

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

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

Рег. № 121050400011-7



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГХ СО РАН, д.г.-м.н.
А.Б. Перепелов
«24» января 2023 г.

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


Номер проекта № 0284-2021-0005

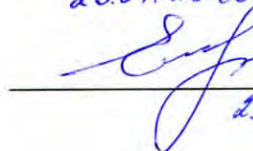
Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН № 1 от 23 января 2023 г.

Руководители проекта

д-р техн. наук

д-р физ.-мат. наук


23.01.2023
А.Л. Финкельштейн


23.01.2023
Е.В. Шабанова

Иркутск, 2022


СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

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


29.12.2022
подпись, дата

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


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


29.12.2022
подпись, дата

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

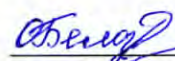
Исполнители:

Гл. науч. сотр., д-р техн. наук


29.12.2022
подпись, дата

И.Е. Васильева
(Блок 3, блок 4)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук


29.12.2022
подпись, дата


О.Ю. Белозерова
(Блок 1 раздел 1.3)

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


29.12.2022
подпись, дата

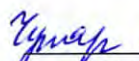
Е.В. Канева
(Блок 1 раздел 1.2)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук


29.12.2022
подпись, дата


В.М. Чубаров
(Блок 1 раздел 1.1)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук


29.12.2022
подпись, дата

Е.В. Чупарина
(Блок 1 раздел 1.1)

Ведущий инженер


29.12.2022
подпись, дата

А.С. Романова
(Блок 2)

Нормоконтроль, канд. физ.-мат. наук


29.12.2022
подпись, дата

Т.Ю. Гармышева

РЕФЕРАТ

Отчет 72 с., 1 кн., 13 рис., 9 табл., 91 источн., 4 прил.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ, АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ С РАЗНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ, ПОЧВЫ, РАСТЕНИЯ, ЦЕОЛИТЫ, БОРАТЫ ЛИТИЯ, ТВЕРДЫЙ ОСАДОК СНЕГА, МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА

Цель проекта заключается в развитии и совершенствовании методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава природных и техногенных сред в науках о Земле. Особое внимание в 2022 г. уделено отдельным аспектам методов рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии, а также развитию коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН, в частности: расширению возможностей методов рентгенофлуоресцентного анализа при исследовании образцов почв и растений для оценки состояния окружающей среды и изучения перспективных растительных медицинских препаратов, при определении бора в синтезированных стеклах боратов лития, используемых для изготовления детекторов ионизирующих излучений; выявлению методом рентгеновской порошковой дифракции механизмов теплового расширения и структурной эволюции при высокой температуре минерала стеллерита (группа цеолита), имеющего потенциал промышленного применения; исследованию минерального и химического состава ТОС в зонах техногенного загрязнения методами СЭМ, РСМА и АЭС ДР; составлению рациональной схемы анализа образцов сопряженных сред "почва – растение", согласно которой можно получить информацию о 66 и 35 показателях в почвах и растениях; оптимизации процедуры химической пробоподготовки всех типов растительных материалов для элементного анализа в системе микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW (SPC SCIENCE, Канада); освоению методики измерения изотопного состава гафния в горных породах; разработке и утверждению стандартного образца состава хвои сосны сибирской (ХСС-1); отбору материалов почв – кандидатов в стандартные образцы; сбору и статистической обработке данных для установления и уточнения валовых содержаний золота и серебра в образцах чёрных сланцев – кандидатов в стандартные образцы СЧС-1А, СЛг-1А.

Основные научные показатели: высокая степень новизны полученных материалов и сделанных выводов.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
БЛОК 1 Рентгеновские методы анализа вещества	8
1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	8
1.1.1 Развитие методик рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением для анализа почв и компонентов растений.....	8
1.1.2 Рентгенофлуоресцентное определение содержания бора в стеклах боратов лития, используемых в качестве материала детекторов ионизирующих излучений	15
1.2 Рентгеноструктурный анализ. Исследования кристаллохимических особенностей и высокотемпературного поведения минералов группы цеолита методом рентгеновской дифракции	20
1.3 Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализа твердых осадков снегового покрова	24
БЛОК 2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. методика измерения изотопного состава гафния в породах Байкальской рифтовой зоны.....	30
БЛОК 3 Развитие и совершенствование метода атомно-эмиссионной спектрометрии	31
3.1 Рациональные схемы химического анализа почв и растений	32
3.1.1 Принципы составления рациональных схем химического анализа почв и растений	32
3.1.2 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 <i>Thymus L.</i> , дикорастущих в разных почвенно-климатических условиях	32
3.2 Оптимизация химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью системы микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW	40
3.3 Методика группового АЭС-ИСП определения подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах: обоснование и особенности разработки.....	44
3.4 Методика прямого атомно-эмиссионного определения 30 макро- и микроэлементов в твёрдом остатке снега по способу испарения вещества из канала графитового электрода: обоснование и особенности разработки	45
БЛОК 4 Метрологическое обеспечение аналитических исследований: развитие коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН	47
4.1 Кластер «Биота»: новый стандартный образец состава хвои сосны сибирской...47	
4.2 Кластер «Почвы и зола»: разработка комплекта многоэлементных СО состава почв с различной степенью техногенной нагрузки.....	49
4.3 Кластер «Черные сланцы»: предварительная оценка возможности аттестации в материале СО валовых содержаний элементов платиновой группы	52
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	55
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	57
ПРИЛОЖЕНИЕ А Наукометрические показатели выполнения проекта	66
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Список публикаций по теме проекта.....	67
ПРИЛОЖЕНИЕ В Список конференций с участием исполнителей проекта	69
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Список исполнителей, задействованных в программе	72

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

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

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

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

АЭС ДР – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом

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

БМ – благородные металлы

ГСО – государственный стандартный образец

ИркАЗ – Иркутский алюминиевый завод

МАЭС – многоканальный анализатор эмиссионных спектров

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

РСА – метод рентгеновской дифракции

РСМА – рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФА ВД – рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией

РФА ПВО – рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением

СМВР – система микроволнового разложения

СО – стандартный образец

ССО – сертифицированный стандартный образец

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТОС – твёрдый остаток снега

УХП – Усольехимпром

ЭДС – энергодисперсионный спектрометр

BSE – режим сканирующего электронного микроскопа в обратно рассеянных электронах

GeoPT – Международная программа профессионального тестирования геоаналитических лабораторий

SE – режим сканирующего электронного микроскопа во вторичных электронах

ВВЕДЕНИЕ

Исследования природных и техногенных сред в науках о Земле опираются на химические, физические и физико-химические методы определения элементного, изотопного и компонентного состава вещества. Широко распространенные рентгеновские, атомно-эмиссионные, масс-спектрометрические методы анализа в сочетании с химической подготовкой сталкиваются с необходимостью совершенствования аналитических процедур при изменении круга изучаемых объектов, расширении списка определяемых элементов/компонентов. Возникает необходимость разработки новых методических подходов, а также совершенствования имеющихся методов анализа в применении к объектам, для которых отсутствует или имеется ограниченный опыт.

В соответствии с целью проекта – совершенствование методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава природных и техногенных сред в науках о Земле – на этапе 2022 г. были проведены исследования и методические разработки в области рентгеновских методов (рентгенофлуоресцентного, электронно-зондового микроанализа, рентгенофазового, и рентгеноструктурного анализа), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (изотопный анализ) и атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения атомов, а также развитие коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН. Работы проводились в соответствии с ежегодными планами, задачами Программы развития ИГХ СО РАН и Стратегией научно-технического развития РФ.

В 2022 году решались следующие задачи:

1. Расширение возможностей комплекса методов рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением при исследовании образцов почвы и компонентов растений с целью оценки состояния окружающей среды, а также изучения перспективных растительных медицинских препаратов.
2. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения содержания бора в синтезированных стеклах боратов лития, перспективных материалов, используемых в качестве активного вещества детекторов ионизирующих излучений.
3. Выявление механизмов теплового расширения и структурной эволюции при высокой температуре минерала группы цеолита – стеллерита, имеющего потенциал промышленного применения.
4. Разработка методики рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа твердых осадков снегового покрова техногенно нагруженного участка Прибайкалья – г. Усолье-Сибирское.

5. Освоение методики измерения изотопного состава гафния в горных породах на мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой MC-ICP-MS Neptune-Plus (Thermo Fisher Scientific, Германия).
6. Разработка и апробация рациональной схемы в сопряженных средах "почва – растение" для определения валовых содержаний элементов, подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах и определения элементного состава растений с учётом экономической и информационной оценок её эффективности.
7. Оптимизация процедуры химической пробоподготовки любых растительных материалов для элементного анализа в системе микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW (SPC SCIENCE, Канада) для АЭС-ИСП определения более 20 элементов.
8. Установление возможностей и ограничений для разработки методик: (а) группового АЭС-ИСП определения подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах и (б) прямого атомно-эмиссионного определения 30 макро- и микроэлементов в твёрдом остатке снега по способу испарения вещества из канала графитового электрода
9. Создание и утверждение на государственном уровне стандартного образца состава хвои сосны сибирской (ХСС-1) с характеристиками не имеющих аналогов в России и за рубежом.
10. Отбор материала комплекта образцов почв со Свирской природно-техногенной территории – кандидатов в стандартные образцы. Исследование подготовленных двух образцов комплекта.
11. Сбор и статистическая обработка более 6000 результатов определения золота и серебра, полученных в разных лабораториях разными методиками для образцов СЧС-1А, СЛГ-1А и контрольных образцов.

БЛОК 1 РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

1.1.1 Развитие методик рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением для анализа почв и компонентов растений

Одной из важных экологических функций почв является ее способность накапливать химические элементы, включая тяжелые металлы, поступающие из природных и антропогенных источников, формируя комплексные геохимические барьеры [1]. Изучение почв с этой точки зрения имеет важное научное и практическое значение для оценки их устойчивости к химическому загрязнению, способности к самоочищению и оказываемому влиянию на сопредельные среды – поверхностные и подземные воды, растительность. На территориях, подверженных антропогенному воздействию, изучение почв, а также произрастающих на них растений может служить источником информации о состоянии окружающей среды [1]. С другой стороны, многие растения в силу их химического состава проявляют лечебные свойства, являясь лекарственными, при этом данные по элементному составу многих медицинских растений отсутствуют.

Рентгенофлуоресцентный анализ является одним из основных методов, применяемых для определения элементного состава сложных объектов, в том числе почв и растений [3, 4]. Несмотря на повышенный исследовательский интерес к ландшафтам Байкальского региона, они еще недостаточно изучены с точки зрения выполняемых барьерных функций, геохимических и экологических позиций, а также потенциальной возможности использования компонентов растений в медицинских целях. Исследование посвящено развитию рентгенофлуоресцентного метода для комплексной характеристики почв и хвои сосны как потенциальных биоиндикаторов промышленного загрязнения, а также изучению молочая Фишера *Euphorbia fischeriana* Steud., используемого при лечении бронхолегочной системы, злокачественных новообразованиях и других патологий [5].

Объектами исследований служили: (1) образцы почвы и хвои сосны, отобранные на территории Иркутского и Шелеховского районов Иркутской области вблизи Иркутского алюминиевого завода (ИркАЗ), где помимо алюминиевого производства потенциальными источниками загрязнения являются производство кремния, кабеля, а также деятельность теплоэлектростанций; (2) почвы окрестностей с. Утулик, расположенного на южном берегу оз. Байкал, где потенциальными источниками антропогенного влияния на почвы и ландшафты являются железнодорожный, автомобильный транспорт и рекреация; (3) образцы подземных органов молочая Фишера, отобранные в Забайкальском крае.

Образцы почвы отбирали с первых 15 см поверхностного горизонта, где накапливаются тяжелые металлы, сушили на воздухе при температуре окружающей среды в течение 24 ч, дополнительно сушили при 110 °С до достижения постоянной массы и просеивали. Корни молочая Фишера освобождали от земли, удаляли отслаивающуюся пробку, разрезали на части, сушили в тени на открытом воздухе. Высушенное сырье измельчали и просеивали через сито с размером отверстий 0.18 мм. Материал хвой сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 24 часов. Перед проведением специальной пробоподготовки для РФА все образцы дополнительно истирали.

Исследования методом рентгенофлуоресцентного анализа с дисперсией по длинам волн (РФА ВД) были выполнены с использованием спектрометра S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), оснащенного рентгеновской трубкой с родиевым анодом мощность 4 кВт и рентгенооптической схемой по Соллеру, а также программным обеспечением SPECTRA^{plus} 2.2.3.1 для выбора условий измерения спектров и коррекции матричных эффектов. Для определения основных породообразующих элементов в почвах образцы были приготовлены способом сплавления. Образцы предварительно прокаливали в муфельной печи в течение 4 часов при температуре 950 °С, затем навеску 0.5 г. смешивали с 7.5 г. флюса (смесь метабората лития и тетрабората лития), добавляли 7 капель 40 мг/мл раствора LiBr и сплавливали в платиновом тигле в автоматической электропечи TheOX (Claisse, Канада) в течение 19 минут при температуре 1050 °С. Для определения микроэлементного состава градуировочные и исследуемые образцы почв, хвой сосны и молочая Фишера были спрессованы на подложке из борной кислоты при усилии 14 тонн.

Градуировочные зависимости, а также оценки правильности методик проводились с использованием аттестованных стандартных образцов. Для анализа хвой сосны и молочая Фишера использовали стандартные образцы растительных материалов (зерен пшеницы, клубней картофеля, листа березы, чайных листьев, соевой муки и различных травосмесей): ЛБ-1, Тр-1 ХСС-1, ЭК-1, INCT-MPH-2, GSV-4, INCT-SBF-4, СБМК-02 и СБМТ-02. При определении некоторых элементов (Ca, Mn, Fe, Zn и Br) использовали отношение интенсивности элемента к интенсивности некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки. Для анализа почв использовали стандартные образцы изверженных и осадочных горных пород, почв: AGV-2, BHVO-2, RGM-1, DTS-1, GSS-6, СДУ-1, СТ-2, СНС-2, ССН-1, СГ-3, СГ-4, СКД-1, ГБПг-1, СГД-2, СГХМ-1, СА-1, ССВ-1, СДО-1, СДО-2, СДО-8, СДО-9, СП-1 и СП-3.

Исследования методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) проводили на настольном спектрометре S2 PICOFOX (Bruker Nano, Германия), оснащенный рентгеновской трубкой с молибденовым анодом (рабочие

условия 50 кВ, 0,75 мА), многослойным монохроматором и кремниевым дрейфовым детектором, а также программным обеспечением Spectra 7.8.2. для обработки спектров. Значение концентрации рассчитывали способом внутреннего стандарта с помощью значений чувствительности, заложенных в программное обеспечение прибора.

Для подготовки почв к анализу 20 мг образца помещали в пластиковую пробирку, добавляли 2 мл 1 % водного раствора поверхностно-активного вещества Triton X-100 и 100 мкл внутреннего стандарта (раствор галлия 100 мг/л). Суспензию тщательно перемешивали, после чего 5 мкл наносили на подложку и сушили. Для подготовки хвои сосны навеску 50 мг образца, 1500 мкл концентрированной азотной кислоты (ос.ч., Merck) и 100 мкл перекиси водорода помещали в сосуд, закрывали и нагревали. Затем добавляли 100 мкл внутреннего стандарта (раствор галлия 100 мг/л) и доводили до объема 5000 мкл сверхчистой деионизированной водой. Объем 5 мкл полученного раствора наносили на подложку и сушили.

Для оценки правильности используемых методик были проанализированы стандартные образцы с аттестованными содержаниями определяемых элементов. Результаты приведены для анализа стандартных образцов почв (СП-1 и СП-3) и растительных материалов (INCT-MPH-2 и ХСС-1) методом РФА ВД (таблицы 1.1.1 и 1.1.2) и методом РФА ПВО (таблица 1.1.3).

Таблица 1.1.1 – Результаты анализа стандартных образцов почв методом РФА ВД (% мас.)

Компонент	СП-1		СП-3	
	C^{amm}	C^{PFA}	C^{amm}	C^{PFA}
Na ₂ O	0.80±0.03	0.83±0.04	1.16±0.05	1.19±0.05
MgO	1.02±0.03	1.03±0.03	1.95±0.04	1.98±0.06
Al ₂ O ₃	10.37±0.08	10.49±0.27	12.61±0.07	12.47±0.32
SiO ₂	69.73±0.21	70.82±0.92	65.72±0.08	65.85±0.86
P ₂ O ₅	0.17±0.01	0.16±0.01	0.21±0.01	0.21±0.01
K ₂ O	2.29±0.06	2.33±0.02	2.51±0.13	2.63±0.02
CaO	1.63±0.05	1.55±0.03	2.86±0.06	2.76±0.02
TiO ₂	0.75±0.02	0.77±0.03	0.73±0.01	0.76±0.03
MnO	0.077±0.002	0.076±0.003	0.092±0.002	0.091±0.003
Fe ₂ O ₃	3.81±0.05	3.96±0.11	4.91±0.04	5.13±0.14

Согласие аттестованных и полученных результатов удовлетворительное (значения, установленные для стандартных образцов ориентировочно, при оценке были исключены), за исключением низких содержаний Ba, Br, and Ti в образцах растений методом РФА ВД, а также Cr и V методом РФА ПВО из-за спектральных наложений.

Таблица 1.1.2 – Результаты анализа стандартных образцов растительных материалов методом РФА ВД (мг/кг)

Элемент	INCT-MPH-2		ХСС-1	
	$C_{атт}$	$C^{PФА}$	$C_{атт}$	$C^{PФА}$
Na	(350)*	336±42	44±4	42±14
Mg	2920±180	2970±380	1200±200	1220±60
Al	670±111	570±70	190±30	197±3
Si	н/а**	4330±210	1100±400	1110±300
P	(2500)	2920±180	1400±200	1470±110
K	19100±1200	18800±400	4600±300	4820±90
Ca	10800±700	11300±200	4200±200	4700±300
Ti	(34)	47±10	11±3	13±4
Mn	191±12	179±7	215±12	243±24
Fe	(460)	476±40	470±60	570±70
S	2410±140	2190±170	1020±100	910±100
Cl	2840±200	2710±173	(370)	н/о***
Br	7.7±0.6	5.2±2.8	(1.2)	н/о
Ba	32.5±2.5	39.0±6.2	4.8±0.4	5.5±2

* Содержание установлено ориентировочно;

** Содержание не аттестовано;

*** Содержание меньше предела обнаружения методики.

Анализ образцов почв и хвои сосны, отобранных на территориях, потенциально загрязненных в результате деятельности алюминиевой промышленности и сопутствующих производств, позволил провести оценку состояния окружающей среды. На рисунке 1.1.1 приведено сравнение полученных для образцов хвои сосны данных с фоновыми содержаниями [6].

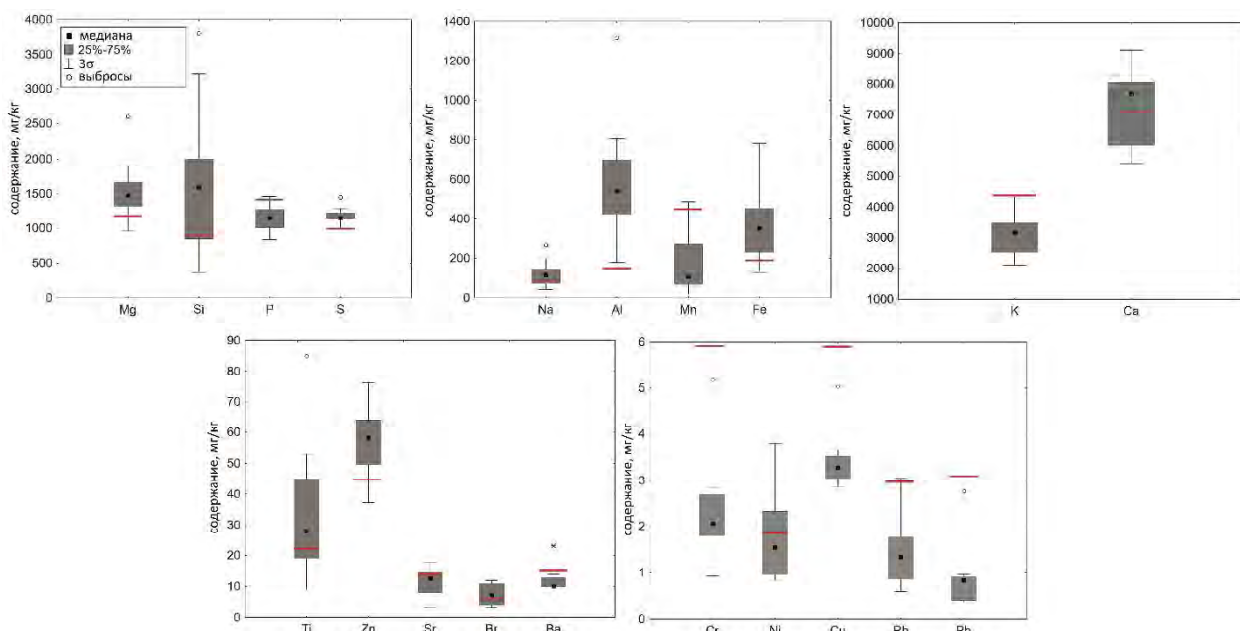


Рисунок 1.1.1 – Результаты анализа образцов хвои сосны методами РФА ВД и РФА ПВО. Красная линия соответствует региональному фону

Таблица 1.1.3 – Результаты анализа стандартных образцов состава почв и биоты растительного происхождения методом РФА ПВО (мг/кг)

Элемент	СП-1		СП-3		ИНСТ-МРН-2		ХСС-1	
	$C_{амт}$	$C^{РФА}$	$C_{амт}$	$C^{РФА}$	$C_{амт}$	$C^{РФА}$	$C_{амт}$	$C^{РФА}$
V	77 ± 8	51 ± 15	110 ± 10	88 ± 7.0	0.95 ± 0.16	н/о ^c	0.27 ± 0.04	н/о
Cr	82 ± 5	115 ± 19	140 ± 10	165 ± 83	1.7 ± 0.13	н/о	3.6 ± 0.3	н/о
Mn	596 ± 15	624 ± 32	705 ± 15	699 ± 28	191 ± 12	161 ± 4.6	215 ± 12	267 ± 11
Ni	33 ± 3	30 ± 2	56 ± 4.0	49 ± 5.0	1.6 ± 0.16	1.1 ± 0.20	2.0 ± 0.1	1.5 ± 0.08
Cu	22 ± 1	27 ± 3	30 ± 1.0	30 ± 3.0	7.8 ± 0.53	8.1 ± 0.70	3.8 ± 0.2	3.8 ± 0.27
Zn	52 ± 2	67 ± 5	73 ± 2.0	82 ± 6.0	33 ± 2.1	29 ± 1.1	45 ± 3	55 ± 0.91
As	н/а**	7.0 ± 2.0	н/а	9.0 ± 1.0	н/а	н/о	(0.2)	н/о
Br	н/а	12 ± 3.0	н/а	14 ± 4.0	7.7 ± 0.60	н/о	(1.2)	н/о
Rb	84±15	103 ± 13	85 ± 5.0	90 ± 7.0	11 ± 0.70	10 ± 1.0	2.3 ± 0.2	2.3 ± 0.10
Sr	130±20	107 ± 9.0	160 ± 3.0	120 ± 4.0	38 ± 2.7	38 ± 1.5	11 ± 1	15 ± 0.04
Y	(39) ^{*а}	35 ± 22	28 ± 2.0	26 ± 10	н/а	н/о	0.067 ± 0.005	н/о
W	н/а	н/о ^{***}	н/а	н/о	н/а	н/о	н/а	н/о
Ba	430±70	440 ± 120	470 ± 60	256 ± 45	33 ± 2.5	26 ± 10	4.8 ± 0.4	н/о
Pb	16 ± 3.0	20 ± 4.0	16 ± 3.0	14 ± 1.0	2.2 ± 0.20	2.1 ± 0.90	0.38 ± 0.05	0.92 ± 0.05

* Содержание установлено ориентировочно;

** Содержание не аттестовано;

*** Содержание меньше предела обнаружения методики.

Как видно из полученных для образцов хвои сосны данным, результатов, содержание практически всех перечисленных в таблице элементов близко к фоновым. В точках, расположенных вблизи карьера, отмечаются повышенные содержания Si, Al, Fe, Na. Превышение фонового содержания Al, Fe, Mg, Cl наблюдается в районе очистных сооружений ИркаЗа. Повышенные содержания Si, Al и Na наблюдаются в пробах вблизи завода, что может быть индикатором влияния выбросов ИркаЗа. Повышенные относительно фона содержания Al отмечаются на всей территории, для него наблюдается максимальное превышение фоновых содержаний. Повышение концентрации Al в растениях является одним из немногих индикаторов деградации растительности; они вызывают деформацию кроны и стволов деревьев и ослабление роста. В хвое наблюдается значительная корреляция между Al, Fe, Na и Si, которые являются одним из основных компонентов газопылевых выбросов ИркаЗа. Также отмечается высокая корреляция между Mg и Cl, это связано в том числе и с тем, что максимальные их содержания находятся в районе очистных сооружений ИркаЗа. Микроэлементный состав образцов хвои мало отличается от фоновых содержаний. Содержания Ti и Ni имеют максимальные значения превышения фона (в 2-3 раза) в некоторых образцах, Ti преобладает в районах карьера и очистных сооружений ИркаЗа. Повышенные содержания Ni отмечаются вдоль крупных магистралей.

На рисунке 1.1.2 приведено сравнение полученных для образцов почвы данных с фоновыми содержаниями [7] и предельно допустимыми концентрациями (ПДК) [8].

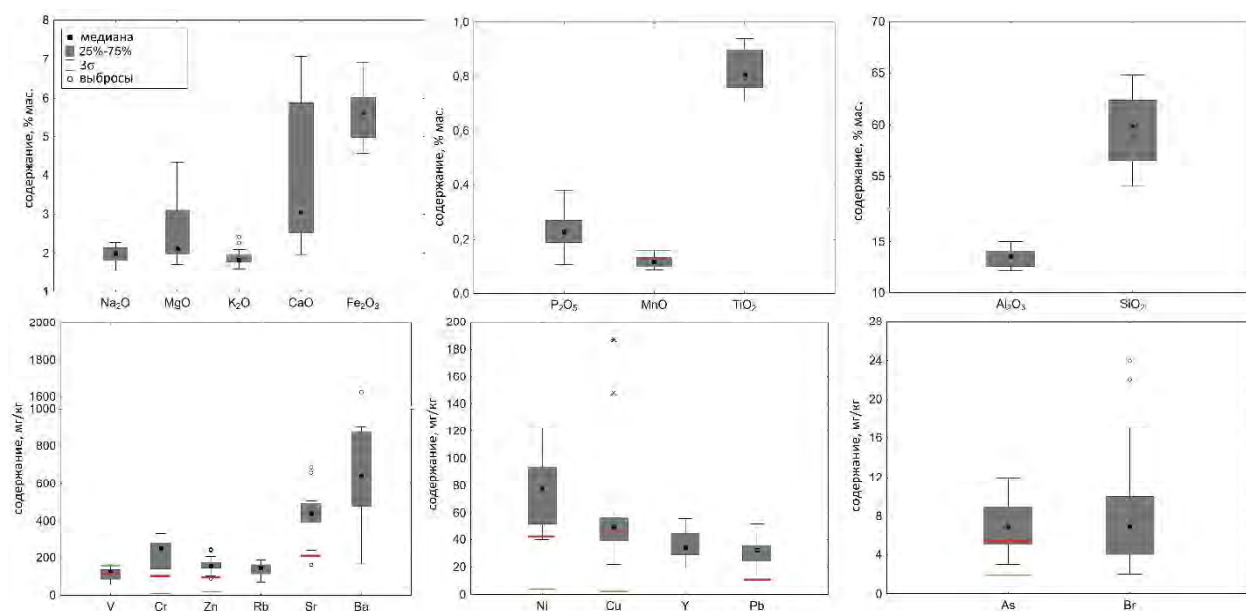


Рисунок 1.1.2 – Результаты анализа образцов почв методами РФА ВД и РФА ПВО. Красная линия соответствует региональному фону, зеленая линия соответствует ПДК

По результатам анализа почв, высокие коэффициенты корреляции получены для MgO и CaO в образцах, отобранных в районе пос. Максимовщина и Смоленщина, а также

для TiO_2 и MnO в образцах, отобранных в пос. Баклаши и западном районе г. Шелехова. Оценка уровня загрязнения почвы по геохимическим показателям показала умеренный и значительный уровень загрязнения Pb , Cr и Sr в пробах, отобранных вблизи ИркаЗа, а также на территории карьера и территории города. Кроме того, выявлено возможное антропогенное происхождение Cr , Ni , Zn , Pb и Sr в исследованных образцах почв.

Анализ почв, отобранных в районе побережья Южного Байкала, показал значительные вариации в химическом составе. Содержание микроэлементов в почвах в большинстве случаев варьирует в пределах регионального фона. На рисунке 1.1.3 приведено распределение некоторых породообразующих и микроэлементов в профиле иллювиально-железистой супесчаной почвы.

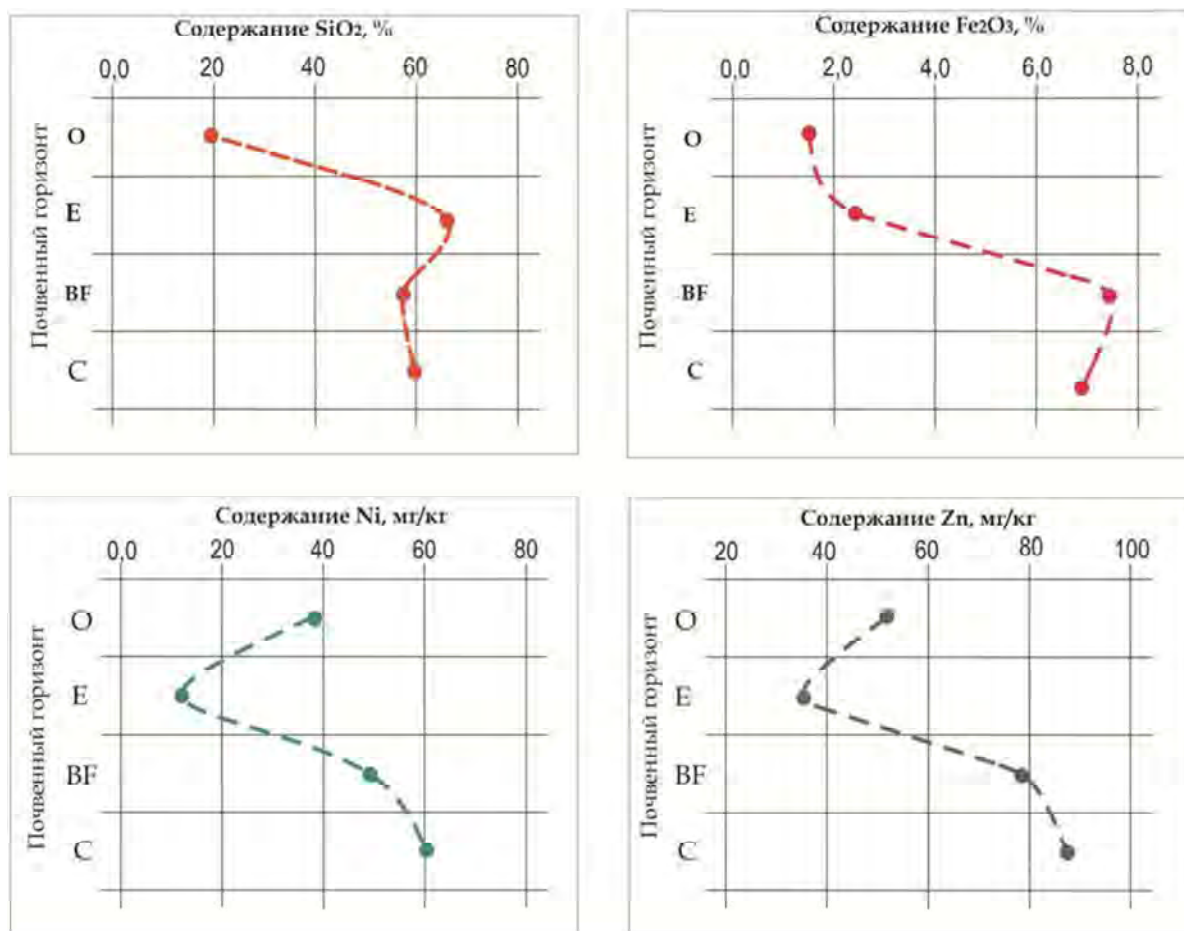


Рисунок 1.1.3 – Распределение породообразующих оксидов и микроэлементов в профиле иллювиально-железистой супесчаной почвы

Рисунок демонстрирует вынос Fe_2O_3 из элювиального горизонта (E) и накопление его в иллювиальном горизонте (BF). Установлено, что элювиальный горизонт обеднен микроэлементами (мг/кг): Co (5), Cu (11), Ni (16), Zn (35), при этом высокое содержание Zn , Cu , Pb и Va приурочено к верхним горизонтам почв, подверженным наиболее интенсивному антропогенному влиянию, и связано с их загрязнением, а присутствие Zn и Pb в обменных формах представляет потенциальную опасность их миграции в сопредельные среды.

Анализ образцов молочая Фишера показал присутствие сравнительно высоких содержаний Mg, P, K, Ca и Zn, относящихся к жизненно важным элементам (таблица 1.1.4). Содержания элементов Na, Al, Si, Cl, Mn и Fe достаточно низкие, по сравнению с концентрациями элементов в корнях других растений. Среди важных микроэлементов в корнях молочая преобладают Zn и Sr. Содержание остальных микроэлементов невысокое, близкое к пределам обнаружения РФА или ниже предельных значений. Полученные результаты позволили выявить уникальность состава данного вида, которая может быть связана с его физиологическими потребностями, выработанными генетически и закрепленными в ходе эволюции.

Таблица 1.1.4 – Элементный состав подземных органов молочая Фишера в сравнении с литературными данными [9-12]

Элемент	Содержание, % мас.	Литературные данные	Элемент	Содержание, мг/кг	Литературные данные
Na	0.008±0.002	0.132-0.254	Ti	8±3	35-489
Mg	0.280±0.008	0.049-0.262	Cr	<3	<3-86
Al	0.010±0.002	0.038-1.094	Ni	2.1±0.8	5-12
Si	0.033±0.006	0.105-3.253	Cu	6±2	10-32
P	0.153±0.007	0.164-0.194	Zn	127±27	10-152
S	0.148±0.004	0.12-0.251	Br	<3	7
Cl	<0.030	0.038-0.349	Rb	7.5±2	10-41
K	0.997±0.012	0.79-1.29	Sr	141±20	30-215
Ca	1.037±0.020	0.31-3.6	Zr	2.1±0.7	< 1-14
Mn	0.0045±0.0009	0.007-0.017	Ba	73±10	37-215
Fe	0.0233±0.0021	0.035-1.020	Pb	<3	<3-11

1.1.2 Рентгенофлуоресцентное определение содержания бора в стеклах боратов лития, используемых в качестве материала детекторов ионизирующих излучений

В Институте геохимии СО РАН в рамках проекта НИР № 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол» проводятся исследования и разработка технологии получения материалов для детектирования ионизирующего излучения. Стекла, соответствующие или близкие к составам тетрабората и трибората лития, легированные редкоземельными металлами, рассматриваются в качестве перспективных материалов для изготовления детекторов гамма-излучения и нейтронов [13]. Технология изготовления стекол на основе боратов лития относительно проста и позволяет создавать детекторы различных форм и размеров. Важным этапом при разработке технологии изготовления является контроль состава синтезированных стекол, в частности контроль содержания бора, изотоп которого ^{10}B имеет достаточно большое сечение захвата тепловых нейтронов.

Определение бора в боратных стеклах выполняют с помощью классических методов «мокрой химии» [14, 15] с титриметрическим или фотометрическим окончанием, методами оптической и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и нейтронно-активационного анализа, краткий обзор которых содержится в работе [16]. Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) не требует разложения проб в кислотах и приготовления растворов и обладает преимуществом сравнительно низких затрат на подготовку проб. Применение метода РФА для определения бора [17-20] существенно затруднено из-за крайне низкого выхода рентгеновской флуоресценции бора (порядка 0.001) и, соответственно, слабого аналитического сигнала, а также из-за высоких значений коэффициентов ослабления излучения В К α -линии (12-17 тысяч см²/г) и, как следствие, влияния качества поверхности, обусловленного поглощением излучения бора в микронном слое вещества. Целью настоящего исследования являлась разработка методики рентгенофлуоресцентного определения бора и оценка погрешности его определения для контроля состава при синтезе стекол тетрабората и трибората лития.

Объекты исследования представляли собой поликристаллические порошки и стекла, приготовленные на основе стехиометрических боратов лития различных производителей - метаборат лития (LiBO₂; Sigma-Aldrich), тетраборат лития (Li₂B₄O₇; Новосибирский «Завод редких металлов» и Fluxana), смесь (67 % мас. Li₂B₄O₇, 33 % мас. LiBO₂, Chemphys и X-illuminas Flux BGV Lab), а также синтезированные образцы поликристаллического трибората лития LiB₃O₅, тестированные рентгенофазовым методом анализа. Образцы были прокалены при температуре 600 °С для удаления гигроскопической и конституционной воды. Отметим, что приготовление прессованных порошковых излучателей приводит к необходимости контролировать или стабилизировать гранулометрический состав порошков из-за зависимости интенсивности В К α -линии от качества поверхности. Измельчение порошка тетрабората лития в стальном контейнере шаровой мельницы в течение 3–6 мин приводит к увеличению интенсивности В К α -линии на 10-20 % отн. и такая величина отклонения больше различия содержания бора в тетраборате и триборате лития. Увеличение интенсивности В К α -линии обусловлено уменьшением размера неровностей поверхности пробы и ослаблением экранирования излучения бора частицами на поверхности при угле отбора излучения 45 ° используемого спектрометра.

Для приготовления стекол в диапазоне составов от метабората до трибората лития использовали способ [21], применяемый при определении состава горных пород в лаборатории ИГХ СО РАН. В качестве горной породы использовали стандартный образец состава гранат-биотитового плагиогнейса (ГБПг-1, сумма стеклообразующих оксидов SiO₂ и Al₂O₃ составляет приблизительно 80 % мас. и сумма оксидов щелочей K₂O и Na₂O –

5.8 % мас.), который уверенно образует стекло с упомянутыми флюсами. Стеклянные диски, диаметром 32 мм готовили отливкой в платиновые изложницы после сплавления в платиновых тиглях в электропечи TheOX (Claisse, Канада) при температуре 1050 °С.

Измерения выполняли на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), с рентгеновской трубкой с родиевым анодом и рентгенооптической схемой Соллера. Спектрометр установлен в ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Измерение спектра в области аналитической $K\alpha$ -линии бора проводили с использованием коллиматора с расходимостью 1° и проточного газонаполненного аргонметанового детектора при напряжении и силе тока трубки 30 кВ и 120 мА. Спектрометр оснащен кристаллом-анализатором XS-C (синтетическая многослойная структура с межплоскостным расстоянием $2d = 120 \text{ \AA}$), который позволяет измерить спектр В $K\alpha$ -линии. На рисунке 1.1.4 приведен спектр в области В $K\alpha$ -линии, измеренный для прессованного порошкового образца тетрабората лития. Как было отмечено в работе [20], в спектре кроме основного пика, соответствующего энергии излучения В $K\alpha$ -линии, присутствуют два сравнительно слабых пика линий-сателлитов. Интенсивность в максимуме основного пика составляет приблизительно 160 имп./с и экспозиция измерения 300 с обеспечивает статистическую погрешность измерения менее 0.5 % отн. Измерения фона проводили справа и слева в области за границами сателлитов приблизительно соответствующим энергиям 0.16 и 0.2 кэВ. Суммарное время измерения на пике линии В $K\alpha$ и позициях измерения фона составляло около 7 мин. Кроме линии В $K\alpha$ измеряли линию кислорода О $K\alpha$ с помощью кристалла-анализатора XS-55 ($2d = 55 \text{ \AA}$) для учета возможного влияния на аналитический сигнал бора в результате наложения 3-го порядка отражения О $K\alpha$ -линии, которое было отмечено в работе [18].

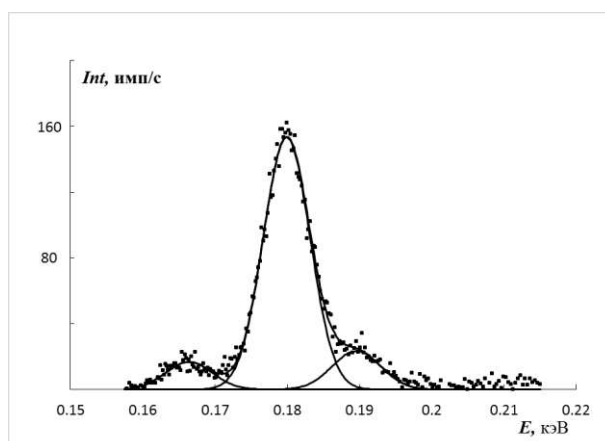


Рисунок 1.1.4 – Рентгеновский спектр в области В $K\alpha$ -линии. Точки на рисунке соответствуют измерениям, сплошные линии – разложение спектра на три гауссиана

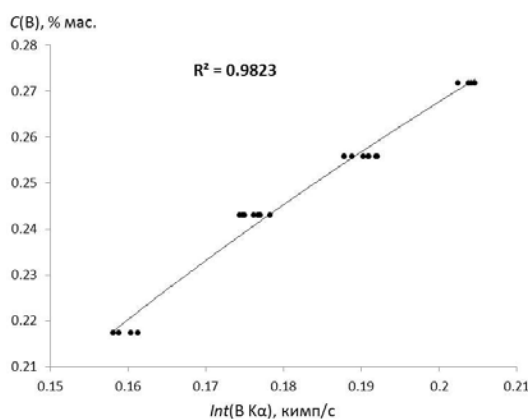


Рисунок 1.1.5 – Зависимость между содержанием бора $C(B)$ и интенсивностью $B K\alpha$ -линии $Int(B K\alpha)$. Точки соответствуют результатам измерения, сплошная линия – аппроксимация полиномом второй степени

На рисунке 1.1.5 приведены результаты измерений и аппроксимация зависимости между содержанием бора $C(B)$ и интенсивностью флуоресценции $B K\alpha$ -линии $Int(B K\alpha)$. В таблице 1.1.5 ниже приведены возможные уравнения градуировочной характеристики, коэффициенты которых значимы по сравнению с их погрешностью при доверительной вероятности 95 % (критерий Стьюдента > 2.06). Приведена также оценка остаточного стандартного отклонения уравнения регрессии (SD) для диапазона содержания бора в боратах лития от 21.73 мас. % (метаборат) до 27.17 мас. % (триборат). Значимое влияние вариации содержания кислорода (третья строка в таблице) может быть обусловлено, как наложением $O K\alpha$ -линии, так и эффектом вторичной флуоресценции бора, возникающей вследствие возбуждения излучением кислорода в пробе.

Таблица 1.1.5 – Уравнения градуировочных характеристик для определения бора

Вид аппроксимации	Уравнение	SD, % мас.
Линейная регрессия	$C(B) = 0.0335 + 1.1730 * Int(B K\alpha)$	0.28
Полином второй степени	$C(B) = -0.2215 - 7.779 * Int(B K\alpha) + 3.9984 * Int^2(B K\alpha)$	0.24
Линейная регрессия с учетом $O K\alpha$ -линии	$C(B) = 0.2901 + 0.8924 * Int(B K\alpha) - 0.014142 * Int(O K\alpha)$	0.20

Оценка погрешности определения бора, приведенная в таблице 1.1.5, сопоставима с оценкой, приведенной в работе [19] (0.3 мас. %), и в два, три раза меньше оценки работы [20] (0.7 мас. %) для диапазонов содержания бора, отличающихся от диапазона в настоящей работе, а также меньше оценки 0.6 мас. %, приведенной в работы [22] для совпадающего диапазона.

Образцы стекол, используемые для построения градуировочных функций (таблица 1.1.5), были также использованы для построения градуировочной функции в способе [22], основанном на измерении интенсивности рассеянного на пробе излучения рентгеновской трубки. Стандартное отклонение определения бора с помощью градуировочной функции, основанной на измерении рассеянного излучения трубки,

составило величину 0.5 мас. % и эта оценка в 2.5 раза больше наименьшей оценки погрешности в таблице.

Таким образом, предлагаемый способ рентгенофлуоресцентного определения бора в стеклах, приготовленных из боратов лития, обеспечивает погрешность определения содержания на уровне 0.2-0.3 мас. % в диапазоне содержания бора, соответствующем содержаниям в стехиометрических боратах лития от 21.7 до 27.2 мас. %, и может быть рекомендован для контроля состава стекол, используемых для изготовления детекторов ионизирующего излучения.

1.2 Рентгеноструктурный анализ. Исследования кристаллохимических особенностей и высокотемпературного поведения минералов группы цеолита методом рентгеновской дифракции

Минералы группы цеолита уже долгое время ярко демонстрируют свой потенциал в промышленном применении. Большинство предыдущих исследований минералов-представителей подгруппы стильбита было направлено на изучение минералогии, кристаллохимии, катионо- и водоадсорбционных свойств этих соединений. Данная подгруппа представлена серией: барьерит – стильбит-Na – стильбит-Ca – стеллерит. Термическое поведение соединений семейства стильбитов активно исследовалось с 30-х годов прошлого века (например, [23-27]), однако до 70-х годов полученные результаты были весьма противоречивыми. Тем не менее, на сегодняшний момент ясно, что барьерит, стильбит и стеллерит, имеющие различный химический состав и симметрию, характеризуются разным термическим поведением.

В рамках общей задачи исследований механизмов теплового расширения и структурной эволюции минералов группы цеолита при высокой температуре, настоящий этап работы посвящен изучению динамики дегидратации стеллерита методом высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции *in situ*, и сравнения результатов с ранее опубликованными данными [28-33].

Образцы стеллерита были отобраны из фрагмента породы Савинского месторождения, относящегося к Кличкинской группе месторождений, Забайкалье, Россия. Месторождение расположено в 500 м севернее села Кличка (бывший Нерчинский горный район). Стеллерит здесь встречается в полостях (до 2×1.5×2 м) в виде пластинчатых друз желтовато-серых и бесцветных полупрозрачных кристаллов с приуроченными к ним пластинчатыми кристаллами кальцита размером до 8-10 см. Также в жилах обнаружены сросшиеся кристаллы пластинчатого стеллерита в виде корок толщиной до 2.5-3 см. Стеллерит (утвержденная формула: $\text{Ca}_4(\text{Si}_{28}\text{Al}_8)\text{O}_{72}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$; пространственная группа *Fmmm*) имеет каркас типа STI (согласно коду, определенному в атласе цеолитов, [34]).

Рентгеноструктурный анализ выбранного монокристалла был проведен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS D8 VENTURE (Bruker AXS, Берлин, Германия) с использованием *MoKa* излучения при комнатной температуре. Рабочие условия: 50 кВ и 1 мА, расстояние от кристалла до детектора 40 мм. Химический состав и заселенности структурных позиций минерала были определены сочетанием методов уточнения кристаллической структуры на монокристалле и электронно-зондового микроанализа.

Данные высокотемпературной порошковой дифракции рентгеновских лучей исследуемого образца были получены на воздухе с помощью порошкового дифрактометра

Bruker D8 ADVANCE (Bruker AXS, Берлин, Германия) с геометрией Брэгга-Брентано (излучение $\text{Cu-K}\alpha$, 40 кВ, 40 Ма), оснащенного нагревательной камерой НТК16. Для изучения температурного поведения образцов порошка стеллерита было разработано несколько экспериментальных методик:

Эксперимент 1. Дифрактограммы были сняты в диапазоне между 6° и 60° 2θ с размером шага $2\theta - 0.02^\circ$ и временем экспозиции 1 с на шаг. Температурный шаг скорости ступенчатого нагрева и охлаждения составлял $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с дискретными ступенями – 50°C до 750°C и временем уравнивания – 1 мин.

Эксперимент 2. Дифрактограммы были сняты в диапазоне между 6° и 45° 2θ с размером шага $2\theta - 0.02^\circ$ и временем экспозиции 1 с на шаг. Температурный шаг скорости ступенчатого нагрева и охлаждения составлял $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с дискретными ступенями – 10°C до 220°C и затем до 30°C и временем уравнивания 1 мин.

Эксперимент 3. Дифрактограммы были сняты в диапазоне между 6° и 45° 2θ с размером шага $2\theta - 0.02^\circ$ и временем экспозиции 1 с на шаг. Сначала температуру повышали от комнатной до 200°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, затем температурный шаг скорости ступенчатого нагрева и охлаждения составлял $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с дискретными ступенями – 10°C до 350°C и затем до 30°C и временем уравнивания 1 мин.

Эксперимент 4. Дифрактограммы были сняты в диапазоне между 6° и 45° 2θ с размером шага $2\theta - 0.02^\circ$ и временем счета 1 с на шаг. Сначала температуру повышали от комнатной до 350°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Затем температурный шаг скорости ступенчатого нагрева и охлаждения составлял $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с дискретными ступенями – 10°C до 700°C и временем уравнивания 1 мин.

Структурная модель стеллерита, полученная методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа, была взята за основу для уточнения параметров элементарной ячейки, выполненного с помощью программного пакета TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Берлин, Германия) [35]. Коэффициенты тензора теплового расширения и ориентация главных осей тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей определялись с помощью программы TEV [36].

Исходные параметры элементарной ячейки изучаемого стеллерита, полученные при уточнении монокристалльных данных, следующие: $a = 13.6133(6) \text{ \AA}$, $b = 18.2386(7) \text{ \AA}$, $c = 17.8529(7) \text{ \AA}$, $V = 4432.65(17) \text{ \AA}^3$ (при комнатной температуре), и близки к значениям, полученным с помощью уточнения порошковых рентгеновских данных при 30°C .

На рисунке 1.2.1 показано изменение объема элементарной ячейки стеллерита в зависимости от температуры. В интервале температур от 100 до 150°C происходит фазовый переход $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ($Fm\bar{3}m \rightarrow Am\bar{3}m$). При $T > 150^\circ\text{C}$ наблюдается дифракционная картина только

фазы В. Обратный переход фазы В в фазу А происходит в эксперименте 2 при температурах ниже 100 °С: при 75 °С эти две фазы сосуществуют, а при 50 °С фазовый переход завершается. Однако в эксперименте 3 в исследованном диапазоне температур охлаждения никаких свидетельств перехода В→А не наблюдалось, и все дифракционные картины (350 – 30 °С) были успешно проиндексированы в пространственной группе *Amma*. Наконец, в эксперименте 4 никаких признаков фазового перехода и появления новых дифракционных пиков на порошковых дифрактограммах при температурах выше 350 °С не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии дальнейшего фазового перехода в новую фазу – сильно деформированный стеллерит D, о котором сообщалось в работе [31].

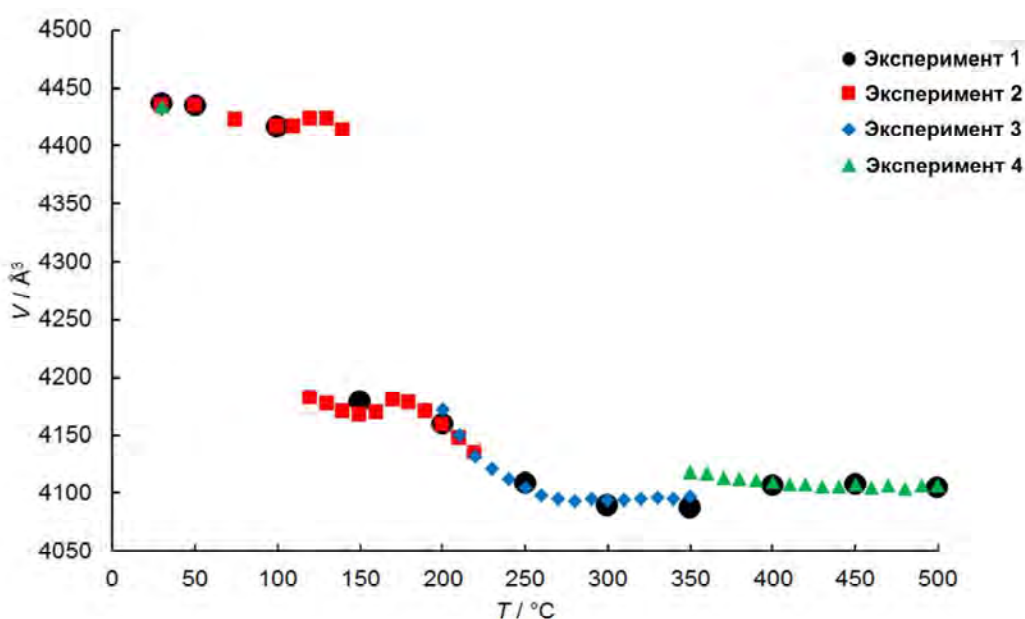


Рисунок 1.2.1 – Объем элементарной ячейки стеллерита в зависимости от температуры. Значения, полученные в ходе эксперимента 1 – черные кружки; эксперимента 2 – красные квадраты; эксперимента 3 – синие ромбы; и эксперимента 4 – зеленые треугольники. Рассчитанные значения стандартных отклонений меньше, чем используемый символ

В результате анализа данных проведенных экспериментов важно отметить, что чем медленнее производился нагрев образца, тем быстрее протекали процессы теплового расширения.

Анализируя общий для всех четырех экспериментов тренд термического поведения кристаллической структуры стеллерита, отмечается, что изотропное сжатие и расширение характерны для направлений, перпендикулярных оси *a*. Алюмосиликатные цепочки, вытянутые вдоль оси *c*, соединяясь с соседними цепочками, образуют большие полости. Эти полости имеют широкие отверстия вдоль оси *a*. Когда молекулы воды покидают эти структурные поры, полости естественным образом сужаются в направлениях,

перпендикулярных каналам (вдоль осей b и c). Дальнейшее тепловое расширение имеет аналогичный характер.

Сравнивая результаты с ранее опубликованными данными, отмечается, что в продолжительных по времени экспериментах, например, в монокристалльном исследовании *in situ*, проведенном в [31], с изменением температуры можно наблюдать медленное увеличение объемов элементарной ячейки и постепенный переход от А-фазы к В-фазе стеллерита. Напротив, в быстрых экспериментах, например, синхротронном исследовании порошковых образцов *in situ*, проведенном в [33], переход А→В смещен в сторону более высоких температур и происходит довольно резко. Также можно сделать вывод, что основное различие в модификации В-фазы стеллерита между результатами, полученными в работах [31] и [33], скорее всего, заключается не в разнице методов (*in situ* и *ex situ*), а в различии процедуры нагревания и дегидратации. В наших дифракционных экспериментах *in situ* на порошках отмечено, что в зависимости от скорости нагрева образца модель температурного поведения меняется, хотя и не существенно. Важнейшим отличием являются показатели температурных барьеров начала и окончания процессов теплового расширения и сжатия в разных направлениях кристаллической структуры исследуемого образца.

1.3 Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализа твердых осадков снегового покрова

Снеговой покров является аккумулярующей средой загрязняющих веществ из приземного слоя атмосферы. Химический состав снегового покрова формируется как за счет поглощения газов, паров и аэрозолей, так и в результате поступления различных компонентов, связанных с техногенным пылевым осадком. В Байкальском регионе сосредоточено большое количество предприятий разного профиля – от топливно-энергетических до химических, поставляющих в окружающую среду широкий спектр химических элементов как в виде выбросов в атмосферу, так и со стоками. Изучение максимально возможного круга элементов в депонирующих природных средах позволяет определить геохимические циклы их распределения и идентифицировать источники загрязнения.

При изучении снегового покрова важными аналитическими задачами являются определение фазового состава минеральных составляющих твердых осадков как природного, так и техногенного генезиса, однородности распределения минеральных фаз на микронном и субмикронном уровне и их количественный анализ. Перспективными методами для решения подобных задач являются локальные методы исследования вещества, рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Отбор проб снегового покрова был произведен в разных функциональных зонах г. Усолье Сибирское: в промышленной зоне, на территории производственной площадки ООО «Усольехимпром» (УХП) и Теплоэлектроцентраль (ТЭЦ-11), и в городской зоне. Фоновый район – территория Южного Байкала, напротив пос. Листвянка.

Для проведения исследований твердых осадков снегового покрова методами СЭМ и РСМА использовали два способа приготовления образцов: 1) при проведении фазового анализа исследуемые объекты закрепляли на медную или латунную подложки с помощью углеродного скотча; 2) для определения химического состава образцы готовили в виде запрессовок в эпоксидной смоле. Полировали послойно с помощью абразивных материалов до достижения удовлетворительной поверхности, требуемой для анализа [37-40].

Для обеспечения электропроводности исследуемых образцов, в том и в другом случае на их поверхность наносили пленку углерода толщиной 20-30 нм методом напыления в вакууме [41] с помощью вакуумной установки Q150R ES, производства Quorum Technologies.

Исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMH (Tescan Brno, s.r.o., Чехия) и рентгеноспектральном электронно-зондовом

микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (Jeol Ltd, Япония). Условия анализа выбраны с учетом свойств изучаемого материала. Рекомендации авторов работ [42-46] были использованы при выборе оптимальных условий анализа. В режиме сканирующего электронного микроскопа во вторичных (SE) и в обратно рассеянных электронах (BSE) изучены поверхность, форма частиц, их структура и распределение по размерам, а также фазовое распределение материала по основной матрице образцов, Идентификация элементного состава минеральных фаз, в виде частиц, была проведена с помощью системы микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с беззотным энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия) при ускоряющем напряжении 20 кВ, интенсивности пучка 18.50, поглощенном токе 4.0 нА, диаметре пучка 86 нм. Спектры обработаны с помощью программного обеспечения аналитического комплекса Aztec. Точный количественный анализ химического состава минеральной составляющей твердых осадков снегового покрова был выполнен на микроанализаторе с помощью волновых дисперсионных спектрометров при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 15-20 нА, экспозиции съемки 5-10 с. Диаметр зонда варьировали от 1-10 микрон, учитывая малый размер частиц. Размер частиц оценивали в режиме растрового электронного микроскопа с погрешностью < 10 % относительных.

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

Метрологические характеристики методики оценены на образцах сравнения, минералов известного состава, аттестованных как стандартные образцы предприятий в Объединенном институте геологии, геофизики и минералогии СО РАН (Новосибирск, Россия), международных сертифицированных стандартных стеклах BCR-2G, VIR-1G, изготовленных геологической службой США в Денверском Федеральном центре [47]; K-412, приготовленном и аттестованном Национальным Институтом стандартов и технологий США [48].

Сопоставление результатов определения содержания с аттестованными значениями и относительных стандартных отклонений, характеризующих воспроизводимость измерений, с допустимыми значениями среднеквадратических отклонений для всех определяемых элементов показало, что предложенная методика РСМА по воспроизводимости и правильности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко 2-й категории качества количественных определений [49-51] и 2-ой категории анализов,

принятой в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) [52].

Результаты исследования методами СЭМ и РСМА показали, что твердый осадок снегового покрова представляет собой смесь частиц и их конгломератов различной формы, цвета и размеров. Наибольшее количество частиц мелкодисперсной фракции (от 1 до 10 мкм) обнаружено в образце пробы, отобранной вблизи промышленной зоны города, причем их доля по объему составляет 30 % пробы. Количество частиц мелкодисперсной фракции гораздо меньше на территории города, но они тоже присутствуют. На территории фонового участка частиц с размером менее 10 мкм практически не обнаружено, преобладают частицы размером от 10 до 50 мкм (их объёмная доля 70 %). Это говорит о том, что в таком образце очень много частиц природного происхождения. Источниками таких частиц являются обнажённые почвы, скальные образования.

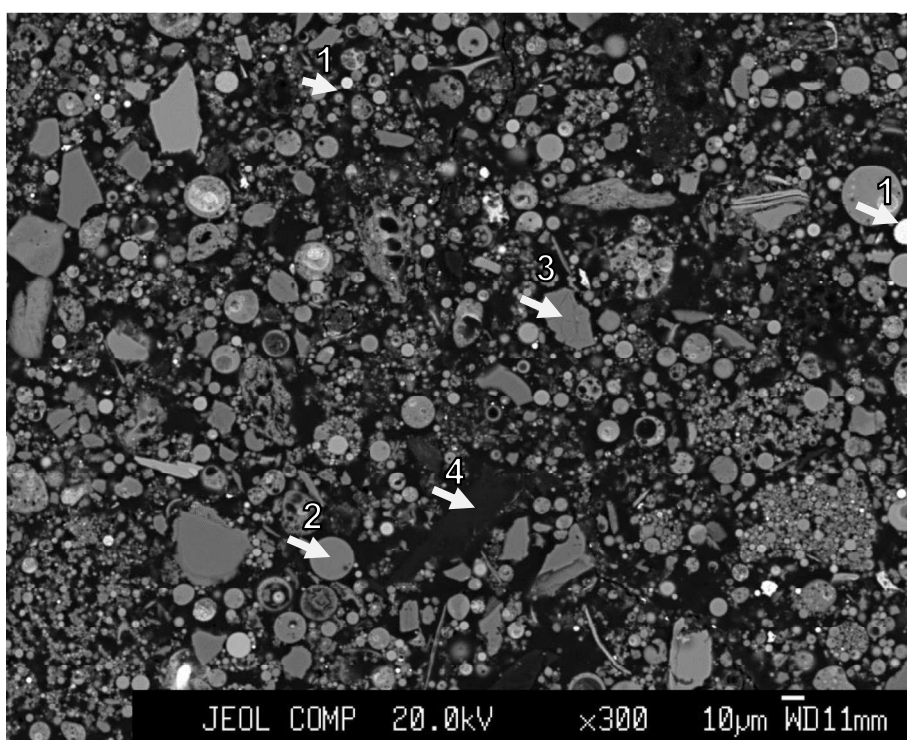


Рисунок 1.3.1 – Вид твердого осадка снегового покрова, отобранного в промышленной зоне г. Усолье-Сибирское. Изображение в обратно рассеянных электронах. Увеличение 300х. 1 – металлические сферулы ($3\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с примесями Fe, Ti), гематит (Fe_2O_3); 2 – алюмосиликатные микросферулы, муллит $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; 3 – кальцит и доломит (CaCO_3 , $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$); 4 – сажистая фаза, уголь (C)

В исследуемых образцах снегового покрова, отобранных на территории г. Усолье-Сибирское и пос. Листвянка, были идентифицированы следующие типы техногенных частиц: Металлические сферулы (рисунок 1.3.1). Это частицы круглой формы с металлическим блеском белого и светло-серого цвета. Состав их преимущественно железистый, диаметр составляет от 0.5 до 10 мкм.

На территории промышленной зоны и ТЭЦ г. Усолье-Сибирское была обнаружена большая часть подобных частиц, являющихся составляющими компонентами золы уноса тепловых электростанций, которые работают на угле, и выбросов, в виде спеков, предприятий металлообработки. Как правило, сферулы образуются в высокотемпературных процессах. Сферические частицы темно-серого цвета – муллит (рисунок 1.3.1). Диаметр частиц изменяется от 5 до 15 мкм. Их основа Si и Al с небольшим содержанием Fe, Ti, Ca и других элементов. Муллит является важным компонентом искусственных техногенных продуктов. Образуется при нагревании каолинита, глинозема, кокса до 950 °С. Источником поступления сферических частиц муллита на территории г. Усолье-Сибирское, вероятнее всего, являются выбросы ТЭЦ-11. Частицы сажи и угля – это частицы черного цвета, плоской формы (рисунок 1.3.1). Состав частиц углеродный. Размер частиц изменяется от 3 до 40 мкм. Присутствие таких частиц в пробе является характерным признаком наличия вблизи ТЭЦ.

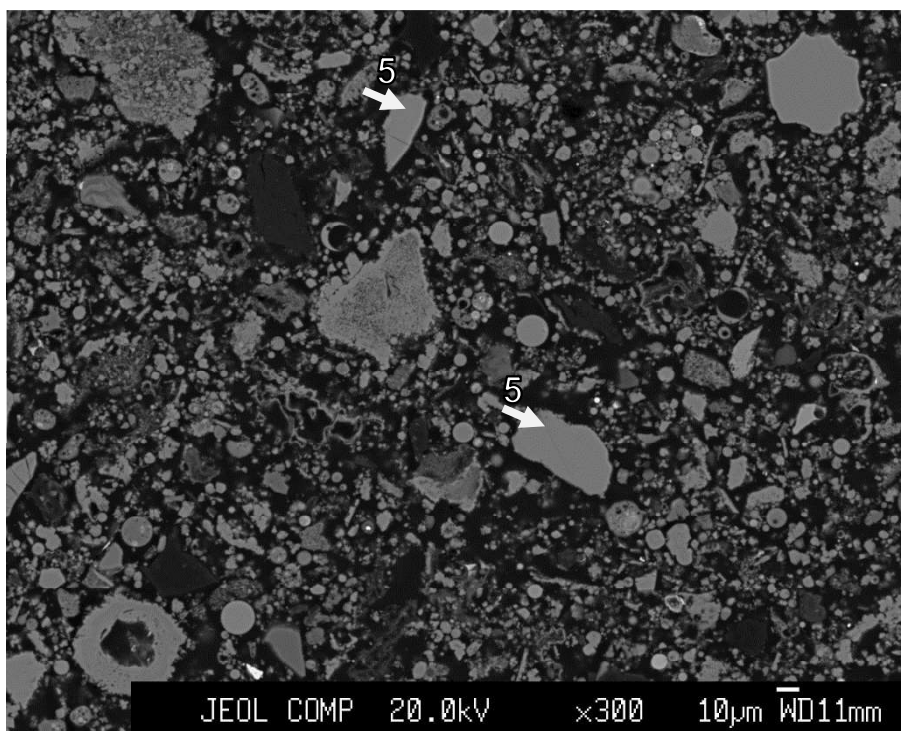


Рисунок 1.3.2 – Вид твердого осадка снегового покрова, отобранного в городской зоне г. Усолье-Сибирское. Изображение в обратно рассеянных электронах. Увеличение 300х. 5 – кварц (SiO_2)

Частицы природного происхождения: Кварц – серые, светло-серые частицы, размером от 2 до 25 мкм (рисунки 1.3.2 и 1.3.3), присутствуют в большом количестве в пробах, отобранных в фоновых районах. Кварц (SiO_2) входит в состав силикатов. Крупные зерна кварца, как правило, имеют матовую поверхность, неокатанные, что свидетельствует об их эоловой обработке, т. е. материал, принесенный ветровым потоком. Мусковит – среднего размера частицы ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]_2$), калиевая слюда (рисунок 1.3.2). Они отличаются своей слоистой структурой, которая больше похожа на чешуйки либо на

листовую пластину разной формы и размера. Кальциты и доломиты (CaCO_3 , $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$) – частицы серого цвета, ограненной формы, размерами до 20 мкм. (рисунок 1.3.1). Необходимо отметить, что в образце, взятом на промплощадке г. Усолье-Сибирское, выделяется достаточно много кальцита. Кальцит и доломит содержатся в карбонатных породах, которые слагают данную местность. Также на территории города находятся карьеры со щебнем.

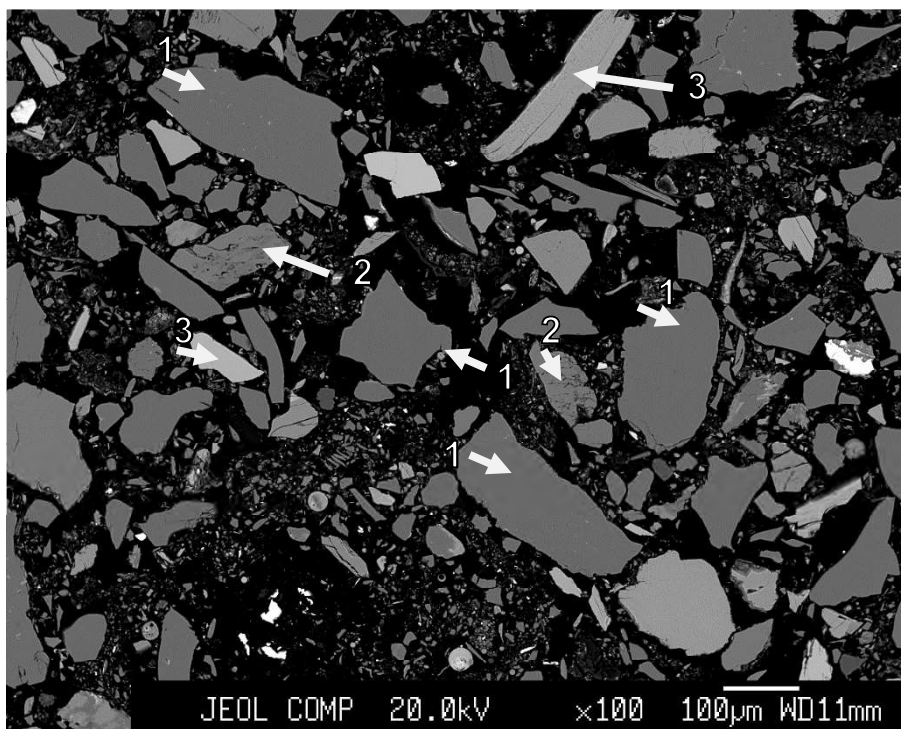


Рисунок 1.3.3 – Вид твердого осадка снегового покрова, отобранного на территории фонового участка (пос. Листвянка, оз. Байкал). Изображение в обратно рассеянных электронах. Увеличение 100х. 1 – кварц (SiO_2); 2 – мусковит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{H}_2\text{O}$); 3 – биотит ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH}, \text{F}]_2$)

Таким образом, методами СЭМ и РСМА проведено комплексное изучение твердого осадка снегового покрова различных функциональных зон г. Усолье-Сибирское для определения источников поступления и миграционных путей химических элементов техногенного происхождения. Основными источниками загрязнения территории г. Усолье Сибирское являются предприятия УХП и ТЭЦ.

Проведенный фазовый минеральный и химический анализ твердого осадка снегового покрова на промышленной территории г. Усолье-Сибирское позволил установить четкие признаки техногенной нагрузки. Основная доля техногенного материала представлена в виде муллита, сажистых частиц и гематита. Природная составляющая твердого осадка снегового покрова исследуемой территории представлена в основном частицами кварца, полевым шпатом, мусковитом, биотитом. Полученные результаты исследования минерально-вещественного состава твердого осадка снегового покрова различных зон г. Усолье-Сибирское будут использованы для прогнозирования

техногенного воздействия на окружающую среду, совершенствования методов экологического мониторинга, решения задач численного моделирования процессов переноса твердого осадка на локальном и региональном уровнях, а также для изучения оценки риска здоровью населения.

БЛОК 2 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГАФНИЯ В Породах Байкальской рифтовой зоны

Изотопный состав Hf является важным изотопно-геохимическим индикатором, позволяющим исследовать природу мантийных источников основных пород, а также моделировать процессы рециклинга вещества в системе мантия-кора [53]. Однако низкая эффективность ионизации гафния с помощью обычной масс-спектрометрии с термической ионизацией не позволяла без дополнительных процедур, например, комбинирования катионообменной и анионообменной хроматографии, определять изотопы гафния.

В связи с этим в ИГХ СО РАН была решена задача определения изотопного состава этого элемента. Химическое выделение гафния проводилось по методике [54], которая состоит четырёх этапов:

- (1) растворение образца в смеси концентрированных HF–HNO₃–HClO₄;
- (2) разделение Lu и Hf от Rb, Sr, лёгких редкоземельных элементов и других элементов матрицы методом экстракционной хроматографии без HF;
- (3) разделение Rb, Sr и лёгких редкоземельных элементов от других элементов матрицы с использованием катионообменной смолы;
- (4) отделение Sm и Nd от других лёгких редкоземельных элементов методом экстракционной хроматографии.

Непосредственно изотопный состав гафния определён на чашках Фарадея мультиколлекторного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой MC-ICP-MS Neptune-Plus (Thermo Fisher Scientific, Германия) в статическом режиме. Анализ состоял из измерения 10 блоков по 10 циклов в блоке. Нормирование изотопного отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ проводилось по отношению $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$. Коррекция на изобарные массы Yb и Lu проводилась по отношениям $^{172}\text{Yb}/^{174}\text{Hf} = 0.685831$, $^{172}\text{Yb}/^{176}\text{Hf} = 1.710815$ и $^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Hf} = 37.6610$. Правильность определения изотопного состава гафния оценивалась по многократным измерениям международных породных стандартов: AGV-2 = 0.282982 ± 4 (N=11); BCR-2 = 0.282875 ± 4 (N=12) и JMC-475 = 0.282165 ± 6 (N=30).

Практическая значимость. Освоение упрощённой аналитической процедуры для получения максимального количества радиогенной изотопной информации из одной и той же аликвоты порошка породы позволяет быстрее (растворение образцов и химическая очистка выполняются в течение трёх рабочих дней) и надёжнее делать заключения о фундаментальных процессах на Земле, в частности в области изотопной геохимии и геохронологии.

БЛОК 3 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

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

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

Согласно запланированным на 2022 г. и выполненным в полном объеме работам были решены следующие задачи:

- теоретически обоснованы принципы составления рациональных схем химического анализа геологических проб (почвы и растения) для экомониторинга [55], составлена и апробирована рациональная схема анализа образцов сопряженных сред "почва – растение" для выявления геохимических особенностей почвенного покрова г. Улан-Батор [55, 56]; установлены элементные профили "почва – корни – стебли – листья – цветы" для растений вида *Thymus L.*, дикорастущих в разных почвенно-климатических условиях [57];
- выполнена оптимизация химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью системы микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW [58, 59];
- проведен анализ литературных и экспериментальных данных для разработки методики группового АЭС-ИСП определения подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах;
- оценены возможности разработки прямой методики атомно-эмиссионного определения 30 макро- и микроэлементов в геологических образцах (твёрдый остаток снега, почвы, горные породы, рыхлые и донные отложения) по способу испарения вещества из канала графитового электрода.

3.1 Рациональные схемы химического анализа почв и растений

3.1.1 Принципы составления рациональных схем химического анализа почв и растений

Использование рациональных схем комплексирования методик количественного химического анализа почв и растений способно обеспечить исследования по оценке состояния окружающей среды необходимым объемом аналитических данных при минимальных финансовых затратах. Для стандартизации и сравнения аналитических процессов Г. Кайзер [60, 61] предложил использовать понятия количественных пределов (обнаружения, определения, точности и т.д.) и информативности аналитических методов (P_{inf})

$$P_{inf} = \sum_{i,j} \log_2 \left(\frac{(C_{верх} - C_{нижн}) \sqrt{n}}{2t\sigma_u} \right) \quad (1)$$

где $C_{верх}$ и $C_{нижн}$ – верхняя и нижняя границы определяемых содержаний u -го элемента при некотором постоянном среднем значении абсолютного среднеквадратичного отклонения ($\sigma_u = \text{const}$, %); t – критерий Стьюдента; n – число параллельных определений. Этот объективный критерий с учетом стоимости элементо-определения использован для выбора конкретного метода (методики) из множества существующих вариантов и его включения в рациональную схему анализа в целях обеспечения необходимым объёмом данных процедур геостатистического моделирования для визуализации распределения макро- и микроэлементов и выявления их источников поступления.

3.1.2 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 *Thymus L.*, дикорастущих в разных почвенно-климатических условиях

3.1.2.1 Рациональная схема анализа образцов сопряженных сред "почва – растение"

Для составления с помощью показателя информативности аналитических методов и апробации полученной рациональной схемы анализа урбанизированных почв и установления списка необходимых элементов для выявления их геохимических особенностей были отобраны 325 проб (2010-2012 гг.) в районах городской и юрточной застройки, промышленной и природоохранной зон г. Улан-Батор (Монголия). В пробах почв определяли валовые содержания 33 элементов – Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Mn, Ba, Sr, Na, K, Li, Rb, B, P, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, Sb, As, Ge, Tl, F, S) Для анализа использовали следующие методы (методики): рентгенофлуоресцентная спектрометрия –

РФС [64] – 12 элементов; пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия – ПАЭС [63] – 4 элемента; дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия по способам испарения порошковых проб из канала электрода и вдувания-просыпки – АЭС-ДР (1) и АЭС-ДР (2) [62] – соответственно 15 и 21 элемент; атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенным и электротермическим способами атомизации – ААС [65] – 16 элементов. Определение содержания подвижных форм 26 элементов выполнено по методикам АЭС-ИСП (26 элементов), ПАЭС (4 элементов) и ААС (14 элементов). Пробоподготовку для определения валовых содержаний методами ПАЭС и ААС проводили в открытых системах и в автоклавах различными реакционными смесями (HNO_3 , HF , HCl , HClO_4). Для выделения подвижных форм элементов из проб почв использовали экстракцию аммонийно-ацетатным буфером (рН 4.8). Содержания элементов в экстрактах измеряли методами АЭС-ИСП, ПАЭС и ААС. Содержания химических элементов в проанализированных пробах почв и аммонийно-ацетатных вытяжках варьировали в широких пределах при повторяемости, удовлетворяющей требованиям к точности результатов ОСТ-41-08-212-2004 [50]. Контроль правильности результатов анализа выполнен с использованием российских и международных стандартных образцов состава почв. Пределы определения элементов разными методами имеют границы определяемых содержаний ниже уровня регионального фона и предельно допустимых концентраций (ПДК). Для сравнения результатов, полученных разными методами (методиками) анализа, использовали корреляционный анализ. При межметодном сравнении для разных элементов коэффициенты корреляции результатов составили 0.85-0.99, подтвердив надёжность полученной аналитической информации и возможность. Для фоновых и загрязнённых почв разными методами получены близкие значения содержаний и их погрешностей. Корреляционные связи между валовыми содержаниями элементов и их подвижными формами в разных классах почв индивидуальны. Например, валовые содержания марганца в разных типах городских почв не превышают региональный фон. Однако высокие содержания подвижной формы марганца в почвах промышленной и юрточной зон нередко оказываются выше регионального фона в 1.2-2.5 раза.

Аналитические данные о валовых содержаниях элементов были сгруппированы в две схемы: РФС – ААС и РФС – АЭС ДР – ААС, для которых расчетные значения информативности (P_{inf}) равны 306 и 462 бит; для подвижных форм – АЭС-ИСП – ПАЭС и ААС – ПАЭС (P_{inf} равно 356 и 200 бит). Схема, включающая методы РФС – ААС, уступает по информативности схеме РФС – АЭС ДР. Таким образом, многоэлементные методы анализа, включаемые в схему, оказываются более информативными, а схема на основе РФС – АЭС ДР методов в сочетании с данными определения подвижных форм элементов

методом АЭС-ИСП признана рациональной. В связи с морфологическими особенностями почв г. Улан-Батор [66] была показана необходимость обязательного определения не только микроэлементов, но и макроэлементного состава почв. Также потребовалось дополнение предложенной рациональной схемы методиками определения водородного показателя (рН) и органического углерода (*Сорг*). Так, для определения *Сорг* эффективно использовать инструментальный метод инфракрасной спектроскопии – ИКС (таблица 3.1.2.1).

Таблица 3.1.2.1 – Рациональная схема комбинирования аналитических методов для определения биофильных и токсичных элементов в почвах и растениях, а также подвижных форм нахождения элементов в почвах

Объект	Агрегатное состояние пробы	Методы	Содержание элемента		
			Валовое	В подвижной форме	
Почва	Порошок	РФС, ИКС	S	–	
		АЭС ДР	испарение (1)		Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Mn, Ba, Sr
			вдувание-просыпка (2)		B, P, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, Sb, As, F, Li, W
		Потенциометрия	рН		
		Метод Тюрина	<i>Сорг</i>		
Растения		РФС, ИКС	S, Cl и Br		
		АЭС ДР испарение (1)	Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, Ti, V, Zn и Zr		
		ПАЭС	Na, K, Li, Rb		
Почва	Раствор	АЭС-ИСП	–	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Mn, P, Na, K, Li, Rb, Ba, Sr, B, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, S, Se, Sb, As, Hg	
Растения				Si, Al, Mg, Ca, Na, K, Fe, Ti, Mn, Ba, Rb, Sr, Se, Hg, S, B, P, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, Sb, As, Li	

3.1.2.2 Применение рациональной схемы анализа образцов сопряженных сред "почва – растение" для выявления геохимических особенностей почвенного покрова г. Улан-Батор

Объектами изучения явились более 700 образцов почв, отобранных на территории г. Улан-Батор с разной степенью антропогенной нагрузки в течение летних сезонов 2010, 2011, 2017 и 2019 гг. Опробование проводили по нерегулярной сети с глубины 0-10 см методом «конверта». Смешанные почвенные пробы готовили в Институте Физики и технологии Академии наук Монголии (ИФиТ АНМ). Аналитические исследования образцов выполнены согласно рациональной схеме (таблица 3.1.2.1). Содержания 33 макро- и микроэлементов в почвенном покрове г. Улан-Батор (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, P, S, Ti, F, Ba, Sr, Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, Mo, Cu, Pb, Zn, Ge, As, Sn, Sb, Ag, Tl, Bi и Cd) значительно

варьируются, а их распределения на всей территории города не являются нормальными, что типично для поверхностных городских почв с мощностью слоя до 50 см. В почвенном покрове города наблюдается повышенное содержание Sb, Sn, В, Sr, Bi и Мо относительно региональной распространённости этих элементов в 1.30-2.62.

С помощью кластерного и факторного анализа также выявлены группы микроэлементов, отвечающих за литогенное (Mn, Li, Ba, Sr, В и Ge), педогенное (Ni, Co, V, As, F и Ag) и антропогенное (Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, Мо, Cr, Tl, Cd и Bi) происхождение в изучаемых объектах. Одновременное присутствие некоторых элементов в разных факторах указывает на различную природу источников и форм поступления этих элементов. Основной причиной обогащения почв г. Улан-Батор потенциально токсичными элементами являются пыле-аэрозоли от сжигания углей в ТЭК (В, Bi, Ca, Мо, S и Sr) и выбросов автотранспорта (Cu, Pb, Sn и Zn). Методом ординарного кригинга визуализировано пространственное распределение элементов в почвенном покрове г. Улан-Батор, в каждом районе выделены источники потенциально опасных элементов [55, 56].

Для комплексной оценки степени загрязнения почвы использовано пять видов индексов загрязнения: Igeo – индекс геоаккумуляции, EF – фактор обогащения, IPI – интегральный индекс загрязнения на основе индекса единичного загрязнения (PI), Zct – интегральный показатель суммарного загрязнения с учётом токсичности элементов.

Поверхностная почва города находится в относительно благоприятной экологической ситуации, так как, данные Zct и IPI индексов указывают на неопасное и умеренно опасное заражение почв токсичными и потенциально токсичными элементами. Для каждого индекса выявлен процент проб с повышенным содержанием некоторых химических элементов, изменяющийся по годам: по данным Zc – 17, 24, 25 и 32 %, согласно годам наблюдений; по данным IPI – 6.39 % (в 2010 и 2011 гг.); 9 % (в 2017 г.) и 8 % (в 2019 г.). По данным индекса PI, главными загрязняющими химическими элементами почву г. Улан-Батор за весь период исследования являются:

2010: Pb_{2.28}>Ag_{2.13}>Cu_{1.78}>Zn_{1.71}>Sn_{1.64}>Ge_{1.62}>F_{1.40}>Sr_{1.36}

2011: Pb_{2.55}>Ag_{2.38}>Zn_{2.00}>Cu_{1.65}>Sn_{1.62}>Ge_{1.62}>Sr_{1.51}>Bi_{1.40}

2017: Ag_{1.94}>Pb_{1.90}>Sn_{1.69}>Sb_{1.67}>Sr_{1.66}>Cu_{1.54}>Zn_{1.43}>W_{1.42}>Mo_{1.32}

2019: Pb_{2.63}>Ag_{2.25}>Sb_{2.14}>Zn_{2.00}>Cu_{1.78}>Ge_{1.62}>Cr_{1.55}>Sn_{1.52}>Ba_{1.32}>Sr_{1.32}>F_{1.31}>Tl_{1.31}>As_{1.30}

Высокие значения уровня загрязнения токсичными и потенциально токсичными элементами характерны для всех районов города, где расположены теплоэлектростанции и плотная юрточная застройка, косвенно указывая на источник обогащения этими элементами – пыле-аэрозоли от сжигания угля. Центральная часть города из-за преобладающих направлений ветра (западное, северо-западное, юго-западное и северное)

также оказывается под угрозой заражения продуктами горения угля со стороны районов юрточной застройки (северная часть города) и ТЭС-3 (западная часть города).

Аналитические данные, полученные с использованием предложенной рациональной схемы, обеспечили необходимый объём информации для визуализации методами геостатистического моделирования пространственного распределения валовых содержаний элементов и их подвижных форм на территории г. Улан-Батор (Монголия) [55, 56].

3.1.2.3 Установление элементных профилей дикорастущих растений вида *Thymus L.*

Для одновременного определения элементного состава почв, растений и их вегетативных частей использовали методику дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии АЭС-ДР [67], включенную в рациональную схему анализа (таблица 3.1.2.1). Важным преимуществом методики является одновременное определение в растениях 24 эссенциальных и токсичных микроэлементов (Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, Ti, V, Zn и Zr) без применения процедур их предварительного концентрирования, таких как озоление или кислотное разложение проб с последующей отгонкой макроэлементов. Впервые для двух дикорастущих видов чабреца *Thymus L.* установлены профили накопления 24 элементов в последовательностях "почва – корни – стебли – листья – цветы", показана необходимость кремния в их жизненном цикле, а также незначимое влияние ландшафтно-климатических условий произрастания на их генетическую устойчивость [57].

Образцы двух дикорастущих видов *Thymus L.* были отобраны во время интенсивного цветения: 1 – *Thymus serpyllum L.*, степная местность, 54 км от г. Улан-Батор, Монголия (Mongolia, Ulaanbaatar, Nalaikh, Tsonjin Boldog) и 2 – *Thymus baikalensis Serg. L.*, побережье озера Байкал вблизи пос. Сахюрта примерно 250 км от г. Иркутск (Россия, Иркутская обл.). Также в местах сбора растений были взяты пробы почв по способу "конверт": пять точек – по краям и в середине площадки на глубину 10-15 см. Растения были тщательно отмыты дистиллированной водой от частиц почвы и разделены на корень, стебель, листья и цветы. Пробы растений и почвы были высушены на воздухе при комнатной температуре и измельчены до размера частиц -0.08 мм. Для градуировки методики использовали многоэлементные сертифицированные стандартные образцы (ССО) состава растительных материалов производства России и Китая. Относительное стандартное отклонение составило в среднем 10-15% при вариациях от 1 до 35% в зависимости от содержания разных элементов. Результаты анализа зашифрованных ССО с данными, полученными методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, согласуются между собой.

В таблице 3.1.2.2 приведены результаты анализа образцов почвы, вегетативных частей чабреца и литературные данные о типичных концентрационных диапазонах элементов в сухом веществе разных растений.

Таблица 3.1.2.2 – Содержание элементов (мг/кг) в почвах и сухом веществе органов растений вида *Thymus L.*

Аналит	Почва	Корень	Стебель	Листья	Цветы	Место отбора *	Диапазоны содержаний элементов в сухом веществе растений разных видов [68, 69]
Al	85850	21550	5540	6700	6280	1	<100–10000
	56950	1710	1900	2140	9500	2	
B	25.1	18.0	20.0	27.1	22.5**	1	2–800
	9.5	15.1	13.6	17.6	18.0	2	
Ba	411	271	236	220	126	1	1–160
	93	73	112	117	113	2	
Be	2.85	0.57	0.26	0.20	0.25	1	< 0.001–7
	0.61	0.03	0.06	0.07	0.10	2	
Ca	8495	7720	7245	8715	8820	1	3000–100000
	44250	6035	7795	10450	20850	2	
Co	4.2	2.2	1.3	1.0	0.9	1	0.05–10
	28.7	1.7	2.4	1.6	4.2	2	
Cr	36.4	10.5	4.6	3.3	2.3	1	1–1100
	153	9.6	10	10	54	2	
Cu	23	16	20	13	29	1	1–500
	60	29	24	32	39	2	
Fe	12950	7095	2565	2520	1945	1	300–100000
	49500	1475	2000	1975	6795	2	
Ga	13.0	4.2	2.3	1.3	1.6	1	0.02–16
	11.8	0.7	1.2	0.9	2.4	2	
K	38400	8050	16100	5040	16100	1	5000-80000
	32500	8480	26700	19200	13900	2	
Li	9.2	2.9	2.6	2.0	4.0	1	0.02–1000
	11.7	2.0	2.0	2.0	9.0	2	
Mg	2450	2010	1380	2150	2100	1	200–60000
	34800	2500	3200	5025	12700	2	
Mn	262	284	155	132	122	1	15–330
	1043	70	96	114	240	2	
Na	29400	5050	4365	2140	3930	1	200–100000
	8545	386	1730	1315	3290	2	
Ni	17.8	14.7	10.1	10.8	7.8	1	0.05–50
	62.6	15.2	9.3	9.4	30.2	2	
P	278	651	995	1165	1600	1	100–70000
	360	820	995	1155	1760	2	
Pb	21.0	6.1	3.2	1.3	1.9	1	0.01–2500
	25.4	0.5	1.2	0.6	1.1	2	
Si	316500	80000	29100	29100	37000	1	1000–100000
	258000	7865	12950	10900	37000	2	
Sr	103	110	89	86	64	1	1.5–600
	149	49	45	57	52	2	
Ti	1640	1007	498	451	400	1	0.15–80
	2640	98	120	133	396	2	
V	23	16	20	13	29	1	0.2–1000
	60	29	24	32	39	2	
Zn	71	61	52	45	61	1	5–250
	52	49	50	48	51	2	
Zr	455	62	27	23	50	1	0.005–2.6
	30.4	1.0	5.5	2.5	4	2	

Примечание. Место отбора*: 1 – Монголия, г. Улан-Батор; 2 – Россия, Иркутск.

**В столбце «Цветы» жирным шрифтом отмечены содержания элементов (Si, K, P, Ti, Zn, Cu, V и B), которые близки или отличаются менее, чем на 30% для разных видов чабреца.

На избирательность поступления в корневую систему отдельных элементов указывает отношение содержаний в корнях и почве. Эта величина связана не только с видовыми физиологическими особенностями растения, но также зависит от валового содержания химического элемента в почве. Почвы на участках сбора двух видов чабреца отличаются по содержанию макроэлементов Fe, Ca, Mg, Na, Mn и Ti в 3.5, 4.9, 18, 2.5, 4.2 и 1.7 раза соответственно. В почве Монголии при сравнении с байкальской содержание микроэлементов (P, Co, Ga, Li, Pb, Sr и Zn) варьирует незначительно (менее, чем на 30 %), тогда как для B, Cu, Cr, Ni, Co, Ba, Be, V и Zr отличается от 2,5 до 16 раз. Однако эти особенности состава почв практически не повлияли на усвоение данным видом растений эссенциальных элементов P, B, Zn, Cu, Ca и Mg. В растениях с разных территорий наблюдается безбарьерный перенос P, B, Cu и Zn. В более сухом климате Монголии такой тип переноса установлен как для эссенциальных элементов Ca, Co, Mg, Mn и V, так и для условно токсичных – Ni и Sr, содержания которых в почве весьма низкие. Во влажном климате вблизи оз. Байкал корневой барьер ограничивает перенос Mg, Mn, Ni, V и Sr из почвы в растение. В почве Монголии содержание Ca, Mg, Fe, Mn, Co, Cr, Ni, и Ti меньше, чем в байкальской почве. Несмотря на это, профиль распределения этих элементов в органах растения изменяется незначительно. Содержания Si, Al, Be, Ga, Li, Na, Pb и Zr оказались высокими в почве Монголии, но их перенос ограничен фильтром корневого барьера, и они практически не накапливаются растением. Накопление микроэлементов в цветках двух видов *Thymus L.* отличается следующим образом:

Thymus serpyllum L.

Si > K > Al > Ca > Na > Mg = Fe > P > Ti > Mn = Ba > Sr = Zn > Zr > Cu = V > B > Ni > Li > Cr > Pb > Ga > Co > Be;

Thymus baikalensis Serg. L.

Si > Ca > K > Mg > Al > Fe > Na > P > Ti > Mn > Ba > Sr = Zn = Cr > Cu = V > Ni > B > Li > Zr = Co > Ga > Pb > Be.

Даже при небольших содержаниях токсичных элементов в почвах их количество резко снижается на корневом барьере при незначительном накоплении в цветах. Поступление биофильных K, Ca, Mg, Fe, Mn и Na из почвы в растения частично ограничено, но достигает максимальных содержаний в цветках. Примерно постоянные концентрации в последовательности "корни – стебли – листья – цветы" наблюдаются для биофильных B, Cu, V и Zn. Концентрации Si и Ti в последовательности "корни – стебли – листья – цветы" существенно отличаются, хотя в цветах их концентрации оказываются практически одинаковыми: Si – 3.70 мас. % и Ti – 400 мг/кг. Вероятно, это максимальные концентрации

Si и Ti, которые растения вида *Thymus L.* могут накопить и использовать как необходимые для жизненного цикла. Содержание большинства элементов в цветах байкальского чабреца оказалось меньше, чем в почве, но больше чем в корнях. Высокая влажность вблизи оз. Байкал по сравнению с сухим степным климатом Монголии способствует переносу элементов из почвы в растение. Накопление элемента Si в надземных органах *Thymus L.* указывает на то, что кремний необходим для нормального жизненного цикла растения, выработанного в ходе эволюции.

Практическое значение. Предложенная рациональная схема анализа образцов сопряженных сред "почва – растение" позволяет получить информацию о 66 и 35 показателях соответственно в почвах и растениях и рекомендовать к аттестации группы элементов (показателей) в веществе почв – кандидатов в разрабатываемые стандартные образцы. Аналитические данные, получаемые с использованием предложенной рациональной схемы, обеспечивают геохимиков необходимым объемом информации для визуализации методами геостатистического моделирования пространственного распределения валовых содержаний элементов и их подвижных форм на изучаемых территориях при минимальных финансовых затратах. Применение рациональной схемы при изучении биоты растительного происхождения помогает выявить генетические особенности растений одновременно с характеристикой почвенных условий их произрастания.

3.2 Оптимизация химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью системы микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW

Элементный состав растений, произрастающих в диких или контролируемых условиях, является отражением состояния окружающей их среды. В связи с этим анализ растительных материалов необходим при экологическом мониторинге, аналитическом контроле продуктов питания и лекарственного сырья. Наиболее часто используемыми для этого аналитическими методами являются АЭС-ИСП и МС-ИСП благодаря их многоэлементности и производительности.

Подготовка растворов для анализа в соответствии с сертифицированной методикой [71], когда после кислотного разложения растворы проб упаривают с небольшой добавкой фтористоводородной кислоты для концентрирования примесей. Эта процедура приводит к удалению кремния из раствора и возможным потерям других микроэлементов, например, Zr, Al, Ti и т.д. [57]. Определение кремния и алюминия, даже при должной пробоподготовке, элементами методами АЭС-ИСП и МС-ИСП затруднительно, т.к. при полимеризации и гидролизе кремния в растворе проб растительного происхождения мицеллы большого размера образуются, которые отфильтровывают перед анализом или подвергаются отгонке при нагревании с фтористоводородной кислотой. Кроме этого, при недостаточной степени концентрирования некоторых элементов в растворах, например, Be и Ga, их содержания нельзя определить методом АЭС-ИСП. Всё это подтверждает, что этап химической пробоподготовки часто оказывается «камнем преткновения» для современных инструментальных методов, таких как МС-ИСП, ААС, АЭС-ИСП. В принципе, идеальная процедура подготовки органических образцов для анализа должна обладать следующими свойствами и показателями [72]: возможностью химической пробоподготовки большого количества образцов в течение короткого временного отрезка; растворы должны быть пригодны для многоэлементного анализа; приготовление должно проходить без нарушений требований техники безопасности; простота исполнения и воспроизводимость процедуры. В идеале, полученные растворы должны быть стабильными и характеризоваться низкой остаточной кислотностью.

С возможностью за короткий временной интервал подготовки большого количества образцов успешно справляются системы микроволнового разложения (СМВР) образцов для приготовления растворов. Бурное развитие и применение таких систем началось с 1970-х годов [73]. Доказано, что микроволновое излучение позволяет улучшить окислительные способности реакционных смесей при повышенных температурах и давлениях, связанных с микроволновым нагревом, а также минимизации неконтролируемых загрязнений и потерь

летучих элементов [72-74]. В настоящее время выпускаются разнообразные СМВР, основными отличительными особенностями которых можно признать такие характеристики, как:

1. максимальные возможные температура и давление в сосудах (скорость и полнота реакций),
2. технологии контроля за давлением и температурой,
3. объём сосудов, и, как следствие, масса разлагаемой органической навески и объём реакционной смеси,
4. реакторный или камерный тип СМВР,
5. последовательное или одновременное приготовление группы растворов в СМВР.

Однако изучение мирового опыта химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью СМВР при всём разнообразии таких систем показало, что до сих пор отсутствуют надёжные схемы химической пробоподготовки для всех типов растений без ограничения круга определяемых элементов.

При получении растворов растительных материалов важным оказывается состав реакционных смесей и температурные режимы для интенсификации окислительных процессов. Известно, что из-за особенности химического состава растений представительные аналитические навески составляют от 0.25 до 3 г. Это связано, в первую очередь, с высоким содержанием органических соединений (не менее 90 мас. %) при невысоком уровне (микро-, ультра- и следовые) содержания неорганических элементов.

Наиболее часто используемой для разложения растений в СМВР является азотная кислота. Однако её окислительная способность для органических соединений достаточно ограничена. Любая кислота может хорошо действовать только на некоторые компоненты растительного сырья, поэтому для извлечения всех компонентов необходимы вторая (третья) кислота и/или окислитель. Объём растворов кислот и окислителя также может быть важным параметром, поскольку объём раствора с низким содержанием кислот может быть быстрее насыщен растворенными микроэлементами, чем объём раствора с высоким содержанием кислоты [75]. Кроме этого, из литературных данных известно, что полнота перевода растительных материалов зависит от давления и температуры в СМВР (увеличение этих показателей ускоряют химических процессов); массы разлагаемой навески; скорости набора температуры (не более 6-10 °С/мин); количества ступеней нагрева и времени выдержки при набранной температуре. Однако у системы микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW (SPC SCIENCE, Канада) не самые оптимальные для навесок более 0.05 г. С другой стороны, увеличение давления и повышение

температуры возможно при использовании различных соотношений реагентов с усиленным газообразованием.

Таким образом, цель исследования заключалась в разработке простой, быстрой и надёжной процедуре химической пробоподготовки разнообразных растений с помощью СМВР туннельного типа MultiVIEW для одновременного определения 20 элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Для этого проведена серия экспериментов по усовершенствованию процедуры химической пробоподготовки растительных материалов. Изучено влияние разных реакционных смесей (HNO_3+HF , $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{HF}$, $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{HCl}+\text{HF}$, $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HCl}$) с вариациями способов добавления кислот, а также температурных режимов работы СМВР MultiVIEW на полноту растворения навесок от 0.1 до 0.5 г порошков стандартных образцов состава разновидовых растений: ГСО 8923-2007 (ЛБ-1) – лист берёзы; ГСО 8922-2007 (Тр-1) – травосмесь; ГСО 8921-2007 (ЭК-1) – водоросль элодея канадская; ГСО 11961-2022 (ХСС-1) – хвоя сосны сибирской. Исследовано время (от 20 до 80 мин.) воздействия микроволнового поля на реакционные смеси, при градиенте температур от 90 до 200°C.

Для одних и тех же масс аналитических навесок, предварительно отобранных во вкладыши СМВР, опробовано три варианта добавления химических реагентов. В итоге для каждого варианта получено по 118 растворов.

Вариант 1. Последовательно приливали 3 мл HNO_3 и 0.5 мл H_2O_2 (если перекись водорода входила в реакционную смесь). Через два часа, после прекращения вспенивания, помещали в СМВР. После микроволнового разложения к образцам добавляли 0.05 мл HF и разбавляли водой до конечного объёма 15 мл.

Вариант 2. В зависимости от аналитической массы вещества последовательно добавляли от 3 до 6 мл HNO_3 и от 0.5 до 1.5 мл H_2O_2 (если перекись водорода входила в реакционную смесь), а также в зависимости от состава реакционной смеси добавляли HCl и H_2O . Реакционную смесь оставляли на 12 часов, а затем помещали в СМВР, после микроволнового разложения к образцам добавляли 0,05 мл HF и разбавляли водой до конечного объёма 15 мл.

Вариант 3. В зависимости от аналитической массы вещества последовательно добавляли 2/3 от общего объёма HNO_3 азотной кислоты, смесь оставляли на 12 часов. По прошествии указанного времени добавляли оставшийся объём кислоты, приливали H_2O_2 (если перекись водорода входила в реакционную смесь), а также в зависимости от реакционной смеси – HCl и H_2O . После завершения пенообразования (в течение двух- трёх часов) вкладыши помещали в СМВР, в остывшие полученные растворы добавляли 0.05 мл HF и разбавляли водой до конечного объёма 15 мл.

Более 86 % растворов, полученных с помощью Варианта 1, имели нерастворённый осадок. Растворы, приготовленные согласно Варианту 2, только в 40 % (48 образцов) получились с осадком. Тогда как Вариант 3, позволил получить только 20 % растворов с осадками. Во всех вариантах при увеличении массы аналитических навесок без пропорционального увеличения кислот приводило к наличию нерастворённого осадка. Кроме этого, дополнительным критерием являлась правильность определения концентраций Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, V и Zn в каждом ГСО, правильность оценена с помощью критерия R

$$R = \frac{C}{A} * 100\%, \quad (1)$$

где C – найденная концентрация аналита в стандартном образце, A – аттестованное содержание этого аналита в стандартном образце.

При Варианте 2 добавления химических реагентов только для образцов, чьи аналитические навески начинались с 0.4 г при использовании кислот $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HF}$ (4 : 1.5 : 0.5 : 0.05), удалось определить надёжно ($R=100\pm 25$) только 14 элементов (Si; Al; Mg; Ca; Fe; K; Ba; Sr; Li; Rb; P; Mn; Cu и Zn). Тогда как в случае Варианта 3 добавления химических реагентов при использовании кислот $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HF}$ (4 : 1.5 : 0.5 : 0.05) начиная с навесок более 0.25 г число количественно определяемых элементов увеличилось до 20 (Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Rb, S, Si, Sr, Ti и Zn).

Таким образом, в случае АЭС-ИСП определения элементного состава растений, изменяющийся в разных видах растений от $n \times 10^{-5}$ до n % мас. с максимальным числом аналитов (≈ 20 элементов), и с помощью СМВР MultiVIEW для аналитических масс от 0.25 до 0.5 г приготовление растворов необходимо проводить с реакционной смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HF}$ (4 : 1.5 : 0.5 : 0.05), добавляемую согласно Варианту 3.

Практическое значение. Оптимизированная процедура химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа в системе микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW (SPC SCIENCE, Канада), которая применима ко всем типам растений без ограничения круга определяемых элементов.

3.3 Методика группового АЭС-ИСП определения подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах: обоснование и особенности разработки

Динамика почвенных процессов; режим поступления различных элементов, в том числе и питательных веществ и токсикантов, которые накапливаются в почве; оценка генетико-агрономическую особенности почв – специфика ионно-солевого комплекса¹ – изучается с помощью метода водных вытяжек. Главным преимуществом этого метода является вид используемого экстрагента – дистиллированной воды, которая имитирует действие на почву атмосферных осадков, в какой-то мере воссоздавая природную ситуацию. Это исключает трансформацию органической и минеральной части почвы. Этот метод применим на любых почвах, и не требует специальной подготовки почвы и оборудования. Водную вытяжку можно получить даже из почв, имеющих полевую влажность. Наибольший интерес при этом методе представляют карбонат, гидрокарбонат, сульфат, хлорид и катионы кальция, магния, натрия, калия, а также, в зависимости от типа почв, водорастворимые фосфаты, соединения азота и микроэлементы.

Кроме водорастворимой вытяжки, интересной, с точки зрения агроэкологического мониторинга земель сельскохозяйственного назначения, оказывается кислоторастворимая вытяжка (экстрагент – ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONH}_4$), в которой в растворе переходят ионные формы, соосажденные с карбонатами или другие специфически сорбированные формы элементов. В случае аммонийно-ацетатных вытяжек при pH 4,8 в раствор переходит легкообменная почвенная фракция (адсорбированные ионы), а pH 3,5 – карбонатная фракция (обменная). Всё это даёт понимание поведения металлических загрязнителей в различных биологически доступных фракциях.

Анализ российской и международной литературы показал, что большинство исследователей пользуются схемами последовательной экстракции Тессье [76] и Европейской BCR процедурой (Community Bureau of Reference) [77] для выделения подвижных форм элементов, содержания которых определяются атомно-абсорбционным, инверсионно-вольтамперометрическим, атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой и другими аналитическими методами. Во всех аналитических методах используются внешние градуировки, приготовленные по искусственным растворам без учёта возможных

¹ Ионно-солевой комплекс засоленных почв – это вся совокупность солей и ионов, находящихся в разных формах (жидкой, т.е. почвенный раствор; твёрдой, т.е. кристаллические водорастворимые соли; сорбированной, т.е. обменные основания) и связанных между собой неким динамическим равновесием.

матричных влияний со стороны объектов исследования, а контроль качества результатов выполняют либо методом добавок, либо проведением повторного анализа проб.

В настоящее время в ИГХ СО РАН концентрации форм присутствия элементов при последовательной экстракции из почв в водорастворимых и аммонийно-ацетатных вытяжках определяют методами атомно-абсорбционной (17 элементов) или атомно-эмиссионной с индуктивно связанной плазмой спектрометрии (36 и 27 элементов соответственно). Безусловным преимуществом использования методики АЭС-ИСП является возможность одновременного определения форм биофильных и токсичных элементов. Однако проблемы учёта матричных влияний также остаются актуальными. Таким образом, необходима разработка методических подходов для минимизации систематических влияний со стороны матрицы изучаемых объектов и независимых процедур контроля качества результатов при анализе стандартных образцов состава почв.

3.4 Методика прямого атомно-эмиссионного определения 30 макро- и микроэлементов в твёрдом остатке снега по способу испарения вещества из канала графитового электрода: обоснование и особенности разработки

Для оценки негативного воздействия производственной деятельности предприятий теплоэнергетики, металлургии, стройиндустрии, нефтехимической промышленности в странах, где в зимний период времени накапливается снеговой покров, экологический мониторинг проводят с использованием отбора проб снега – снегогеохимическую съёмку. Пробы снега после таяния в лабораторных условиях фильтруют для отделения твёрдого остатка снега (ТОС) – нерастворимых фаз атмосферных аэрозолей, состоящих из атмосферных выбросов предприятий, пылевых частиц почв и горных пород с окружающих территорий. Масса отфильтрованной твёрдой фазы снеговых проб обычно составляет от нескольких миллиграммов (на площадях с минимальной техногенной нагрузкой) до первых граммов (для сильно загрязнённых территорий). Элементный анализ талой снеговой воды определяют методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Трудности применение этих методов для анализа ТОС обусловлены тем, что пробы нередко имеют малую массу, плохо растворимы или нерастворимы в минеральных кислотах, однако для перевода пробы в раствор необходимо кислотное разложение или озоление ТОС. Разрабатываемая прямая методика атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом (АЭС ДР) при испарении вещества ТОС из канала графитового электрода свободна от этих ограничений и использует навеску массой 5-10 мг для определения содержания до 30 макро- и микроэлементов. Для градуировки методики АЭС ДР с фотоэлектрической регистрацией эмиссионных спектров многоканальным анализатором МАЭС используют стандартные образцы состава золы углей, почв, горных пород и комплекты концентратов микроэлементов на графитовом

коллекторе. Контроль правильности результатов анализа проб ТОС (таблица 3.4.1) выполнен при измерении содержаний элементов-загрязнителей в зашифрованных СО углей СТА-FFA (Польша), CLB-1 (США) и золы энергетических углей ЗУА-1, ЗУК-1, КМЦ-1,-2 (Россия, ИГХ СО РАН). Результаты определения элементов в ТОС с экологически чистых и загрязненных территорий по точности соответствуют III категории в широких диапазонах содержаний; для макрокомпонентов – IV категории Классификации МПРиЭ РФ [50].

Таблица 3.4.1 – Результаты контроля правильности определения ряда элементов в СО состава аналогичного снеговым пробам

Элемент, диапазон определяемых содержаний			Стандартный образец					
			ЗУА-1	ЗУК-1	КМЦ-1	КМЦ-2	СТФ-FFA	CLB-1
			Россия, ИГХ СО РАН				Польша	США
Al	1·10 ⁻⁶ – 50 %	аттестовано	14.33 ± 0.17	3.59 ± 0.07	10.21 ± 0.11	13.71 ± 0.16	14.78 ± 0.39	0.800 ± 0.020
		найдено	15.07	3.47	9.34	11.8	15.6	0.796
Si	1·10 ⁻⁵ – 46 %	аттестовано	27.41 ± 0.12	16.72 ± 0.14	29.76 ± 0.23	29.95 ± 0.23	22.48 ± 0.92	1.17 ± 0.10
		найдено	28.8	14.6	24.5	29.8	22.1	1.28
Ca	0.03 – 13%	аттестовано	3.49 ± 0.14	14.93 ± 0.15	0.85 ± 0.05	1.98 ± 0.06	2.29	0.160 ± 0.007
		найдено	3.13	13.3	0.88	2.17	2.20	0.170
Cr	5 – 1000 ppm	аттестовано	98 ± 8	45 ± 5	59 ± 4	66 ± 4	156 ± 8	9.7 ± 1.2
		найдено	109	38	46	73	168	10.5
Be	0.1 – 160 ppm	аттестовано	11 ± 2	2.9 ± 0.5	4.6 ± 0.6	2.8 ± 0.3	27	<i>нет данных</i>
		найдено	11.5	2.87	4.10	3.05	28.7	2.71
Sc	1 – 100 ppm	аттестовано	27 ± 5	11 ± 1	13 ± 2	15 ± 2	24.2 ± 1.1	2.0 ± 0.1
		найдено	24.1	10.4	9.5	15.9	26.2	2.1
Cu	3 – 1000 ppm	аттестовано	176 ± 18	45 ± 7	33 ± 4	34 ± 3	158 ± 9	10
		найдено	168	41.4	31.1	42.2	173	11

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

Обеспечение качества аналитических работ при геолого-геохимических, палеоклиматических и экологических исследованиях опирается на метрологическое обеспечение, включающее использование коллекции аттестованных стандартных образцов (СО) состава исследуемых сред. Несмотря на имеющийся в мире обширный перечень стандартных образцов для геоанализа, они не в состоянии охватить весь спектр природных сред из-за разнообразия их вещественного и элементного состава [78]. Поэтому особую актуальность приобретает разработка матричных многоэлементных стандартных образцов природных и техногенных сред, включающих характеристики отдельных компонентов, минеральный состав, физические характеристики (гранулометрический состав общий и отдельных компонентов).

В Институте геохимии СО РАН разрабатываются разные матричные образцы с 1974 г., включённые в коллекцию стандартных образцов Института для обеспечения единства измерений и требуемой точности измерений при контроле химического состава природных и техногенных сред, а также для аттестации методик и градуировки (калибровки) средств измерений [79]. Большинство из СО не имеют аналогов в России и за рубежом по типам материала и по числу аттестованных химических элементов. СО производителей других стран малодоступны для испытательных лабораторий России и, согласно национальному законодательству, не могут быть применены без дополнительных административных процедур их признания.

В настоящее время ведутся работы по расширению кластеров «Биота» (стандартный образец хвои сосны сибирской ХСС-1), «Почвы и зола» (комплект СО почв со Свирской природно-техногенной территории), «Черные сланцы» (два многопараметрических стандартных образца черносланцевых пород и руд, в которых одновременно присутствуют повышенные и кларковые содержания БМ).

Выполняемые работы по разработке матричных образцов направлены на обеспечение национальной безопасности России.

4.1 Кластер «Биота»: новый стандартный образец состава хвои сосны сибирской

Для обеспечения единства химических измерений в геоэкологии, геохимии и фармакологии разработан и утверждён на государственном уровне новый стандартный образец состава хвои сосны сибирской (*Pinus sylvestris* L.) – ХСС-1 (рисунок 4.1.1) [80, 81]. СО аттестован по способу межлабораторного эксперимента и внесен в Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" под номером ГСО 11961-2022 [82].



Рисунок 4.1.1 – Государственный стандартный образец состава хвои сосны сибирской – ХСС-1 – ГСО 11961-2022

Материал образца ХСС-1 был отобран в сосновых борах на территориях прибайкальского региона РФ, характеризующихся минимальной техногенной нагрузкой. Экспериментально оценены гранулометрический состав и однородность материала, изотопный состав углерода и азота, количество сырых белков, липидов, клетчатки и золы. В изучении размеров и формы частиц дисперсного материала СО ХСС-1 участвовали сотрудники фирмы Sympatec GmbH (Германия) и её представительства в Екатеринбурге. Выполненный межлабораторный эксперимент позволил охарактеризовать вещество СО на содержание 69 химических элементов. Установлены значения массовых долей 29 элементов и границы их расширенной неопределенности. Для 9 элементов рекомендованы содержания и границы их неопределенности, а также приведены информационные данные массовых долей 31 элемента. В исследованиях участвовали участием 18 организаций Беларуси (2), Казахстана (1) и России (15) при использовании 11 методов измерений, основанных на различных физических, химических и физико-химических принципах. Прослеживаемость аттестованных значений массовых долей Ca, Fe, K, Mg, P, Al, As, B, Ba, Ce, Co, Cs, Cr, Cu, La, Li, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn, Sb, Ti и S к единице величины «массовая доля компонента» обеспечена применением в рамках межлабораторного эксперимента поверенных средств измерений и стандартных образцов утвержденных типов ГСО 8923-2007 (СО КООМЕТ 0067-2008-RU), ГСО 8922-2007 (СО КООМЕТ 0066-2008-RU), ГСО 8921-2007 (СО КООМЕТ 0065-2008-RU) компетентными испытательными лабораториями, в том числе аккредитованными на соответствие ГОСТ ISO/IEC 17025. На основании опыта работы с порошковым веществом стандартных образцов растительных материалов срок годности СО ХСС-1 установлен срок годности образцов 10 лет до 31 августа 2032 г. Стандартный образец ХСС-1 по числу аттестованных массовых долей элементов не имеет аналогов в РФ и за рубежом.

Практическое значение. Разработанный стандартный образец предназначен для воспроизведения, хранения и передачи массовой доли элементов, характеризующих состав материалов растительного происхождения, при: аттестации (верификации) методик измерений, основанных на разных химических, физических и физико-химических методах анализа; контроле точности результатов измерений массовой доли элементов; установлении и контроле градуировочных характеристик средств измерений. Стандартный образец рекомендуется использовать при испытаниях стандартных образцов в целях утверждения типа, при условии соответствия его метрологических и технических характеристик требованиям, установленным в программах испытаний СО, и в других процедурах метрологического контроля. Области экономики и сферы деятельности, где планируется применение стандартного образца: охрана окружающей среды, рациональное природопользование, сельское хозяйство, пищевая и фармацевтическая промышленность, научные исследования.

4.2 Кластер «Почвы и зола»: разработка комплекта многоэлементных СО состава почв с различной степенью техногенной нагрузки

Почва – сложная поликомпонентная и полифункциональная открытая многофазная структурная система поверхностного горизонта суши – продукт комплексного взаимодействия горных пород, живых организмов, рельефа, климата и времени. Хозяйственная деятельность человека изменяет природное состояние почв, снижает плодородие сельскохозяйственных угодий, приводит к загрязнению территорий, нарушает естественные процессы самовосстановления почв. При оценивании состояния почвенных покровов используют разные методы (методики) определения минерального и химического анализа. Для аттестации (валидации) и градуировки методик, контроля качества результатов используют референтные материалы (РМ) и сертифицированные стандартные образцы (ССО) состава и свойств, которые являются общепризнанным инструментом обеспечения единства измерений согласно международному стандарту ISO/IEC 17025, в том числе при проведении агрохимического и экологического мониторинга почв. Однако существующие ССО и РМ из-за разнообразия комбинаций аналита /уровня аналита / состава и свойств матрицы не всегда полностью соответствуют составу и свойствам анализируемых проб. В настоящее время востребованы СО, в которых аттестованы одновременно агрохимические показатели, отвечающие за плодородие почв, а также макро- и микроэлементный состав, включая формы присутствия биофильных и токсичных элементов [83, 84], но список российских государственных СО утверждённого типа ограничен 27 образцами, 8 из которых применимы только при агрохимических исследованиях (в них аттестованы только агрохимические показатели) и 19 образцами для

выполнения геохимического мониторинга в целях оценки загрязненности почв токсичными элементами (аттестованы только валовые содержания химических элементов). Поэтому для оценки безопасности и плодородия земель различного назначения актуальной является разработка универсального комплекта СО почв с разной степенью техногенной нагрузки, в которых будут одновременно аттестованы валовые содержания биофильных и токсичных элементов, а также формы их присутствия.

Отбор шести большеобъемных проб СВ-1÷СВ-6 почв – кандидатов в стандартные образцы (рисунок 4.2.1) выполнен на Свирской природно-техногенной территории (г. Свирск, Черемховский р-н, Иркутская обл.), представленной агроландшафтами и техногенными комплексами с одинаковыми условиями почвообразования. Загрязнение почвенного покрова связано с деятельностью Ангарского металлургического завода, производившего мышьяк для нужд оборонной промышленности СССР в 1934-1949 гг. По литературным данным вариации содержаний токсичных металлов (Hg, Pb, Ag, Bi, Cd и др.) и металлоидов (As, Sb) в почвах региона превышают предельно допустимые концентрации в почве (ПДК) до 500 раз.

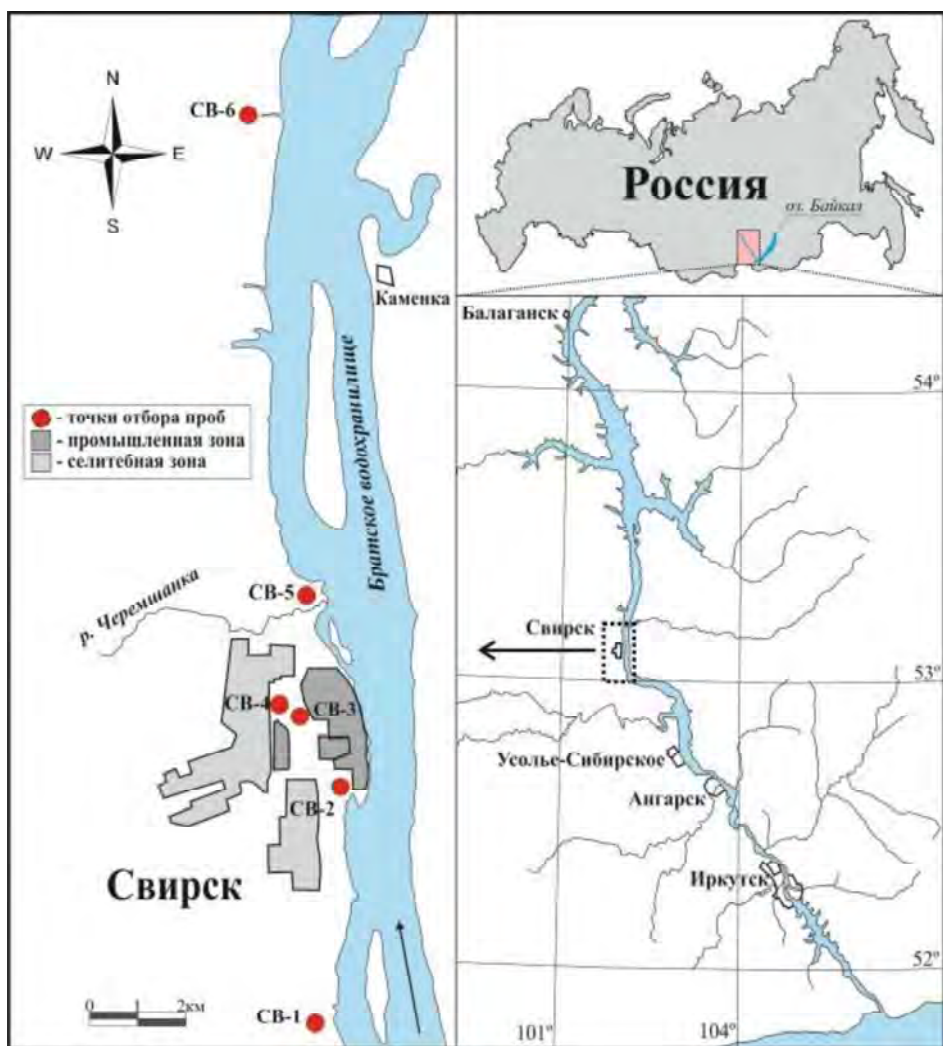


Рисунок 4.2.1 – Схема территории опробования почвенного покрова и точки отбора материала почв – кандидатов в СО

В 2021-22 гг. приготовлено и исследовано вещество двух образцов комплекта: СВ-6 – фоновый наименее загрязненный чернозем и СВ-1 – аллювиально-луговая почва [85, 86]. Несмотря на использование разных схем измельчения и гомогенизации (рисунок 4.2.2), достигнутая крупность порошков и распределение их частиц по размерам соответствует требованиям современных аналитических методик химического анализа: более 85-95 % частиц порошка не превышает размер 0.080 мм. Гранулометрический состав установлен методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе HELOS/RODOS (Sympatec GmbH, Германия) (рисунок 4.2.3).

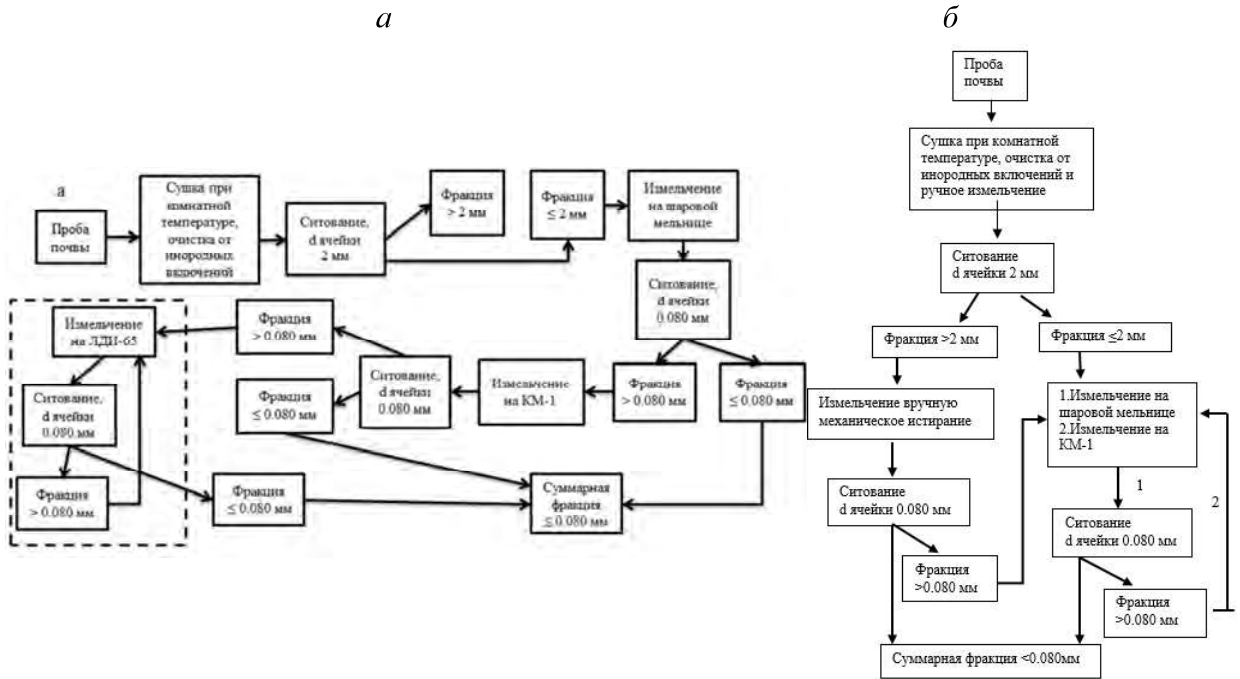


Рисунок 4.2.2 – Схемы измельчения и гомогенизации образцов: а – СВ-6, б – СВ-1

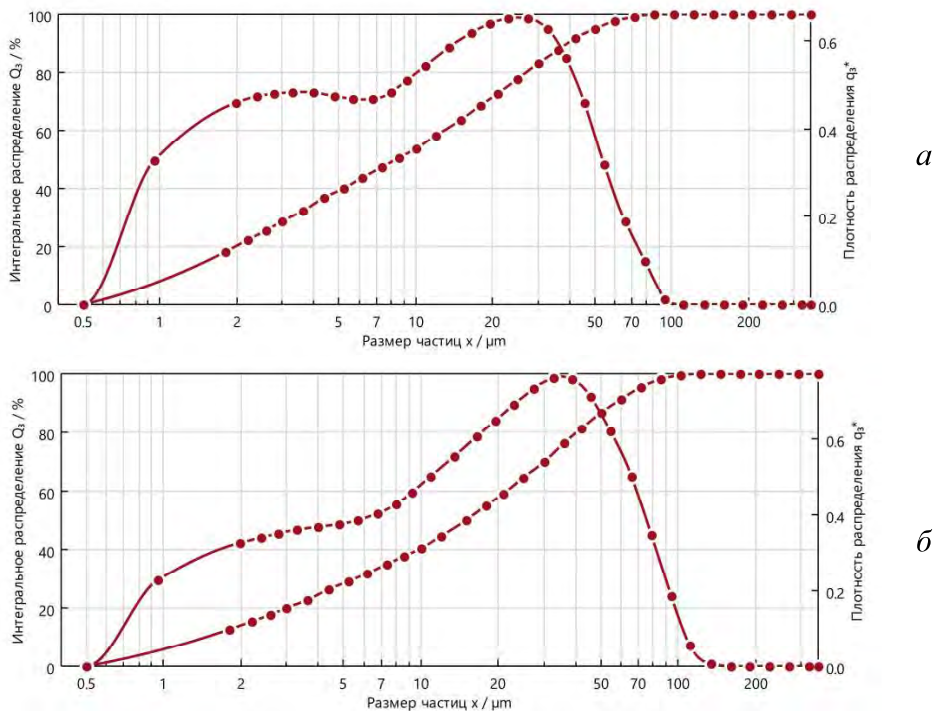


Рисунок 4.2.3 – Распределение по крупности частиц порошков: а – СВ-6, б – СВ-1

Для экспериментальной оценки однородности распределения элементов в порошках СВ-1 и СВ-6 использовали схему однофакторного дисперсионного анализа ($P \times J = 10 \times 20$) согласно [87]. Из двадцати случайно отобранных банок усредненного материала СО были отобраны по 10 навесок порошка массой 50, 75, 100, 120 и 150 мг. Измерения интенсивности линий более 30 элементов выполнили методом атомно-эмиссионной спектроскопии по способу вдувания-просьпки вещества в плазму дугового разряда [88]. Влияние неоднородности распределения элемента внутри каждой банки оценивали по критерию «ничтожной погрешности», между разными банками – по критерию Кохрена [87]. Значения относительного среднеквадратичного отклонения (оско) результатов анализа, характеризующие однородность распределения в веществе почвы СВ-1 биофильных и токсичных элементов составили 3-7 % отн. для навески 150 мг. Рассчитанные характеристики неопределенности (погрешности) от неоднородности будут включены в неопределенность аттестуемых содержаний макро- и микроэлементов в этих СО. Массы представительных навесок для большинства элементов не превысили 100 мг. Приготовленный материал почв-кандидатов СО расфасован в банки по 50 и 100 г для рассылки участникам межлабораторной аттестации. В веществе образцов СВ-1 и СВ-6 оценены значения рН и валовые содержания 35 элементов. Списки показателей и элементов, рекомендуемых для определения в урбанизированных почвах и предложенные для аттестации в комплекте СО почв Свирской природно-техногенной территории, совпадают.

4.3 Кластер «Черные сланцы»: предварительная оценка возможности аттестации в материале СО валовых содержаний элементов платиновой группы

Месторождения благородных металлов (БМ), приуроченные к черносланцевым формациям, в настоящее время находятся на первом месте в мире по запасам элементов платиновой группы. Для изучения и технико-экономической оценки таких месторождений существенное значение имеет знание элементного и вещественного состава (минеральных форм) благороднометальной минерализации в породах и рудах. Развитие и совершенствование физико-химических методов (методик) анализа за последние десятилетия достигло значительных успехов и способно обеспечить единство измерений при решении теоретических и практических задач геохимии и минералогии. Однако в российской Федеральной государственной системе средств измерений (ФГИС "Аршин") отсутствуют природные многоэлементные стандартные образцы состава черных сланцев, в которых одновременно аттестованы повышенные и кларковые содержания Au, Ag, а также всех элементов платиновой группы – Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Os. С целью создания таких СО проводятся исследования по доаттестации содержаний БМ и их спутников в веществе многоэлементных государственных стандартных образцов состава черных сланцев

золоторудного месторождения Сухой Лог (Иркутская обл., Россия) – СЧС-1 и СЛг-1 – ГСО 8549-2004 и ГСО 8550-2004. На основании международных и национальных нормативных требований разработана программа исследований, которая вместе с веществом СО разослана в 15 авторитетных научных и производственных аналитических лабораторий. В списке элементов по программе межлабораторного эксперимента (МЛЭ) представляет интерес установление и уточнение валовых содержаний Ag, As, Au, B, Be, Bi, Br, Corg, Cd, Cl, F, Ge, Ir, Mo, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Te, Tl и W.

На приглашение в участии проекта "Черные сланцы" откликнулись лаборатории 14 организаций России; Монголии и Швеции. Девять организаций выполнили в соответствии с программой аналитические исследования разосланного дополнительно усредненного материала и представили результаты по предложенной схеме. Результаты (14526 элементо-определений) были получены для аналитических навесок от 0.05 до 50 г как прямыми аналитическими методами, так и использующими различную химическую пробоподготовку, такими как: атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС, ЭТААС), атомно-эмиссионной спектрометрия с разными источниками возбуждения атомов и способами регистрации спектров (АЭС-ИСП, АЭС ДР, САЭС ДР), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), нейтронно-активационный анализ (НАА), гравиметрический анализ (Г), инфракрасная спектрометрия (ИКС), рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС). В некоторых методиках использовали предварительное химическое концентрированием БМ: пробирная плавка, сорбция на разные сорбенты, экстракция различными экстрагентами, соосаждение с теллуrom, концентрирование на никелевый штейн и др. способы химической пробоподготовки.

В таблице 4.3.1 приведены минимальные и максимальные содержания БМ из наборов данных, полученных до 2004 года и в 2020-2022 гг.

Таблица 4.3.1 – Диапазоны содержаний БМ по результатам определения 9 лабораторий

Аналит	Ед. изм.	Диапазон содержаний БМ, г/т					
		СЧС-1	СЧС-1А		СЛг-1	СЛг-1А	
		Отчет по СО 2004	Указан в Программе	Результаты МЛЭ, 2022	Отчет по СО 2004	Указан в Программе	Результаты МЛЭ, 2022
Ag	мг/кг	0.10 ± 0.02	0.06 - 0.15	0.04 - 1.26	0.47 ± 0.08	0.10 - 0.80	0.043 - 0.81
Au		0.10 ± 0.02	0.07 - 0.15	0.014 - 0.67	2.5 ± 0.3	1.7 - 3.5	0.21 - 5.1
Ir	мкг/кг	0.02 - 10	< 7	0.017 - 4.22	0.09 - 10	< 10	0.039 - 5.02
Os		0.073 - 40	< 5	<0.05 - 0.18	< 1 - 44	< 10	1.1 - 6.0
Pd		1.3	< 7	0.47 - 21	2.3	< 7	0.86 - 12.9
Pt		1.2	< 7	0.21 - 10.3	2.2	< 7	0.81 - 20
Rh		0.1 - 67	< 5	<0.05 - 23	0.3 - 190	< 10	0.4 - 5.43
Ru		0.12 - 150	< 5	<0.05 - 71	< 0.3 - 180	< 10	0.38 - 7.32

Примечание. Жирным шрифтом отмечены данные аттестованные в 2004 г.

Следует отметить, что современные аналитические методики и приборы обеспечили снижение пределов определения ЭПГ, но расхождение результатов определения БМ, полученных в разных лабораториях разными методами, как и ранее, составило несколько порядков содержания. По представленным данным выполнены следующие расчеты:

- Статистическая оценка совместимости данных анализа образцов QC, полученных в разных лабораториях разными методиками (Ag);
- Статистическая оценка совместимости данных разных лабораторий и методик (Ag в СЧС-1А и СЛГ-1А);
- Статистическая оценка совместимости данных разных лабораторий и методик (Au в образцах QC);
- Статистическая оценка совместимости данных разных лабораторий и методик (Au в СЧС-1А и СЛГ-1А);

Анализ выборок данных МЛЭ показал, что применение современных аналитических методов и приборов не гарантирует улучшение точности и правильности определения содержания БМ в геологических пробах, в том числе черных сланцах. Полученные данные недостаточны по качеству и количеству для аттестации массовых долей БМ в веществе образцов СЧС-1А и СЛГ-1А. Необходимы развитие и унификация методик измерения и способов концентрирования для определения БМ в геологических объектах. Современная парадигма геоанализа, предлагаемая Международной ассоциацией геоаналитиков [89], стимулировала развитие только трех методов анализа – РФС, МС-ИСП и СЭМ-РСМА – разработку множества приспособлений к ним, обеспечив процветание производителей дорогостоящих аналитических приборов, но ограничила развитие методов определения большого числа аналитов, определение которых актуально в геологических объектах, но не возможно без предварительного разделения БМ и матрицы. При поисках месторождений благороднометаллических и комплексных руд вопрос эффективности такого подхода остаётся открытым, т.к. экспрессность определения кларковых содержаний БМ ограничена процедурами разложения проб и концентрирования аналитов.

Отсутствие доступных в РФ стандартных образцов с аттестованными характеристиками валовых содержаний БМ (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru) и сопутствующих элементов (As, Sb, S, C и др.); а также элементного состава и размеров редких минеральных фаз, содержащих БМ, сдерживает и затрудняет методическое и программное развитие универсального экспрессного высокочувствительного прямого многопараметрического метода САЭС – дуговой сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии [90, 91], которая при одновременном детектировании всех БМ по пределам обнаружения сопоставима с МС-ИСП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для развития и совершенствования методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава (элементного, изотопного и компонентного состава, структуры вещества) природных и техногенных сред в науках о Земле особое внимание в 2022 г. было уделено методам рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (изотопный анализ) и атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения атомов и разными способами регистрации спектров, а также развитию коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН. В качестве результатов проведенных исследований можно отметить следующее.

Оценены возможности комплекса методов рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением для элементной характеристики образцов почвы и растений для мониторинга состояния окружающей среды, а также изучения перспективных растительных медицинских препаратов.

Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения содержания бора в синтезированных стеклах боратов лития (метрологические характеристики: диапазон определяемых содержаний лития от 21.7 до 27.2 мас. %, с погрешностью определения содержания на уровне 0.2-0.3 мас. %), которая может быть рекомендован для контроля состава стекол, используемых для изготовления детекторов ионизирующего излучения.

При исследованиях механизмов теплового расширения и структурной эволюции минералов группы цеолита при высокой температуре, изучена динамика дегидратации стеллерита методом высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции *in situ*.

Разработана методика рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа твердых осадков снегового покрова. На основе данной методики изучен фазовый минеральный и химический состав снегового покрова техногенно нагруженного участка Прибайкалья – г. Усолье-Сибирское.

Для установления изотопного состава гафния, который является важным изотопно-геохимическим индикатором, освоена методика измерения изотопного состава гафния в породах Байкальской рифтовой зоны.

Предложена рациональная схема анализа образцов сопряженных сред "почва – растение", согласно которой можно получить информацию о 66 и 35 показателях соответственно в почвах и растениях и рекомендовать к аттестации группы элементов (показателей) в веществе почв – кандидатов в разрабатываемые стандартные образцы. Аналитические данные, получаемые с использованием предложенной рациональной схемы, обеспечивают геохимиков необходимым объемом информации для визуализации

методами геостатистического моделирования пространственного распределения валовых содержаний элементов и их подвижных форм на изучаемых территориях при минимальных финансовых затратах. Применение разработанной рациональной схемы для определения элементных составов двух видов *Thymus* L., дикорастущих в разных почвенно-климатических условиях: *Thymus serpyllum* L. – в монгольской степи и *Thymus baikalensis* Serg. L. – на берегу оз. Байкал в России, – позволило впервые установить профили накопления 24 элементов в последовательностях "почва – корни – стебли – листья – цветы", показать необходимость кремния в жизненном цикле, а также незначимое влияние климатических условий произрастания растений вида *Thymus* L., т.е. их генетическую устойчивость.

Оптимизирована процедура химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа в системе микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW (SPC SCIENCE, Канада), которая применима ко всем типам растений без ограничения круга определяемых элементов.

Разработан и утверждён на государственном уровне стандартный образец ХСС-1 состава хвои сосны сибирской, который по числу аттестованных массовых долей элементов не имеет аналогов в РФ и за рубежом. Стандартный образец предназначен для воспроизведения, хранения и передачи массовой доли элементов, характеризующих состав материалов растительного происхождения, при: аттестации (верификации) методик измерений, основанных на разных химических, физических и физико-химических методах анализа; контроле точности результатов измерений массовой доли элементов; установлении и контроле градуировочных характеристик средств измерений.

Выполнен на Свирской природно-техногенной территории (г. Свирск, Черемховский р-н, Иркутская обл.), представленной агроландшафтами и техногенными комплексами с одинаковыми условиями почвообразования, отбор шести большеобъёмных проб почв – кандидатов в стандартные образцы. В настоящее время приготовлено и исследовано вещество двух образцов комплекта: СВ-6 – фоновый наименее загрязненный чернозем и СВ-1 – аллювиально-луговая почва.

На приглашение в участии проекта "Черные сланцы" откликнулись лаборатории 14 организаций России; Монголии и Швеции, прислав аналитические результаты для установления и уточнения валовых содержаний Ag, As, Au, B, Be, Bi, Br, Corg, Cd, Cl, F, Ge, Ir, Mo, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Te, Tl и W. Проведена статистическая оценка совместимости данных определения золота и серебра, полученных в разных лабораториях разными методиками для образцов СЧС-1А, СЛг-1А и контрольных образцов (обработано более 600 результатов).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009. – 95 с.
1. Wei B., Yang L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China // *Microchemical Journal*. – 2010. – Vol. 94. – P. 99-107.
2. Санина Н.Б., Филиппова Л.А., Юркова И.В., Чупарина Е.В. Особенности химического состава хвойной растительности Приольхонья // *География и природные ресурсы*. - 2008. - № 1. - С. 75-83.
3. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и донных отложений // *Аналитика и контроль*. – 2002. – Т. 6, № 3. – С. 231-246.
4. Чупарина Е.В., Гуничева Т.Н. Состояние и проблемы рентгенофлуоресцентного анализа растительных материалов // *Аналитика и контроль*. – 2004. – Т. 6, № 3. – С. 211-226.
5. Барнаулов О.Д., Тармаева З.В., Маничева О.А., Лимаренко А.Ю. Фармакологические свойства препаратов из корней *Euphorbia fischeriana* Steud. // *Растительные ресурсы*. – 1982. – Т. 18, № 3. – С. 395-402.
6. Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон). – Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, 2008. – 234 с.
7. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с.
8. Мартынов А.М., Даргаева Т.Д., Чупарина Е.В. Исследование химического состава подземных органов фиалки Лангсдорфа // *Сибирский медицинский журнал*. – 2010. – №6. – С. 218-219.
9. Чупарина Е.В., Айсуева Т.С., Жапова О.И., Анцупова Т.П. Определение металлов Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb в лекарственных растениях методом рентгенофлуоресцентного анализа // *Аналитика и контроль*. – 2008. – Т. 12, № 1-2. – С. 2-10.
10. Бабыкина А.М., Анцупова Т.П., Чупарина Е.В., Айсуева Т.С. Элементный состав мака голостебельного (*Papaver nudicaule* L.) // *Вестник Восточно-Сибирского государственного технологического университета*. – 2011. – № 2. – С. 20-23.
11. Скуридин Г.М., Чанкина О.В., Легкодымов А.А., Креймер В.К., Багинская Н.В., Куценогий К.П. Микроэлементный состав тканей облепихи крушиновидной

(*Hippophae rhamnoides* L.) // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 2. – С. 229.

12. Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г., Халявин И.А. Элементный состав *Iris sibirica* L. в культуре *in vitro* // Химия растительного сырья. – 2017. – №. 2. – С. 119-126.

13. Верещагина Н.Ю., Данилкин М.И., Спасский Д.А. Структура центров свечения и захвата в легированном тетраборате лития. – М.: Российская академия наук, 2017. – 6 с.

14. Glaze F.W., Finn A. N. Routine determination of boron in glass // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1936. – Vol. 16. – P. 421-429.

15. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. – М.: Наука, 1964. – 282 с.

16. Venkatesh K., Chhillar S., Kamble G. S., Pandey S. P., Venkatesh M., Kumar S. A., Kumar S., Acharya R., Pujari P. K., Reddy A. V. R. Determination of boron concentration in borosilicate glass, boron carbide and graphite samples by conventional wet-chemical and nuclear analytical methods // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2014. – Vol. 302. – P. 1425-1428.

17. Schuster M., Muller L., Mauser K. E. Straub R. Quantitative X-ray fluorescence analysis of boron in thin films of borophosphosilicate glasses // Thin Solid Films. – 1988. – Vol. 157. – P. 325-336.

18. Van Sprang H. A., Bekkers M. H. J. Determination of Light Elements Using X-Ray Spectrometry Part II - Boron in Glass // X-Ray Spectrometry. – 1998. – Vol. 27. – P. 37-42.

19. Sanchez-Ramos S., Bosch-Reig F., Gimeno-Adelantado J.V., Yusa-Marco D.J., Domenech-Carbo A., Berja-Perez J.A. Validation of a method for the determination of boron in ceramic materials by X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2000. – Vol. 55. - P. 1669-1677.

20. Kikongi P., Salvas J., Gosselin R. Curve-fitting regression: improving light element quantification with XRF // X-Ray Spectrometry. – 2017. – Vol. 46, N 5. – P. 347-355.

21. Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринов В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение основных порообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19, № 2. – С. 130-138.

22. Финкельштейн А.Л., Дергин А.А., Непомнящих А.И., Коновалова А.В. Определение соотношения оксидов лития и бора в боратах лития по измерениям рассеянного излучения рентгеновской трубки на рентгенофлуоресцентном спектрометре // Аналитика и контроль. – 2020. – Т. 24, № 1. – С. 15-20.

23. Milligan W.O., Weiser H.B. The mechanism of the dehydration of zeolites // *Journal of Physical Chemistry*. – 1937. – Vol. 41. – N. 8. – P. 1029-1040.
24. Koizumi M., Kiriya R. Structural changes of some zeolites due to their thermal dehydrations // *Sci. Rept. (Osaka Univ.)*. – 1953. – N.2. – P. 67-85.
25. Pécsi Donáth É. On the individual properties of some Hungarian zeolites // *Acta Geologica Hungarica*. – 1965. – Vol. 9. – N. 3–4. – P. 234-257.
26. Aumento F. Thermal transformations of stilbite // *Canadian Journal of Earth Sciences*. – 1966. – Vol. 3. – N. 3. – P. 351-366.
27. Joshi M.S., Rao P.M., Choudhari A.L., Kanitkar R.G. Thermal behaviour of natural stilbite crystals // *Thermochimica Acta*. – 1982. – Vol. 58. – N. 1. – P. 79-86.
28. Sacerdoti M., Sani A., Vezzalini G. Structural refinement of two barrerites from Alaska // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1999. – Vol. 30. – P. 103-109.
29. Cruciani G., Artioli G., Gualtieri A., Ståhl K., Hanson J. Dehydration dynamics of stilbite using synchrotron X-ray powder diffraction // *American Mineralogist*. – 1997. – Vol. 82. – P. 729-739.
30. Galli E., Alberti A. The crystal structure of stellerite // *Bulletin de Minéralogie*. – 1975. – Vol. 98. – P. 11-18.
31. Cametti G., Fisch M., Armbruster T. Thermal behavior of stilbite and stellerite revisited and dehydration of their Na-exchanged forms: considerations on the memory effect of the STI framework type // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – Vol. 253. – P. 239-250.
32. Alberti A., Rinaldi R., Vezzalini G. Dynamics of dehydration in stilbite-type structures: stellerite phase B // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1978. – Vol. 2. – P. 365-375.
33. Arletti R., Mazzucato E., Vezzalini G. Influence of dehydration kinetics on T-O-T bridge breaking in zeolites with framework type STI: the case of stellerite // *American Mineralogist*. – 2006. – Vol. 91. – P. 628-634.
34. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of zeolite framework type. 6th edition, Elsevier B.V., 2007.
35. Bruker: Topas V4. General profile and structure analysis software for powder diffraction data; Bruker AXS Inc.: Karlsruhe, Germany, 2008.
36. 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.
37. Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori Ch., Lifshin E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. – New York and London: Plenum Press, 1981.

38. Scott V.D., Love G. Quantitative electron-probe microanalysis. – Chichester Halsted Press: New York, 1983.
39. Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. – Новосибирск: Наука, 2000.
40. Belozerova O.Yu., Finkelshtein A.L., Pavlova L.A. Electron-probe X-ray microanalysis of individual particles of solid snow sediment with size factor correction // *Micron. The International Research and Review Journal for Microscopy*. – 2003. – Vol. 34, № 1. – P. 49-55.
41. Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. – Cambridge University Press: Cambridge, New York, 2005.
42. Jambers W., Van Grieken R. Single particle characterization of inorganic suspension in Lake Baikal, Siberia // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 31, № 5. – P. 1525-1533.
43. Jambers W., Dekov V., Van Grieken R. Single particle characterization of inorganic and organic North Sea suspension // *Marine Chemistry*. – 1999. – Vol. 67. – P. 17-32.
44. Semenov M.Yu., Spolnik Z., Granina L., Van Grieken R. Ultra-thin window electron probe microanalysis of suspended particles in tributaries of Lake Baikal, Siberia // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* – 2005. – Vol. 85, № 6. – P. 377-386.
45. Semenov M.Yu., Spolnik Z., Van Grieken R. Assessing the size-dependent chemical speciation of soil particles using electron probe X-ray microanalysis // *Microchimica Acta*. – 2007. – Vol. 157. – P. 121-126.
46. Belozerova O.Yu. Investigation of soil mineral component in the Baikal Region by X-ray electron probe microanalysis // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2009. – Vol. 64, №11-12. – P. 1248-1252.
47. Taggart J.E. // 4th Int. Conf. on the Analysis of Geological and Environmental Materials; Lorraine, France (Pont a Mousson), 2000.
48. NIST Special Publication 260 / Ed. McKenzie R.S. – U.S. Department of Commerce. National Institute of Standards and Technology, 1990.
49. Остроумов Г.В. Методические основы исследования химического состава горных пород руд и минералов. – М.: Недра, 1979. – 400 с.
50. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: ФНМЦ ВИМС, 2004. – 24 с.

51. ОСТ 41-08-265-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль точности (правильности и погрешности) результатов количественного химического анализа. – М.: ФНМЦ ВИМС, 2004. – 80 с.
52. Thompson M., Potts Ph.J., Webb P.C. GeoPT 1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July 1996) // *Geostandards Newsletter*. – 1996. – Vol. 20, № 2. – P. 295-325.
53. Фор Г. Основы изотопной геологии / Пер. с англ. И.М. Горохова, Ю.А. Шуколюкова. – М.: Мир, 1989. – 589 с.
54. Yang Y.-heng, Zhang H.-fu, Chu Z.-yin, Xie L.-wen, Wu F.-yuan. Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu–Hf, Rb–Sr and Sm–Nd isotope systems using multi-collector ICP-MS and TIMS // *International Journal of Mass-Spectrometry*. – 2010. – Vol. 290, № (2–3). – P. 120-126. – <https://doi.org/10.1016/J.IJMS.2009.12.011> .
55. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Byambasuren T., Ganbaatar O., Khuukhenkhoo 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). – IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development. Springer Nature Switzerland AG, 2022. – P. 207-209. – https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-72543-3_46.
56. Бямбасурэн Ц., Очирбат Г., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Характеризация геохимических особенностей почвенного покрова г. Улан-Батор методами многомерного статистического анализа // *Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых), посвящённой 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона*. Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2022. – С. 82-86.
57. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Byambasuren T., Khuukhenkhoo 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>.
58. Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Особенности химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью систем микроволнового разложения // *IV Съезд аналитиков России: Тезисы докладов / г. Москва (26-30 сентября 2022 г.)*. – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г. – С. 266. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.analystscongress.ru/iv/Shared%20Documents/2022-IVСъездАР-Тезисы-v9.pdf> (дата обращения 28.12.2022).

59. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Особенности химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью систем микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых), посвящённой 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона / г. Иркутск (21-25 ноября 2022 г.). – Т.1. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2022 г. – С. 198-200.
60. Kaiser H. Quantitation in Elemental Analysis // *Analytical Chemistry*. – 1970. – № 42. – P. 24A-41A. – DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60284a022>.
61. Kaiser H. Guiding concepts relating to trace analysis // *Pure and Applied Chemistry*. – 1973. – № 34. – P. 35-62. – DOI: <https://doi.org/10.1351/pac197334010035>.
62. Васильева, И. Е.; Шабанова, Е. В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2012. – Т. 78. – № 1 (II). – С. 14-24.
63. Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Пробоподготовка геологических образцов для одновременного определения пяти щелочных элементов методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии // *Журнал аналитической химии*. – 2018. – Т. 73, № 9. – С. 671-679. – DOI: <https://doi.org/10.1134/S004445021809013X>.
64. Gunicheva T. Application of nondestructive X-Ray fluorescence method (XRF) in soils, friable and marine sediments and ecological materials // *Geochemistry – Earth's System Processes* / D. Panagiotaras (ed.) – InTech, 2012. – P. 371-388.
65. Proidakova O.A., Vasil'eva I.E. Method to improve schemes of sample preparation and atomic-absorption analysis of geochemical samples // *Inorganic Materials*. – 2010. – V. 46, №14. – P. 1503-1512.
66. Shabanova E.V., Byambasuren Ts., Ochirbat G., Vasil'eva I.E., Khuukhenkhuu B., Korolkov A.T. Relationship between major and trace elements in Ulaanbaatar soils: a study based on multivariate statistical analysis // *Geography, Environment, Sustainability*. – 2019. – Vol.12, No 3. – P. 199–212.
67. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // *Аналитика и контроль*. – 2019. – Т. 23. – № 3. – С. 298-313. – <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.011>.
68. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants / 4th edn. – NY: Taylor and Francis Group, LLC, 2011. – 505 p.
69. Maurice P.A. Environmental surfaces and interfaces from the nanoscale to the global scale. – NY: Wiley & Sons, 2009. – 464 p.

70. Semhi K., Clauer N., Chaudhuri S. Variable element transfers from an illite-rich substrate to growing plants during a three-month experiment // *Applied Clay Science*. – 2012. – V. 57. – P. 17-24. – <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.12.002>.
71. НСАМ № 512-МС Определение элементного состава образцов растительного происхождения (травы, листья) атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами анализа. – М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2011. – 50 с.
72. Nóbrega J.A., Pirola C., Fialho L.L., Rota G., De Campos Jordão CEKMA, Pollo F. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? // *Talanta*. – 2012. – V.98. – P. 272-276. – <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.079>.
73. Rocha D.L., Batista A.D., Rocha F.R.P., Donati G.L., Nóbrega J.A. Greening sample preparation in inorganic analysis // *Trends Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 45. – P. 79-92. – <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.015>.
74. Deaker M., Maher W. Determination of arsenic in arsenic compounds and marine biological tissues using low volume microwave digestion and electrothermal atomic absorption spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1999. – V. 14. – P. 1193-1207. – <https://doi.org/10.1039/a903790j>.
75. Momen A.A., Zachariadis G.A., Anthemidis A.N., Stratis J.A. (2008) Optimization and comparison of two digestion methods for multi-element analysis of certified reference plant materials by ICP-AES. Application of Plackett-Burman and central composite designs // *Microchimica Acta*. – 2008 – V. 160. – P. 397-403. – <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0776-1>.
76. Tessier A., Campbell P.G.O., Bisson M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals // *Analyt. Chem.* – 1979. – V.51. – P. 844-851. – <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.
77. Whalley C., Grant A. Assessment of the phase selectivity of European community Bureau of Referencn (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment // *Analyt. Chem. Acta*. – 1994. – V. 291. – P. 287-295.
78. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения // *Журнал аналитической химии*. – 2017. – Т. 72, № 2. – С. 129-146. – <https://doi.org/10.7868/S0044450217020141> (Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions // *Journal of analytical chemistry*. – 2017. – Vol. 72, № 2. – P. 99-118. – <https://doi.org/10.1134/S1061934817020149>).
79. 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.

80. Shabanova E.V., Vasil'eva I. E., Tausenev D.S., Scherbarth S., Pierau, U. Features of the "Plants" cluster in the collection of reference materials of Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. // Reference materials in measurement and technology. RMMT 2020 / Medvedevskikh, S.V., Sobina, E.P., Kremleva, O.N., Okrepilov, M.V. (eds). – Cham: Springer International Publishing, 2022. – P. 161-178. – https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8_13
81. 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.
82. ГСО 11961-2022. Государственный стандартный образец состава хвои сосны сибирской (ХСС-1). / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова. – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин". – [Электронный ресурс]. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19> (дата обращения 28.12.2022).
83. Kumkrong P., Mercier P.H.J., Pihilligawa Gedara I., Mihai O., Tyo D.D., Cindy J., Kingston D.M., Mester Z. Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediment certified reference materials by the BCR sequential extraction // Talanta. – 2021. – Vol. 221. – Article 121543 – DOI: <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2020.121543>
84. Kumkrong P., Mihai O., Mercier P.H.J., Gedara Pihilligawa I., Tyo D.D., Mester Z. Tessier sequential extraction on 17 elements from three marine sediment certified reference materials (HISS-1, MESS-4, and PACS-3) // Analytical and Bioanalytical Chemistry – 2021. – Vol. 413, № 4. – P. 1047-1057. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03063-z>.
85. Васильева И.Е., Пастухов М.В., Шабанова Е.В., Шакирова А.А., Сулопаров Д.А. Комплект стандартных образцов почв Свирской природно-техногенной территории // IV Съезд аналитиков России: Тезисы докладов / г. Москва (26-30 сентября 2022 г.). – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г. – С. 267. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.analystscongress.ru/iv/Shared%20Documents/2022-IVСъездАР-Тезисы-v9.pdf> (дата обращения 28.12.2022).
86. Шакирова А.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сулопаров Д.А., Пастухов М.В. Исследование однородности вещества почв Свирской природно-техногенной территории – кандидатов в стандартные образцы // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых), посвящённой 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона / г. Иркутск (21-25 ноября 2022 г.). – Т.2. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2022 г. – С. 226-228.

87. ГОСТ 8.531-2002 Межгосударственный стандарт. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 11 с.

88. ФР.1.31.2020.36185. Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. – Иркутск, ИГХ СО РАН, 2019. – 42 с.

89. International Association of Geoanalysts – [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.geoanalyst.org> (дата обращения 22.12.2022).

90. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Современные возможности определения состава и размера микрофаз благородных металлов методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии // IV Съезд аналитиков России: Тезисы докладов / г. Москва (26-30 сентября 2022 г.). – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г. – С. 14. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.analystscongress.ru/iv/Shared%20Documents/2022-IVСъездАР-Тезисы-v9.pdf> (дата обращения 28.12.2022).

91. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Современная парадигма геоанализа и определение благородных металлов в геологических пробах // XXIII Международная Чернышевская конференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тезисы докладов / Отв. за выпуск д.х.н. Л.М. Левченко. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022. – с. 194 – DOI: 10.26902/Chern-2022-007

ПРИЛОЖЕНИЕ А
НАУКОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРОЕКТА

Показатель	Значение показателя
	2022 г.
Общее количество научных сотрудников – исполнителей, в т.ч.:	11
– академиков РАН	0
– членов-корреспондентов РАН	0
– докторов наук	3
– кандидатов наук	6
– молодых ученых (до 39 лет включительно)	5
Количество основных публикаций, в т.ч.:	35
– монографий	3
– статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых в WoS и Scopus	8
– статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых только в РИНЦ	1
– объектов интеллектуальной собственности (патентов и других РИД)	0
– докладов в материалах конференций	23

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ПРОЕКТА

1. 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 (Agronomy-Basel)*. - 2022. - Vol. 12, N 2. - 454. DOI: 10.3390/agronomy12020454 (ИФ = 3,949 Q1 Q1).
2. 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. DOI: 10.14258/jcrpm.2022019135 (Scopus, RSCI WOS).
3. 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. DOI: 10.15372/GIPR20220208.
4. 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. DOI: 10.31857/S0132665122010048 (англ. DOI: 10.1134/S1087659622010047) (ИФ = 0,685 Q4)
5. 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. DOI: 10.1007/s44211-022-00186-4
6. 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. (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 Teconophysics*. – 2022. - Vol. 13, N. 2. - P. 0585. DOI: 10.5800/GT-2022-13-2-0585 (WOS))
7. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Vyambasuren 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, Md.F. Khan, B.J. Merkel, Z. Zhang, P. Li, A. Kallel, N. Khélifi (eds). – IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development. Springer Nature Switzerland AG, 2022. – P. 207-209. – https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-72543-3_46
8. 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>.
 9. 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.
 10. Shabanova E.V., Vasil'eva I. E., Tausenev D.S., Scherbarth S., Pierau, U. Features of the "Plants" cluster in the collection of reference materials of Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. // Reference materials in measurement and technology. RMMT 2020 / Medvedevskikh, S.V., Sobina, E.P., Kremleva, O.N., Okrepilov, M.V. (eds). – Cham: Springer International Publishing, 2022. – P. 161-178. – https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8_13
 11. 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.
 12. ГСО 11961-2022. Государственный стандартный образец состава хвои сосны сибирской (ХСС-1). / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова. – Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин". – [Электронный ресурс]. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19> (дата обращения 28.12.2022).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

СПИСОК КОНФЕРЕНЦИЙ С УЧАСТИЕМ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ ПРОЕКТА

- ❖ Семинар «Минералогия и музеи: синергия науки и искусства», посвященный году минералогии, объявленному Международной минералогической ассоциацией, и 205-летию со дня основания Российского минералогического общества (г. Иркутск, 31 марта 2022 г.)
 - Канева Е.В., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю. Высокотемпературное поведение амфибола калий-гастингсита.
- ❖ 43rd International Symposium on Archaeometry, 16 – 20 May 2022, Lisbon, Portugal (дистанционное участие, стендовые доклады):
 - 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.
 - 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.
- ❖ XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (IFS-2022), Москва, 22-27 августа 2022 г. (стендовые доклады):
 - Kaneva E., Radomskaya T., Belozerova O., Shendrik R. Spectroscopic and structural properties of natural turkestanite crystals.
 - Radomskaya T., Kaneva E., Pankrushina E., Kozlova A., Krasivykh V., Pankratov V., Shendrik R. Transition metal and intrinsic luminescence of scapolite under synchrotron radiation excitation.
- ❖ IV Всероссийская научная конференция с международным участием «Водные и экологические проблемы Сибири и Центральной Азии», г. Барнаул 29 августа – 3 сентября 2022 г. (устный доклад):
 - Амосова А.А., Просекин С.Н., Чубаров В.М., Мальцев А.С. Геоэкологическая оценка состояния техногенно-нагруженных пригородных районов г. Шелехов и г. Иркутск
- ❖ IV Съезд аналитиков России. 26-30 сентября 2022 г. Москва:
 - Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Современные возможности определения состава и размера микрофаз благородных металлов методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии / Тезисы докладов. – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г. – С. 14. (устный доклад)
 - Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Геоанализ: аналитические методы, стандартные образцы для градуирования и прослеживаемости результатов / Тезисы докладов. – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г. – С. 89. (устный доклад)
 - Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Особенности химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью систем микроволнового разложения / Тезисы докладов. – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г. – С. 266. (стендовый доклад)

- Васильева И.Е., Пастухов М.В., Шабанова Е.В., Шакирова А.А., Суслопаров Д.А. Комплект стандартных образцов почв Свирской природно-техногенной территории / Тезисы докладов. – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г. – С. 267. (стендовый доклад)
 - 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.
 - Чубаров В.М., Сычева В.И., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение основных рудных и породообразующих элементов хромовых руд.
 - 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 (устный доклад).
 - 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. (стендовый доклад)
 - Чубаров В.М., Мухамедова М.М., Степанова Е.М., Пашкова Г.В. Определение основных элементов в археологической керамике с помощью неdestructивного рентгенофлуоресцентного анализа. (стендовый доклад)
- ❖ XXIII Международная Черняевская конференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов, г. Новосибирск 03-07 октября 2022 г. (устный доклад):
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Современная парадигма геоанализа и определение благородных металлов в геологических пробах // Сборник тезисов докладов – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022. – С. 194. – DOI: 10.26902/Chern-2022-007
- ❖ 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):
- 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.
 - Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Белозерова О.Ю. Новые данные о слоистом силикате – туркестаните: применение мультиметодного подхода в исследовании минералов.
 - 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.
 - Амосова А.А., Чубаров В.М., Рентгенофлуоресцентный анализ образцов ограниченной массы для решения задач в геохимии, геоэкологии и археологии.
 - Бямбасурэн Ц., Очирбат Г., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Характеризация геохимических особенностей почвенного покрова г. Улан-Батор методами многомерного статистического анализа // Материалы Всероссийской конференции. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2022. – Т. 1. – С. 82-86.

- Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Особенности химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью системы микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW // Материалы Всероссийской конференции. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 1. – С. 198-200.
- Шакирова А.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сулопаров Д.А., Пастухов М.В. Исследование однородности вещества почв Свирской природно-техногенной территории – кандидатов в стандартные образцы // Материалы Всероссийской конференции. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 2. – С. 226-228.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ, ЗАДЕЙСТВОВАННЫХ В ПРОГРАММЕ

Научные сотрудники

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

Инженерно-технический персонал

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