васильева И.Е., Шабанова Е.В. /RU/21 Разработка СО состава хвои сосны сибирской (ХСС-1) (*Pinus sylvestris*) (устный приглашенный доклад)
- XIII Всероссийское петрографическое совещание «Петрология и геодинамика геологических процессов», Иркутск, 06-13 сентября 2021 г. (<http://petro2020.igc.irk.ru/>)
- 15) Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бямбаасурен Ц., Хуухэнхуу Б., Дорошков А.А. Элементные профили тимьяна дикорастущего в различных почвенных и климатических условиях (устный доклад)
- 16) Шабанова Е.В., Бямбаасурен Ц., Очирбат Г., Васильева И.Е. Формирование структуры данных для выявления геохимических особенностей почв методами многомерного статистического анализа (на примере почв г. Улан-Батор) (устный доклад)
- XIII Съезд РМО «Минералогия во всем пространстве сего слова: Проблемы развития минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья и Федоровская сессия», Санкт-Петербург, 05-08 октября 2021 г. (<https://minsoc.ru/spisok-konferencij/arxiv.html>)
- 17) Канева Е.В., Радомская Т.А., Ужегова Ю.А. Федорит в чароитовых и брукит-полевошпатово-кварцевых породах щелочного Мурунского комплекса (стендовый доклад).
- 18) Чубаров В.М., Ощепкова А.В., Белозерова О.Ю., Канева Е.В. Комплексный подход к определению фазового состава руд (стендовый доклад).

Конференции в 2022 г.

- Семинар «Минералогия и музеи: синергия науки и искусства», посвященный году минералогии, объявленному Международной минералогической ассоциацией, и 205-летию со дня основания Российского минералогического общества, Иркутск, 31 марта 2022 г. (<http://www.igc.irk.ru/ru/item/4230-nauchnyj-seminar>):
- 1) Канева Е.В., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю. Высокотемпературное поведение амфиболя калий-гастингсита (устный доклад).
 - 43rd International Symposium on Archaeometry, 16 – 20 May 2022, Lisbon, Portugal (<https://tecnico.ulisboa.pt/en/events/isa2022-43rd-international-symposium-on-archaeometry/> дистанционное участие):
 - 2) Pashkova G., Demonterova E., Kaneva E., Chubarov V., Tetenkin A., Sasim S. Examining the composition of stone artifacts by X-ray methods in archaeological studies of Baikal Region (стендовый доклад);
 - 3) Maltsev A., Chubarov V., Pashkova G., Demonterova E., Amosova A., Shergin D. X-ray fluorescence methods for an elemental characterization of archaeological ceramics from Baikal Siberia (стендовый доклад)
 - XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (IFS-2022), Москва, 22-27 августа 2022 г. (http://spectroscopy.su/ru_RU/ru/about-ifs-2022-ru/):
 - 4) Kaneva E., Radomskaya T., Belozerova O., Shendrik R. Spectroscopic and structural properties of natural turkestanite crystals. (стендовый доклад);
 - 5) Radomskaya T., Kaneva E., Pankrushina E., Kozlova A., Krasivikh V., Pankratov V., Shendrik R. Transition metal and intrinsic luminescence of scapolite under synchrotron radiation excitation. (стендовый доклад).
 - IV Всероссийская научная конференция с международным участием «Водные и экологические проблемы Сибири и Центральной Азии», Барнаул, 29 августа-3 сентября 2022 г. (https://cy87565.tw1.ru/Конференции/2022/Программа%20конференции_2022_25.08.22.pdf)

- 6) Амосова А.А., Просекин С.Н., Чубаров В.М., Мальцев А.С. Геоэкологическая оценка состояния техногенно-нагруженных пригородных районов г. Шелехов и г. Иркутск (устный доклад).

– IV Съезд аналитиков России. 26-30 сентября 2022 г. Москва (<http://analystscongress.ru/iv/default.aspx>):

Устные доклады:

- 1) Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Геоанализ: аналитические методы, стандартные образцы для градуирования и прослеживаемости результатов;
- 2) Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Современные возможности определения состава и размера микрофаз благородных металлов методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии;
- 3) Мальцев А.С., Иванов А.В., Пашкова Г.В., Чубаров В.М. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (TXRF) как перспективный метод для решения геологических задач: анализ микрокристаллов апатита;

Стендовые доклады:

- 4) Васильева И.Е., Пастухов М.В., Шабанова Е.В., Шакирова А.А., Суслопаров Д.А. Комплект стандартных образцов почв Свирской природно-техногенной территории;
- 5) Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Особенности химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью систем микроволнового разложения;
- 6) Амосова А.А., Чубаров В.М., Мальцев А.С., Канева Е.В., Просекин С.Н. Определение элементного состава твердого осадка снегового покрова для оценки эколого-геохимического состояния техногенно-нагруженных пригородных районов г. Шелехов и г. Иркутск;
- 7) Аиден С., Хайдукова М.М., Пашкова Г.В., Чубаров В.М., Семенов В.Г., Кирсанов Д.О., Панчук В.В. Коррекция матричных эффектов в РФА с помощью хемометрических методов.
- 8) Чубаров В.М., Сычева В.И., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение основных рудных и породообразующих элементов хромовых руд
- 9) Чубаров В.М., Мухамедова М.М., Степанова Е.М., Пашкова Г.В. Определение основных элементов в археологической керамике с помощью недеструктивного рентгенофлуоресцентного анализа.

– XXIII Международная Черняевская конференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Новосибирск, 03-07 октября 2022 г. (<https://chernyaev2022.affinaz.ru/>):

- 10) Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Современная парадигма геоанализа и определение благородных металлов в геологических пробах (устный доклад)

– Всероссийская конференция "Современные направления развития геохимии" (с участием зарубежных ученых), посвящённая 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона. Иркутск 21–25 ноября 2022 г.:

Устные доклады:

- 11) Канева Е.В., Радомская Т.А., Панкрушина Е.А., Козлова А.П., Красивых В.И., Панкратов В., Шендрик Р.Ю. Определение природы голубой окраски скаполита спектральными методами.
- 12) Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Белозерова О.Ю. Новые данные о слоистом силикате – туркестаните: применение мультиметодного подхода в исследовании минералов.

- 13) Таусон В.Л., Липко С.В., Сапожников А.Н., Канева Е.В., Михлин Ю.Л. Прибайкальские лазуриты как природные клатрасилы, их структурный и химический типоморфизм, индикаторные свойства.
- 14) Амосова А.А., Чубаров В.М., Рентгенофлуоресцентный анализ образцов ограниченной массы для решения задач в геохимии, геоэкологии и археологии.
- 15) Бямбасурэн Ц., Очирбат Г., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Характеризация геохимических особенностей почвенного покрова г. Улан-Батор методами многомерного статистического анализа.

Конференции в 2023 г.

- XVI Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле» к 105-летию МГРИ, Москва, 6-7 апреля 2023 г. (<https://mgri.ru/events/mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskaya-konferentsiya-novye-idei-vnaukakh-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», 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., Белозерова 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», 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/):
 - 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 6th 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) Belozerova 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», 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 спектрометрии.
- 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 спектрометрии с дуговым разрядом (устный доклад);
- 13) Доржеева 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., Шендрек Р.Ю., Логинова П.С. Новые данные о голубом скаполите (глауколите из Слюдянского месторождения, Иркутская область (устный доклад).

Конференции в 2024 г.

- XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международное совещание по органической минералогии, г. Санкт-Петербург, 17-21 июня 2024 г. (<https://events.spbu.ru/events/minerals-2024>)
- 1) Печерская С.Г. Методология исследования бериллиевого индиалита и генетически связанных с ним фаз в работах М.А. Михайлова (устный доклад);
- 2) Канева Е.В., Шендрек Р.Ю., Радомская Т.А., Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E. Особенности высокотемпературной дегидратации редких слоистых Ca-(Na)-(K)-силикатов (устный доклад).
- XIV Всероссийской научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования, Екатеринбург, 28 мая – 1 июня 2024 г., ИГГ УрО РАН (<http://www.igg.uran.ru/?q=ru/node/2652>)
- 3) Канева Е.В., Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E., Шендрек Р. Высокотемпературная кристаллохимия сложных слоистых силикатов щелочных пород Мурунского массива (пленарный доклад).

- III Молодежная научная конференция-школа с международным участием. Владивосток, 16-20 сентября 2024 г. (<https://yconf2024.fegi.ru/>):
- 4) Амосова А.А., Чубаров В.М., Просекин С.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ твердого осадка снегового покрова в окрестностях промышленных зон с целью оценки техногенной нагрузки алюминиевого производства и тепловых электростанций на урбанизированные территории (устный доклад)
- XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Федеральная территория «Сириус», 7-12 октября 2024 г. (<https://mendeleevcongress.ru/>):
- 5) Амосова А.А., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентный анализ малых навесок в геохимии, геоэкологии и археологии (стендовый доклад).

Конференции в 2025 г.

- Семинар "Минералогия и музеи: синергия науки и искусства - 2025", Иркутск, 31 марта – 01 апреля 2025 г. (<http://igc.irk.ru/ru/item/4632-nauchnyj-seminar-vso-rmo>):
- 1) Канева Е.В. 130 лет в лучах Рентгена (устный доклад).
- XV Международная научно-практическая конференция "Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России", Якутск, 31 марта – 3 апреля 2025 г. (https://diamond.ysn.ru/wp-content/uploads/2025/11/СБОРНИК_2025.pdf):
- 2) Зарубина О.В., Айсуева Т.С. Обеспечение правильности определения микроэлементов в почвах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (устный доклад).
- XXXI Всероссийская молодежная конференция «Строение литосферы и геодинамика», Иркутск, 13–18 мая 2025 г. (<https://www.igm.nsc.ru/index.php/novost/seminary-i-konferentsii/item/2700-stroenie-litosfery-i-geodinamika>):
- 3) Канева Е.В. Комплексный подход к изучению редких минералов: взаимосвязь кристаллической структуры, состава и свойств (пленарный доклад).
- V Всероссийская конференция участников ГССО в рамках программы Международного метрологического форума и выставки «Метрология без границ», Москва, 19 мая 2025 г. (https://gssso.ru/pdf_v_conf/)
- 4) Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Проблемы продления срока годности многоэлементных стандартных образов состава природных сред единичного производства (устный доклад).
- XIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2025», Санкт-Петербург, 19-23 мая 2025 г. (<https://events.spbu.ru/ecoanalytics>):
- 5) Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бямбасурэн Ц. Определение элементного состава сопряженных сред «почва–растение» методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (устный доклад).
- 6) Чубаров В.М., Амосова А.А., Просекин С.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ твердого осадка снега в зоне выбросов алюминиевого производства (устный доклад).
- 7) Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бямбасурэн Ц. Сравнение способов оценивания экологического состояния городских почв (устный доклад).
- 8) Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Определение фтора в природных и техногенных образцах методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с применением многомерной градировки (стендовый доклад).
- XV Всероссийская научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург, 03-07 июня 2025 г. (<https://conf.uran.ru/default?cid=minerals>):

- 9) Канева Е.В., Гавриленко В.В., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю. Кристаллохимические особенности и термическое поведение скаполитов доклад (устный доклад).
- First China-Russia Symposium on Multi-Sphere Interactions and their Resource Impacts in Northeast Asia, Hulunbuir City, Inner Mongolia Autonomous Region, China, 12-16 August 2025 (<http://igc.irk.ru/ru/item/4704-sotrudniki-igkh-so-ran-prinyali-uchastie-v-pervom-rossijsko-kitajskom-simpoziume-po-vzaimodejstviyu-geosfer-v-kitae>):
- 10) Kaneva E. Indicator minerals of ore potential in alkaline complexes of Northeast Asia: mineralogical features and application prospects (приглашенный доклад)
- Российская конференция по комбинационному рассеянию света. 8-й Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света. Школа молодых ученых по актуальным проблемам комбинационного рассеяния света, Красноярск, 22-26 сентября 2025 г. (<http://sibrman.kirensky.ru/>):
- 11) Канева Е.В., Шендрик Р.Ю. КР-спектроскопия в изучении редких изоструктурных силикатных минеральных фаз (стендовый доклад).
- Школа молодых ученых «Методы аналитической химии и геохронологии для палеогеодинамических реконструкций и изучения месторождений» XXIII Всероссийской научной конференции «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса. От океана к континенту», Иркутск, 14 – 18 октября 2025 г. (https://www.crust.irk.ru/newsabout_787.html):
- 12) Канева Е.В. Кристаллохимический анализ как основа прогнозирования функциональных свойств минералов: роль методов аналитической химии (приглашенный доклад).

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ ПРОЕКТА ЗА 2021-2025 ГГ.

Таблица Д.1.

№ п.п.	Фамилия И.О.	Должность, научная степень	Время участия в проекте по годам
Научные сотрудники			
1.	Айсуева Т.С.	науч. сотр., канд. хим. наук	2024-2025
2.	Белозерова О.Ю.	ст. науч. сотр., канд. хим. наук	2021-2025
3.	Васильева И.Е.	гл. науч. сотр., д-р техн. наук	2021-2025
4.	Зак А.А.	мл. науч. сотр.	2021-2023
5.	Зарубина О.В.	ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук	2023-2025
6.	Канева Е.В.	ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук / д-р геол.мин. наук с 2025 г.	2021-2025
7.	Печерская (Мамонтова) С.Г.	науч. сотр., канд. геол.-мин. наук	2023-2025
8.	Сокольникова Ю.В.	ст. науч. сотр., канд. хим. наук	2021-2022
9.	Татаринов В.В	мл. науч. сотр., / науч. сотр., канд. хим. наук с 2022 г.	2021-2022
10.	Финкельштейн А.Л.	гл. науч. сотр., д-р техн. наук	2021-2025
11.	Чубаров В.М.	ст. науч. сотр., канд. хим. наук	2021-2025
12.	Чупарина Е.В.	ст. науч. сотр., канд. хим. наук	2021-2025
13.	Шабанова Е.В.	ст. науч. сотр., д-р физ.-мат. наук	2021-2025
14.	Шакирова А.А.	мл. науч. сотр., аспирант	2021-2022
Инженерно-технический персонал			
1.	Власова В.Н.	вед. инженер	2021-2022
2.	Галкина Т.Н.	вед. инженер	2021-2025
3.	Копылова В.С.	ст. инженер / вед. инженер с 2025 г.	2021-2025
4.	Короедов В.Н.	вед. инженер	2021-2025
5.	Кунгурцева Т.И.	вед. инженер	2021-2025
6.	Сокольникова Ю.В.	нач. подразделения, канд. хим. наук	2023-2025
7.	Подумова Л.В.	ст. инженер	2021-2025
8.	Романова А.С.	вед. инженер	2021-2025
9.	Смелый Р.В.	ст. инженер	2021-2022
10.	Суслопаров Д.А.	вед. инженер / мобилизован на СВО с 2022 г. по настоящее время	2021-2025
11.	Чернышова О.М.	вед. инженер	2021-2025
12.	Чумакова Н.Л.	гл. специалист, канд. физ.-мат. наук	2021-2022

ПРИЛОЖЕНИЕ Е
ЗАЩИЩЁННЫЕ ДИССЕРТАЦИИ ПО ТЕМЕ ПРОЕКТА ЗА 2021-2025 ГГ.

Диссертации, защищённые исполнителями проекта:

1. Татаринов В.В. Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.02 (Аналитическая химия) / Татаринов Василий Вадимович – Иркутск, 2021. – 165 с. Руководитель (исполнитель проекта): докт. техн. наук Финкельштейн А.Л.
2. Канева Е.В. Кристаллохимия редких и сложных силикатов щелочных пород: дис. ... докт. геол.-мин. наук: 1.6.4 (Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых) / Канева Екатерина Владимировна – Иркутск, 2025. – 396 с.

Защищённые диссертации, в которых использованы данные, полученные в ходе реализации проекта:

Бямбасурэн Ц. Эколого-геохимические особенности почвенно-растительного покрова г. Улан-Батор: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 1.6.21 (Геоэкология) / Бямбасурэн Цагааны – Улан-Батор, 2024. – 232 с. Руководитель (исполнитель проекта): докт. физ.-мат. наук Шабанова Е.В.

Баенгуев Б.А. Эколого-геохимическое состояние почвенно-растительной системы техногенной зоны мышьякового завода г. Свирска после его ликвидации: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 1.6.21 (Геоэкология) / Баенгуев Борис Александрович – Иркутск, 2024. – 148 с.