

*На правах рукописи*



**АМОСОВА АЛЕНА АНДРЕЕВНА**

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ  
В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ  
ДЛЯ ПАЛЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

02.00.02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск – 2019

Работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

Научный руководитель: **Финкельштейн Александр Львович**, доктор технических наук, заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН

Официальные оппоненты: **Трунова Валентина Александровна**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория спектроскопии неорганических соединений, старший научный сотрудник

**Алов Николай Викторович**, кандидат физико-математических наук, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (г. Иркутск)

Защита диссертации состоится \_\_\_\_ декабря 2019 г. в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 002.109.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте ГЕОХИ РАН <http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2019/Кандидатские/Амосова/> и в библиотеке Института. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <https://vak.minobrnauki.gov.ru/>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



Захарченко Е.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) в последние десятилетия получил распространение при определении элементного состава озерных и морских отложений, информация о котором позволяет исследовать изменения природной среды и климата прошлого. Ненарушенные озерные отложения и торфяники современных болот являются природными архивами и используются для реконструкции природных условий за длительное время. Детальные высокоразрешающие региональные записи природной среды и климата прошлого являются частью данных, на которых основываются модели будущего глобального изменения климата. Интерес представляют вариации содержания основных породообразующих (петрогенных) элементов в озерных и торфяных отложениях, для определения которых используются методы атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой, атомной абсорбции, классический химический силикатный анализ и некоторые другие. Метод РФА обладает очевидным преимуществом в производительности по сравнению с упомянутыми методами, современная аппаратура обеспечивает прецизионность измерений аналитического сигнала. Однако правильность определения элементов остается предметом изучения при разработке методик анализа реальных объектов. Для рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов обычно используются сравнительно большие навески пробы 500 мг и более. Последнее обстоятельство затрудняет применение метода в случаях, когда масса материала для анализа ограничена, в частности, при исследованиях кернов озерных и торфяных отложений. Уменьшение величины шага опробования керна позволяет повысить временное разрешение климатических записей до нескольких десятилетий. Поэтому представляется актуальной разработка методик рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов из навесок менее 500 мг. Особую актуальность приобретает применение метода РФА для определения породообразующих элементов в торфяных отложениях, содержащих в отдельных случаях более 70 % органического вещества и плохо поддающихся гомогенизации сплавлением, обычно используемой при анализе горных пород.

**Цель работы** состоит в разработке методических процедур рентгенофлуоресцентного определения содержания основных породообразующих элементов из навесок менее 500 мг в образцах озерных и торфяных отложений для палеоэкологических исследований.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

– разработать способ подготовки проб гомогенизацией сплавлением малой навески для РФА изверженных и осадочных горных пород и провести его метрологические исследования;

– исследовать возможность и оценить погрешности рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из прессованных порошковых образцов торфяных отложений с широкими вариациями содержания органического вещества;

- апробировать разработанный способ РФА для определения химического состава реальных образцов торфяных и озерных отложений;
- исследовать изменчивость содержаний основных породообразующих элементов по глубине озерных и торфяных отложений для реконструкций природных условий в Восточной Сибири в голоцене с временным разрешением приблизительно 100 лет.

#### **Научная новизна:**

1. Разработан способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из малых навесок (110 мг) образцов изверженных и осадочных горных пород, гомогенизированных сплавлением с метаборатом лития. Показано, что предлагаемый способ для широкого диапазона изверженных пород от ультраосновного до кислого состава и осадочных пород карбонатно-силикатного состава обеспечивает погрешность определения, сопоставимую с методикой РФА, оперирующей навеской 500 мг.

2. Разработан способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из прессованных порошковых образцов торфяных отложений массой 300 мг с широкими вариациями содержания органического вещества, достигающего 70 %.

3. Получены теоретические и экспериментальные оценки влияния гранулометрического и минерального состава торфяных отложений на интенсивность рентгеновской флуоресценции. Показано, что истирание проб до достижения среднего размера частиц менее 20 мкм снижает погрешность результатов РФА торфяных отложений.

4. На основании данных РФА озерных и торфяных отложений проведены первые реконструкции истории процессов химического выветривания в пойме реки Сенцы и Баунтовской впадине (Восточная Сибирь) с высоким временным разрешением приблизительно 100 лет.

**Практическая значимость.** Разработанные способы РФА применены для изучения кернов отложений озер Каскадное, Баунт, Арахлей, Шас-Нур и торфяных отложений пойм рек Енгарги и Сенцы (Восточная Сибирь), внедрены в аналитическую практику ИГХ СО РАН и используются для анализа других геохимических объектов ограниченной массы.

Результаты определений в совокупности с данными других методов (палинологического анализа, радиоуглеродного анализа и др.) легли в основу палеоэкологических реконструкций условий окружающей среды Восточной Сибири. Исследования выполнены в соответствии с тематическими планами ИГХ СО РАН № 69.1.1 «Динамика природной среды и климата плейстоцена и голоцена Южной Сибири и Монголии на основе изучения осадочных бассейнов озер и болотных систем с применением биостратиграфических, геохимических, радиофизических методов для установления ее хронологии и причин» (2013-2017 гг.) и № 0350-2016-0026 «Эволюция экосистем Внутренней Азии в позднем кайнозое - экологические сценарии» (2013-2020 гг.).

Полученные результаты являются частью исследований, проведенных в рамках проектов РФФИ: № 16-35-00235 мол\_а, № 19-05-00328 А, № 16-05-00586 А, №15-05-01644 А, № 15-35-20293 мол\_а\_вед и проекта РНФ № 16-17-10079.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из гомогенизированных сплавлением малых навесок (110 мг) образцов изверженных и осадочных горных пород.
- Способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из прессованных порошковых образцов торфяных отложений массой 300 мг с широкими вариациями содержания органического вещества.
- Результаты применения разработанных способов РФА для исследования торфяных и донных отложений рек и озер Восточной Сибири, которые в сочетании с результатами биостратиграфических исследований позволили построить высокоразрешающие записи интенсивности процессов химического выветривания в прошлом, что существенно повышает надежность палеоэкологических реконструкций.

**Личный вклад автора.** Основные результаты, изложенные в работе, получены лично диссертантом. Постановка задач, обсуждение методов, результатов и подготовка материала для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Личный вклад автора в большинстве публикаций является определяющим.

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на следующих региональных, всероссийских и международных конференциях: 4th Conference on X-Ray Analysis (Улан-Батор, Монголия, 2015), European Conference on X-Ray Spectrometry (Гётеборг, Швеция, 2016), X Всероссийская научная конференция с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 2016), International Conference «Paleolimnology of Northern Eurasia Experience, Methodology» (Якутск, 2016), XXVII Всероссийская молодежная конференция с участием исследователей из других стран «Строение литосферы и геодинамика» (Иркутск, 2017), Colloquium Spectroscopicum Internationale XL (Пиза, Италия, 2017), Всероссийская конференция с международным участием «Современные направления развития геохимии» (Иркутск, 2017), Третий съезд аналитиков России (Москва, 2017), Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии - 2018» (Иркутск, 2018), European Conference on X-Ray Spectrometry (Любляна, Словения, 2018), 10th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials (Сидней, Австралия, 2018), 5th International Conference on X-ray analysis (Улан-Батор, Монголия, 2018), Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды с международным участием «Экоаналитика-2019» (Пермь, 2019), International Symposium «Life and Earth Sciences and Sustainable Global and Regional Development» (Горно-Алтайск, 2019).

**Публикации.** По результатам диссертационной работы имеется 22 публикации, в том числе 3 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и

Scopus, 2 статьи в журнале, рекомендуемом ВАК, и 2 статьи в журнале, индексируемом в базе РИНЦ; 15 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка сокращений, изложенных на 142 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц, 24 рисунка, 10 приложений и список литературы, насчитывающий 166 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность темы, формулируются цель и задачи диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту, новизна и практическая значимость результатов.

**В главе 1** обобщена информация, посвященная способам анализа донных отложений рентгенофлуоресцентным методом в различных аппаратных модификациях (литературный обзор). Рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией (РФА ВД) обеспечивает лучшие характеристики определения, как основных породообразующих элементов, так и микроэлементов по сравнению с другими модификациями метода РФА. Гомогенизация сплавлением с флюсом позволяет минимизировать или устранить влияние эффектов, обусловленных гранулометрическим и минеральным составом, на аналитический сигнал. Остается недостаточно изученной возможность применения метода РФА ВД с гомогенизацией сплавлением для анализа озерных и торфяных отложений. Поиск компромисса между точностью определения и производительностью РФА ВД порошковых и гомогенизированных проб при исследовании кернов донных отложений остается актуальным.

**Глава 2** посвящена разработке способа рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из малых навесок в изверженных и осадочных горных породах с гомогенизацией образцов сплавлением с боратными флюсами. **В первом разделе** приведены краткие характеристики исследуемых горных пород; **во втором** – описана подготовка проб к РФА. Флюсы и степени разбавления для определения основных породообразующих элементов из малых навесок в изверженных горных породах выбирали на основании литературных данных. Исследованы три способа подготовки малых навесок проб и способ подготовки из навески 500 мг, который используется в лаборатории рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН. Стандартные и анализируемые образцы предварительно прокаливали в течение 4 часов в муфельной печи при температуре 950 °С. Величины потерь при прокаливании (ППП), отражающие относительное содержание в образцах отложений H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и органических соединений, определяли гравиметрическим методом.

Навески прокаленных образцов сплавливали с флюсами в соотношениях, представленных в Таблице 1, с добавлением 7 капель 4 % раствора LiBr в платиновых тиглях в электропечи TheOX (Claisse, Канада) при температуре 1050 °С. Полученный расплав выливался на платиновые изложницы. Время сплавления и охлаждения

образца составляло 19 минут.

Масса образца и флюса подобрана таким образом, чтобы из полученного расплава после выливания в центре изложницы формировался диск диаметром 10-12 мм (способы I-III), подходящий для измерения с использованием коллиматорной маски диаметром 8 мм, имеющейся в аппаратурном оснащении используемого спектрометра S8 Tiger. Образцы, приготовленные по способу IV, формировались на изложнице и покрывали ее полностью (диаметр диска 32 мм). Масса навески пробы 110 мг в способах II и III обеспечивала воспроизводимое формирование из расплава дисков диаметром не менее 10 мм.

Таблица 1 – Способы подготовки проб изверженных горных пород к РФА

Способ	Навеска, г	Флюс	Соотношение проба:флюс
I	0.05	0.35 г $\text{LiBO}_2$ + 0.80 г $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1:23
II	0.11	1.1 г $\text{LiBO}_2$	1:10
III	0.11	1.1 г $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1:10
IV	0.50	2.15 г $\text{LiBO}_2$ + 5.35 г $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1:15

**Третий раздел** посвящен выбору условий возбуждения и измерения аналитических линий. Измерения выполнены на волноводдисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия) с рентгенооптической схемой по Соллеру. Для возбуждения флуоресцентного излучения используется рентгеновская трубка с родиевым анодом (номинальная мощность до 4 кВт); для регистрации излучения – пропорциональный или сцинтилляционный детекторы.

На Рисунке 1 приведен пример спектра стандартного образца (СО) изверженной горной породы основного состава СГД-2а (габбро эссекситовое) в области длин волн аналитических линий основных породообразующих элементов.

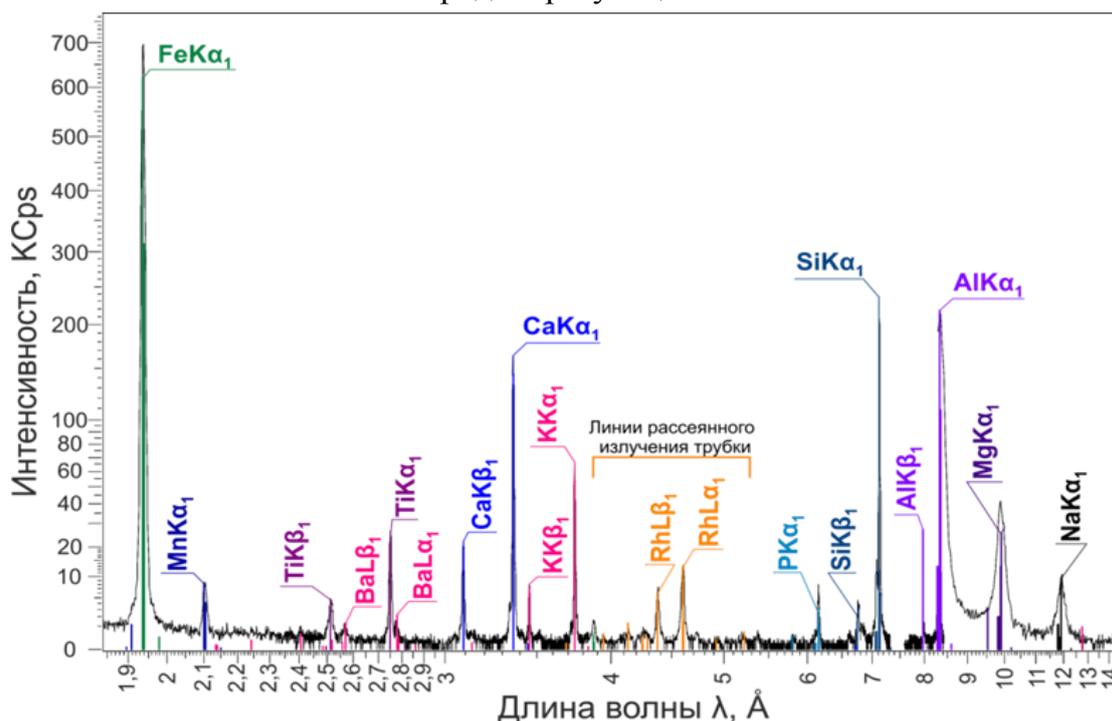


Рисунок 1 – Рентгеновский спектр в области аналитических линий петрогенных элементов СО изверженной горной породы СГД-2а

Как видно из Рисунка 1, для большинства  $K\alpha$ -линий петрогенных элементов, выбранных в качестве аналитических, спектральные наложения практически отсутствуют. Учет спектральных наложений необходим в области аналитических линий  $Ti K\alpha$  и  $Ba L\alpha$ .

Использовали напряжение на рентгеновской трубке 30 кВ для аналитических линий от Na до Ca и 50 кВ для линий Ti, Mn и Fe. Для аналитических линий элементов от Na до Ca выбрали коллиматоры с угловой расходимостью  $0.46^\circ$ , обеспечивающие достаточную скорость счета (более 5-10 кимп/с) и разрешающую способность. Время измерения выбирали таким образом, чтобы обеспечить погрешность измерения скорости счета на аналитических линиях для СО изверженной горной породы основного состава СГД-2а, приготовленного по способу I, на уровне менее 0.3 отн. % для Al, Si, Fe и менее 1 отн. % для остальных элементов. Суммарная экспозиция измерения одной пробы составляла приблизительно 10 минут.

**Четвертый раздел** содержит результаты исследований по выбору оптимального способа подготовки проб к РФА. Для этого использовали СО горных пород ультраосновного (СДУ-1, MGL-GAS), основного (СГД-2а, СТ-2а), среднего (ССн-1, СКД-1, СА-1, ГБПг-1) и кислого (СГ-3, СГ-4, MGL-OshBO) состава. Используя способы I-IV, из каждого СО приготовили два излучателя, каждый из которых был измерен пять раз. Такое планирование эксперимента по схеме дисперсионного анализа позволило разложить суммарную дисперсию (коэффициент вариации  $V_{\Sigma}^2$ ) на составляющие<sup>1</sup>:  $V_{\Sigma}^2 = V_{ПП}^2 + V_B^2$  (1), где  $V_B$  - коэффициент вариации, характеризующий погрешность измерения интенсивности аналитических линий, включая установку излучателей в спектрометр;  $V_{ПП}$  - коэффициент вариации, характеризующий нестабильность физико-химических свойств излучателей (неоднородность сплава, вариация размеров и формы стеклянной капли и точность взятия навесок пробы и флюса).

Здесь и далее коэффициенты вариации сопоставляли с допустимыми средними квадратическими отклонениями результатов анализа  $\sigma_{д,r}(\Delta)$ , регламентированными отраслевым стандартом<sup>2</sup>, который устанавливает порядок статистического контроля показателей качества точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа и распространяется на анализы горных пород и объектов окружающей среды, являющихся предметом исследований настоящей работы. Третьей категории точности соответствуют результаты рядового лабораторного количественного анализа, среднее квадратическое отклонение результатов которого не должно превышать допустимых значений  $\sigma_{д,r}(\Delta)$ .

<sup>1</sup> Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.

<sup>2</sup> 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.: ВИМС, 2005. 24 с.

В Таблице 2 приведены суммарные коэффициенты вариации ( $V_{\Sigma}$ ), характеризующие погрешность результатов РФА, и значения  $\sigma_{д,р}(\Delta)$  для средних значений каждого диапазона содержаний элементов в пересчете на оксиды.

Таблица 2 – Оценка погрешности подготовки проб СО изверженных горных пород

Компонент	Диапазон содержаний, мас. %	$\sigma_{д,р}(\Delta)$ , % отн. (для диапазона, мас. %)	$V_{\Sigma}$ , %			
			I	II	III	IV
СО пород ультраосновного состава (MGL-GAS, СДУ-1)						
SiO <sub>2</sub>	38.54-39.92	<b>1.3</b> (30.0-39.9)	1.2	0.8	0.7	0.8
MgO	38.22-41.86	<b>1.0</b> (40.0-49.9)	0.9	0.6	0.8	1.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48-0.97	<b>15.0</b> (0.50-0.99)	6.5	6.4	3.7	2.2
CaO	0.68-1.52	<b>9.0</b> (1.0-1.9)	4.3	3.0	1.4	0.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.00-8.91	<b>4.3</b> (5.0-9.9)	1.0	1.5	0.6	0.7
СО пород основного и среднего состава (СГД-2а, СТ-2а, ССН-1, СКД-1, СА-1, ГБПг-1)						
SiO <sub>2</sub>	46.63-64.92	<b>0.8</b> (50.0-59.9)	0.8	0.8	0.7	0.4
MgO	0.18-7.51	<b>6.5</b> (2.0-4.9)	5.0	2.9	5.5	4.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.63-22.5	<b>3.5</b> (10.0-19.9)	1.1	0.7	0.8	0.3
CaO	0.48-10.68	<b>5.0</b> (5.0-9.9)	1.8	3.1	2.3	1.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.35-14.62	<b>4.3</b> (5.0-9.9)	0.7	0.9	2.5	0.4
СО пород кислого состава (СГ-3, СГ-4, MGL-OshBO)						
SiO <sub>2</sub>	71.72-74.76	<b>0.7</b> (60.0-69.9)	0.6	0.8	1.7	0.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.64-16.12	<b>3.5</b> (10.0-19.9)	1.0	0.7	1.6	0.6
CaO	0.32-0.44	<b>16.0</b> (0.20-0.49)	7.5	4.3	2.4	1.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5-4.5	<b>7.0</b> (2.0-4.9)	2.7	1.2	2.3	1.2
Na <sub>2</sub> O	4.13-5.34	<b>8.0</b> (2.0-4.9)	4.1	1.2	2.3	1.3
K <sub>2</sub> O	3.58-5.08	<b>8.0</b> (2.0-4.9)	0.9	0.6	1.3	0.4

На Рисунке 2 приведено графическое представление результатов оценки суммарных коэффициентов вариации  $V_{\Sigma}$  для четырех способов подготовки проб (Таблица 1).

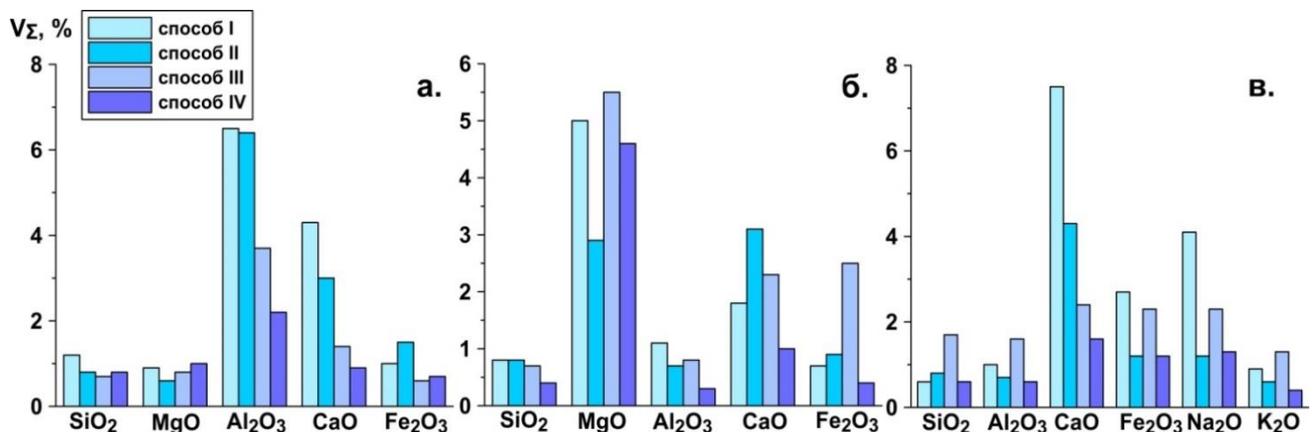


Рисунок 2 – Сравнение суммарных коэффициентов вариации для четырех способов подготовки проб изверженных горных пород: а - ультраосновного состава; б - основного и среднего состава; в - кислого состава

В половине случаев значения  $V_{III}$  оказались незначимы на фоне  $V_B$ . Суммарные коэффициенты вариации  $V_\Sigma$  для всех исследуемых типов пород для способов I-IV для всех определяемых элементов, за исключением определения  $\text{SiO}_2$  в породах кислого состава способами II и III, не превышают  $\sigma_{д,р}(\Delta)$ . Значения  $V_\Sigma$  для способа III меньше, чем для способов I и II только для образцов пород ультраосновного состава, что согласуется с литературными данными. Установлено, что для стандартных образцов горных пород основного, среднего и кислого состава способ II (навеска пробы 110 мг и 1.1 г  $\text{LiBO}_2$ ) обеспечивает в большинстве случаев меньшее значение  $V_\Sigma$ .

Для выбора способа пробоподготовки исследуемых типов пород к РФА в качестве параметра оптимизации также использовали стандартное отклонение ( $S_0$ ), характеризующее остаточную погрешность определения компонентов с помощью выбранной градуировочной функции.

Градуировочными образцами являлись стандартные образцы, разработанные ИГХ СО РАН и Центральной геологической лабораторией Монголии, охватывающие диапазон содержаний основных компонентов в изверженных горных породах от ультраосновного до кислого состава: СДУ-1, СТ-2а, СГД-1А, СА-1, ГБПг-1, СНС-2, ССн-1, ССв-1, СГ-1А, СГ-2, СГ-3, MGL-OshBO и СО метаморфической породы СИ-2. Стандартные образцы готовили к РФА в соответствии со способами I-IV.

Для коррекции матричных эффектов применили алгоритм программного обеспечения SpectraPlus спектрометра S8 Tiger, основанный на использовании способа полуэмпирических уравнений связи (вариант способа Йонха):

$$C_i = R_i \cdot \left( 1 + \sum_{j \neq 1}^n \alpha_{ij} \cdot C_j \right), \quad (2)$$

где  $\alpha_{ij}$  – коэффициенты матричной коррекции, рассчитанные из теоретических выражений для интенсивностей флуоресценции в программном обеспечении для составов СО, используемых для построения градуировочной функции;  $C_i$  и  $C_j$  – концентрации определяемого ( $i$ ) и влияющего ( $j$ ) элемента матрицы;  $R_i$  – определяется из уравнения:

$$R_i = a_0 + a_1 I_i + a_2 I_i^2, \quad (3)$$

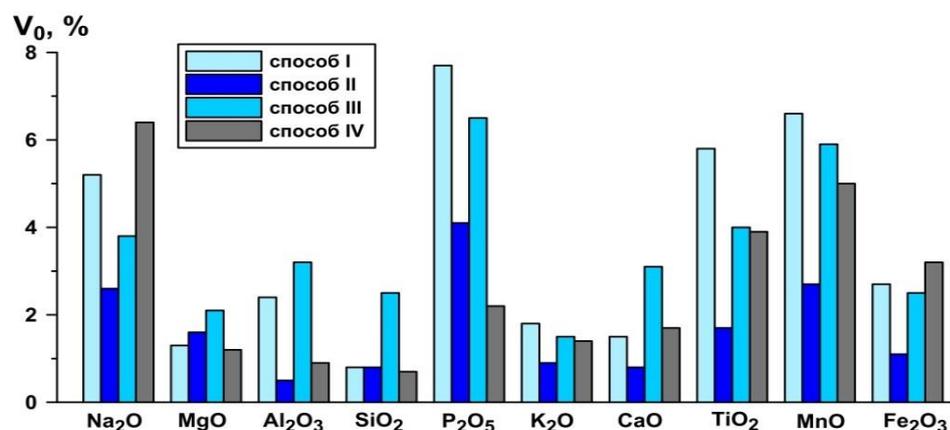
где  $I_i$  – экспериментальная интенсивность аналитической линии определяемого элемента  $i$  с поправкой на фон;  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  – коэффициенты градуировочной функции.

В Таблице 3 приведены диапазоны содержаний определяемых компонентов в градуировочных образцах, значения  $\sigma_{д,р}(\Delta)$  и коэффициенты вариации  $V_0$ , характеризующие остаточную погрешность градуировочных функций, рассчитанные для каждого определяемого элемента по формуле:  $V_0 = S_0 / C_{cp} * 100 \%$  (4), где  $C_{cp}$  – среднее значение из диапазона содержаний в СО.

На Рисунке 3 приведено графическое представление, демонстрирующее влияние способа подготовки проб на величину  $V_0$ . Как видно из данных Таблицы 3, значения  $V_0$  для всех определяемых элементов и способов пробоподготовки не превышают значений  $\sigma_{д,р}(\Delta)$  для средних значений диапазонов измерений, за исключением определения содержания  $\text{SiO}_2$  при способе пробоподготовки III.

Таблица 3 – Характеристики градуировочных функций

Компонент	Диапазон содержаний, мас. %	$\sigma_{д,р}(\Delta)$ , % отн. (для диапазона, мас. %)	$V_0$ , %			
			I	II	III	IV
Na <sub>2</sub> O	0.03-9.94	8.0 (2.0-4.9)	5.2	2.6	3.8	6.4
MgO	0.05-41.86	4.6 (5.0-9.9)	1.3	1.6	2.1	1.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.97-28.50	3.5 (10.0-19.9)	2.4	0.5	3.2	0.9
SiO <sub>2</sub>	12.35-74.76	0.8 (50.0-59.9)	0.8	0.8	2.5	0.7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01-1.01	9.3(0.10-0.19)	7.7	4.1	6.5	2.2
K <sub>2</sub> O	0.01-18.00	8.0 (2.0-4.9)	1.8	0.9	1.5	1.4
CaO	0.14-38.48	5.0 (5.0-9.9)	1.5	0.8	3.1	1.7
TiO <sub>2</sub>	0.018-1.71	9.0 (0.50-0.99)	5.8	1.7	4.0	3.9
MnO	0.009-0.28	11.0 (0.10-0.19)	6.6	2.7	5.9	5.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5-14.62	4.3 (5.0-9.9)	2.7	1.1	2.5	3.2

Рисунок 3 – Сравнение коэффициентов вариации  $V_0$  для четырех способов подготовки проб

На основании проведенных исследований способ с использованием навески пробы 110 мг и 1.1 г метабората лития (способ II) выбран как оптимальный, поскольку он обеспечивает наименьшие погрешности результатов РФА среди способов с использованием малой навески (способы I - III). Показано, что погрешность  $V_0$  для выбранного способа II оказалась сопоставима или ниже по сравнению со способом IV (навеска пробы 500 мг) для большинства компонентов.

**В пятом разделе** представлены оценки случайных и систематических погрешностей анализа изверженных горных пород с использованием выбранного способа гомогенизации (способ II). Построение градуировочных функций (уравнения 2 и 3) проводили с использованием 29 стандартных образцов, охватывающих диапазон содержаний основных компонентов в изверженных горных породах от ультраосновного до кислого состава: СГД-1А, СГД-2а, СТ-1А, ССн-1, СНС-2, СКД-1, ССв-1, СГ-1А, СГ-2, СГ-3 (ИГХ СО РАН); ДВМ (НИИПФ ИГУ), DTS-1, ВСР-2, DNC-1, AGV-2, STM-1, GSP-2, GA, RGM-1 (Геологическая служба США), JG-2 (Геологическая служба Японии); SW (Центральный геологический институт Германии); MBL-1, MBL-D, MGR-N, MGR-T, MDR, LNS, MGT-1 и MGL-OshBO (Центральная геологическая лаборатория Монголии).

Таблица 4 – Характеристики градуировочных функций

Компонент	Диапазон содержаний, мас. %	$V_0$ , %	$LLD$ , мас. %
Na <sub>2</sub> O	0.18 - 9.94	2.9	0.04
MgO	0.04 - 49.59	2.9	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19 - 26.26	1.1	0.01
SiO <sub>2</sub>	39.04 - 76.95	0.8	0.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.013 - 0.70	1.6	0.01
K <sub>2</sub> O	0.105 - 18.00	1.5	0.01
CaO	0.14 - 14.99	3.0	0.005
TiO <sub>2</sub>	0.016 - 2.68	3.3	0.01
MnO	0.009 - 0.22	4.2	0.005
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50 - 15.22	1.3	0.005

В Таблице 4 приведены диапазоны содержаний определяемых компонентов, коэффициенты вариации  $V_0$  и пределы обнаружения ( $LLD$ ), рассчитанные по  $3\sigma$ -критерию. Интенсивность фона измеряли вблизи аналитической линии с одной или двух сторон от пика в зависимости от наклона (крутизны) линии и присутствия наложения линий других элементов. Показано, что для Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> величины  $V_0$  не превышали 3 %, для TiO<sub>2</sub> и MnO не превышали 5 %.

Метрологические исследования способа проводили с использованием стандартных образцов СГД-2а, ССв-1, СКД-1, RGM-1, LNS, MDR, ССн-1, СНС-2, СДУ-1, ОРУ-1, СТ-2а, W-2, MGL-AND, QLO-1, ГБПг-1, СГ-3 и СГ-4.

Таблица 5 – Оценка прецизионности определения элементов в изверженных горных породах

Компонент	Диапазон содержаний, мас. %	$V_r$ , %	$V_{Rr}$ , %	$\sigma_{D,r}(\Delta)$ , % отн.
Na <sub>2</sub> O	1.0-4.0	3.4	0.9	8.0
	4.0-10.0	1.8	0.4	5.4
MgO	0.1-1.0	6.8	5.5	16.0
	1.0-5.0	2.0	0.6	6.5
	5.0-50.0	0.8		3.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-21.0	1.1	2.0	3.5
SiO <sub>2</sub>	40.0-75.0	0.5	0.6	0.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01-0.20	6.3	3.9	12.0
	0.2-1.0	4.4		8.2
K <sub>2</sub> O	0.01-1.0	4.5	2.2	12.0
	1.0-4.0	1.0	0.6	8.0
	4.0-18.0	0.6	0.2	5.4
CaO	0.3-3.0	1.5	1.0	9.0
	3.0-11.0	0.7		5.0
TiO <sub>2</sub>	0.02-0.50	3.2	3.2	11.0
	0.5-2.0	1.6	1.0	7.0
MnO	0.01-0.10	4.4	2.6	17.0
	0.1-0.2	2.7		11.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-5.0	0.5	0.4	7.0
	5.0-15.0	0.4		2.1

Повторяемость и внутрилабораторную прецизионность результатов РФА оценивали по алгоритмам, описанным в работе<sup>1</sup>. Из каждой пробы готовили по два излучателя и каждый анализировали пять раз с интервалом в 1 час. В условиях внутрилабораторной прецизионности каждую пробу анализировали два раза в разные дни. Точечными оценками повторяемости и внутрилабораторной прецизионности служили коэффициенты вариации соответственно  $V_r$  и  $V_{Rr}$ . В зависимости от ширины диапазонов определяемых содержаний результаты анализа разбивали на поддиапазоны: для MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и K<sub>2</sub>O на 3 поддиапазона, для Na<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, MnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 поддиапазона, для

SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поддиапазоны не разбивали. Рассчитали значения дисперсий

повторяемости ( $V_r^2$ ) и внутрилабораторной прецизионности ( $V_{Rl}^2$ ) для каждого поддиапазона. С помощью F-критерия проверили однородность дисперсий  $V_r^2$  и  $V_{Rl}^2$  для соседних поддиапазонов. При однородности дисперсий соседние поддиапазоны объединяли и рассчитывали средние значения  $V_r$  и  $V_{Rl}$  (Таблица 5). Установлено, что для всех определяемых элементов коэффициенты  $V_r$  и  $V_{Rl}$  не превышают значений  $\sigma_{d,r}(\Delta)$ .

Правильность результатов РФА оценивали с использованием СО горных пород СДУ-1, ОРУ-1, СТ-2а, W-2, MGL-AND, QLO-1, HNS, ГБПг-1, JG-1а и СГ-4, покрывающих диапазон изверженных горных пород от ультраосновного до кислого составов. Установлено, что расхождение между найденными и аттестованными содержаниями компонентов в СО носит случайный характер.

Процедура гомогенизации материала сплавлением с метаборатом лития позволила определять методом РФА в дополнении к 10 основным породообразующим элементам микроэлементы (Ba, Sr и Zr) в широком диапазоне концентраций. Содержания Sr и Zr определяли способом стандарта фона, что позволило учесть вариацию толщины излучателей. Продемонстрирована возможность использования полученных дисков для определения из одной навески пробы массой 110 мг помимо породообразующих элементов методом РФА также ряда микроэлементов методом ИСП-МС, что снижает затраты по сравнению с отдельной подготовкой образцов для этих методов.

**Шестой раздел** посвящен исследованию возможности применения новых процедур подготовки проб (способ II) для анализа осадочных горных пород. Исследования выполняли с использованием СО донных отложений производства ИГХ СО РАН: БИЛ-1, БИЛ-2, СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5, СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3, СГХМ-4, СИ-1, СИ-2 и СИ-3; Научно-исследовательского института прикладной физики Иркутского государственного университета: СДО-1, СДО-2, СДО-3, СДО-8, СДО-9 и СА-1; Центрального геологического института Германии: КН-1 и КН-2. Также использовали образцы, химический состав которых был определен в рамках программы GeoPT: СН-1 (GeoPT 10), UoK Loess (GeoPT 13), SdAR-1 (GeoPT 31). Для коррекции матричных эффектов использовали полуэмпирические уравнения связи программного обеспечения SpectraPlus (уравнения 2 и 3).

В Таблице 6 приведены диапазоны содержаний определяемых компонентов в пересчете на прокаленную пробу, коэффициенты вариации  $V_0$ , и суммарные коэффициенты вариации ( $V_{\Sigma}$ ), характеризующие погрешность результатов РФА. Значения множественных коэффициентов детерминации ( $R^2$ ), характеризующих соответствие результатов РФА и аттестованных значений для гомогенизированных сплавлением СО осадочных горных пород, превышают 0.995. Оценки коэффициентов вариации  $V_{\Sigma}$  получали с использованием СО СГХМ-1, СГХМ-2 и СГХМ-4. Для всех определяемых компонентов величины  $V_{\Sigma}$  не превышали  $\sigma_{d,r}(\Delta)$ , при этом основной вклад в погрешность результатов РФА вносит пробоподготовка. Показано, что для  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$  и  $Fe_2O_3$  величины  $V_0$  для градуировочных функций не превышали 3 % отн., для  $Na_2O$  и  $P_2O_5$  – 7 % отн.

Таблица 6 – Погрешности результатов РФА осадочных горных пород

Компонент	Диапазон содержания, мас. %	$V_0$ , %	$V_{\Sigma}$ , %
Na <sub>2</sub> O	0.15-5.39	5.8	3.3
MgO	0.51-38.24	2.1	1.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.79-20.23	1.3	1.2
SiO <sub>2</sub>	5.02-74.60	0.9	0.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03-2.43	6.5	3.4
K <sub>2</sub> O	0.63-4.02	1.2	0.7
CaO	0.44-76.90	2.1	1.7
TiO <sub>2</sub>	0.05-2.53	1.2	1.7
MnO	0.04-1.95	1.4	1.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.86-14.15	0.9	0.6

Правильность результатов рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов оценили сопоставлением с данными, полученными методами атомно-абсорбционной спектрометрии, спектрофотометрии и атомно-эмиссионной пламенной фотометрии (методики НСАМ № 138-Х, НСАМ № 172-С, НСАМ № 61-С). Использовали восемь объединенных проб керна донных отложений озера Баунт (Республика Бурятия). В Таблице 7

приведены минимальные ( $C_{min}$ ) и максимальные ( $C_{max}$ ) содержания породообразующих элементов, коэффициенты вариации ( $V_{PX}$ ), характеризующие расхождение между результатами, полученными с помощью РФА и методик сравнения, и величины  $\sigma_{д,г}(\Delta)$  для каждого определяемого компонента.

Таблица 7 – Оценка правильности результатов РФА озерных отложений

Характеристики	Компонент									
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$C_{min}$ , мас. %	1.6	1.4	12.4	54.1	0.2	1.9	1.3	0.5	0.2	6.4
$C_{max}$ , мас. %	1.9	1.7	14.9	58.3	0.6	2.2	1.5	0.6	0.3	7.7
$V_{PX}$ , %	9.6	5.7	1.8	0.7	7.8	3.8	4.6	5.9	5.9	2.8
$\sigma_{д,г}(\Delta)$ , отн %	10.0	9.0	3.5	0.8	8.2	10.0	9.0	9.0	8.0	4.3

Как видно из данных Таблицы 7, для всех определяемых элементов величины  $V_{PX}$  не превышают значений  $\sigma_{д,г}(\Delta)$ . Установлено, что результаты РФА соответствуют III категории точности количественного химического анализа.

**Глава 3** посвящена разработке способа рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в порошковых пробах торфяных отложений. В первом разделе описана подготовка порошковых проб массой 300 мг. Анализируемый материал из разреза торфяных отложений поймы реки Сенцы (Республика Бурятия) просушивали в сушильном шкафу при температуре 85 °С для удаления влаги до постоянной массы, затем истирали в яшмовой ступке до получения однородного порошкового материала. Образцы торфяных отложений и СО осадочных горных пород прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты.

Во втором разделе представлены теоретические и экспериментальные оценки влияния минерального и гранулометрического составов на интенсивность рентгеновской флуоресценции в образцах торфяных отложений. Изучили зависимости интенсивности ( $I$ ) от размера частиц ( $d$ ) порошковой смеси минералов,

присутствующих в торфяных отложениях. Расчеты выполняли для модельной смеси минералов и целлюлозы как модели органической составляющей торфа, представленной главным образом растительными фрагментами. Расчеты проводили по выражениям работы<sup>3</sup>.

На Рисунке 4 в качестве примера приведены расчетные зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции аналитических линий Si и Ca, обычно присутствующих в значительных содержаниях в образцах торфяных отложений, для некоторых основных пороодообразующих минералов.

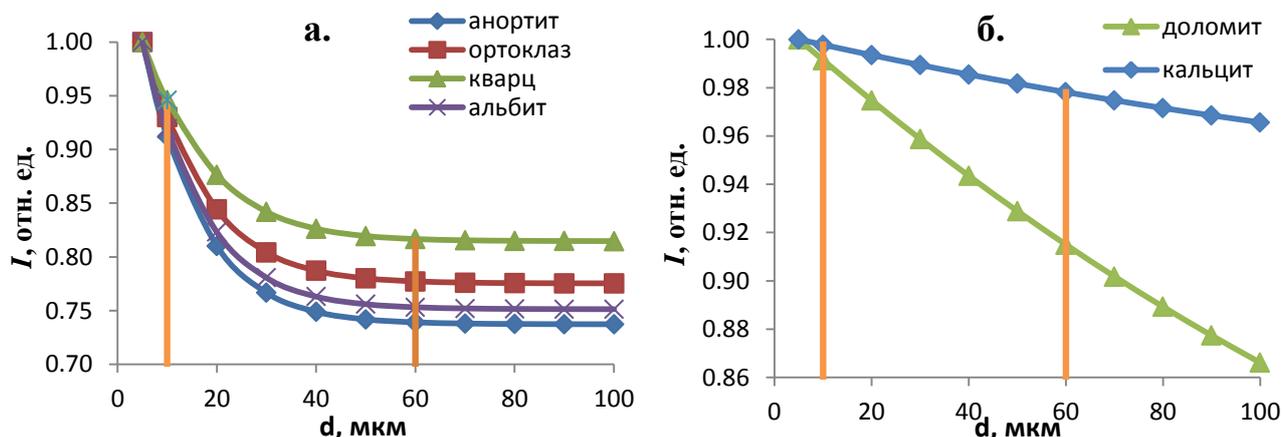


Рисунок 4 – Зависимости интенсивности флуоресценции аналитических линий от размера частиц минералов в смеси с целлюлозой в соотношении 1:1  
 а. – Si Kα-линии (анорит, ортоклаз, кварц, альбит); б. – Ca Kα-линии (доломит, кальцит)

Интенсивности на Рисунке 4 (а, б), нормированы на интенсивность излучения пробы, имеющей размер частиц 5 мкм. Из анализа данных гранулометрического состава СО осадочных горных пород и истертых образцов торфяных отложений, полученных с использованием лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия), следует, что средний размер частиц варьирует в диапазоне 10-60 мкм, который отмечен на Рисунке 4 вертикальными линиями. Обнаружено, что в областях средних размеров частиц 10-60 мкм интенсивность аналитической линии Si изменяется в анортите и альбите на 17 %, в кварце – на 13 %, в ортоклазе – на 15 %; для линии Ca в доломите на 2 % и в кальците на 8 %. В области размеров частиц более 50 мкм интенсивность флуоресценции Mg и Si практически не изменяется. В то же время для аналитических линий K, Ca и Fe изменение интенсивности флуоресценции в области размеров частиц более 50 мкм составляет 3-15 %. Кроме того, при фиксированном размере частиц вариации интенсивности флуоресценции элементов в различных минералах составляют 5-10 %. Таким образом, измельчение не позволяет ослабить влияние эффекта гранулометрического состава одновременно для всех петрогенных элементов. Приведенные оценки показывают, что при неконтролируемом размере частиц порошковых проб погрешность может в несколько раз превышать погрешность анализа гомогенизированных образцов.

<sup>3</sup> Финкельштейн А.Л., Гуничева Т.Н. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – № 11, Том 73. – С. 21-24.

Проведены экспериментальные оценки влияния гранулометрического состава на погрешность определения элементов с помощью однофакторного и двухфакторного дисперсионного анализа для серии проб торфяных отложений поймы реки Енгарги с диапазоном величин ППП от 6 до 66 %. На первом этапе для оценки погрешности пробоподготовки образцов по схеме однофакторного дисперсионного анализа использовали десять однократно истертых в яшмовой ступке проб. Затем каждая проба была подвергнута дополнительному истиранию в планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch, Германия) в стаканах из карбида вольфрама в течение 30 минут. Гранулометрический состав исследуемых образцов определяли на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22. Средний размер частиц проб торфа поймы реки Енгарги после однократного истирания в яшмовой ступке изменялся от 44 до 77 мкм, после дополнительного истирания в планетарной мельнице средний размер частиц составлял 11-16 мкм. Из каждого образца однократно истертой и дополнительно истертой пробы приготовили по три излучателя, каждый из которых измеряли 3 раза для оценки коэффициентов вариации  $V_B$  и  $V_{III}$ . Установили, что величина  $V_{III}$  для однократно истертых проб составляет 1.5-6.1 % в зависимости от элемента; для дополнительно истертых проб – не превышает 1.1 %.

На Рисунке 5 приведено графическое представление результатов однофакторного дисперсионного анализа проб торфяных отложений и сопоставлены суммарные коэффициенты вариации для однократно и дополнительно истертых проб и значения  $\sigma_{D,r}(\Delta)$ .

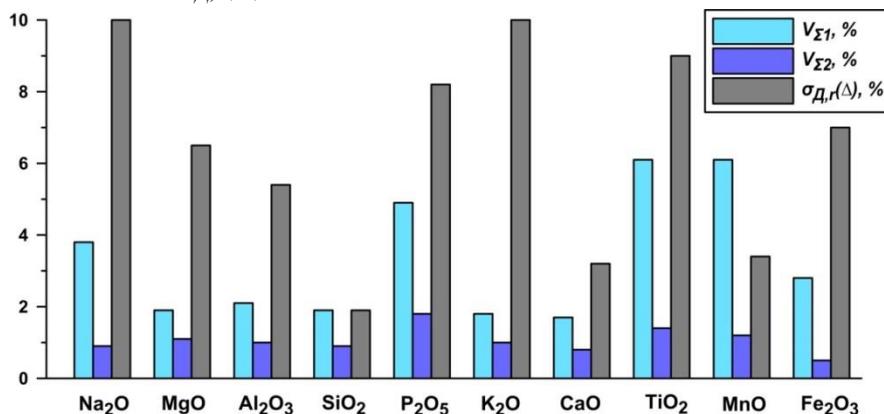


Рисунок 5 – Сравнение суммарных коэффициентов вариации для однократно ( $V_{\Sigma 1}$ ) и дополнительно истертых ( $V_{\Sigma 2}$ ) проб торфяных отложений и значений  $\sigma_{D,r}(\Delta)$

Как видно из Рисунка 5, для всех определяемых компонентов величины  $V_{\Sigma}$  для дополнительно истертых проб не превышают величины  $\sigma_{D,r}(\Delta)$ . Показано, что при анализе однократно истертых проб при определении MnO коэффициент вариации  $V_{\Sigma}$  превышает допустимое значение, для остальных компонентов величины  $V_{\Sigma}$  не превышают  $\sigma_{D,r}(\Delta)$ .

Несмотря на то, что измельчение проб не позволяет полностью устранить влияние гранулометрического состава одновременно для всех петрогенных элементов, следует проводить дополнительное истирание проб торфяных отложений до достижения среднего размера частиц менее 20 мкм.

На втором этапе проведен двухфакторный дисперсионный анализ путем совместной обработки данных для проб с различными способами истирания. Суммарную дисперсию ( $V_{\Sigma}^2$ ) представили в виде суммы трех составляющих:

$$V_{\Sigma}^2 = V_B^2 + V_{HP}^2 + V_{ИСТ}^2, \quad (5)$$

где  $V_B$  – коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения интенсивности аналитической линии;  $V_{HP}$  – коэффициент вариации, характеризующий погрешность прессования;  $V_{ИСТ}$  – коэффициент вариации, характеризующий влияние условий истирания пробы на интенсивности аналитической линии. В Таблице 8 приведены коэффициенты вариации, полученные по результатам двухфакторного дисперсионного анализа.

Таблица 8 – Результаты двухфакторного дисперсионного анализа проб торфяных отложений реки Енгарги

Компонент	$V_B, \%$	$V_{HP}, \%$	$V_{ИСТ}, \%$	$V_{\Sigma}, \%$
Na <sub>2</sub> O	1.0	2.3	18	18
MgO	0.7	1.3	3.5	3.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	1.4	9.2	9.3
SiO <sub>2</sub>	0.5	1.3	15	16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.4	4.0	17	18
K <sub>2</sub> O	0.9	1.1	9.2	9.3
CaO	0.4	1.3	6.6	6.7
TiO <sub>2</sub>	0.8	4.7	9.2	10
MnO	1.2	8.4	н/з	8.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	2.1	3.0	3.7

Величины коэффициентов вариации  $V_{HP}$  сопоставимы с величинами коэффициентов вариации  $V_{ПП}$  для однократно истертых проб в яшмовой ступке. Вариации коэффициентов  $V_{ИСТ}$  обусловлены различием гранулометрического состава и достигают 9-18 % при определении главных компонентов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O) и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а для остальных компонентов не превышают 9 %. Суммарные коэффициенты вариации при

определении Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub> и MnO превышают допустимые значения. Таким образом, невозможность обеспечить контролируемое гранулометрическое распределение частиц порошков анализируемых образцов может приводить к значительным погрешностям определения основных порообразующих элементов при анализе образцов торфяных отложений. Величины коэффициентов вариации, приведенные в Таблице 8, согласуются с теоретическими оценками вариации интенсивности рентгеновской флуоресценции в зависимости от степени измельчения проб. Например, коэффициент вариации  $V_{ИСТ}$  при определении Si равен 15 %, что согласуется с теоретическими оценками, составляющими 13-17 %.

Сравнение погрешностей анализа для гомогенизированных сплавлением образцов (Таблица 6) и прессованных порошковых проб (Таблица 8) показывает, что лучшую точность обеспечивает подготовка проб гомогенизацией сплавлением. Следует иметь в виду, что в процессе пробоподготовки сплавлением элементы S, Cl, F, As и некоторые другие могут частично или полностью улетучиваться.

**Третий раздел** посвящен построению градуировочных функций с использованием СО порошковых проб осадочных горных пород. Диапазон значений ППП в градуировочной выборке составляет от 2 до 45 %.

В Таблице 9 для сплавленных и прессованных образцов приведены диапазоны содержаний в градуировочных образцах и коэффициенты вариации  $V_0$ .

Таблица 9 – Коэффициенты вариации, характеризующие остаточную погрешность градуировочных функций для сплавленных и спрессованных образцов

Компонент	Диапазон содержаний в градуировочных образцах, мас. %	$V_0$ , % стекла	$V_0$ , % таблетки	$\sigma_{д,р}(\Delta)$ , % отн. (для диапазона, мас. %)
Na <sub>2</sub> O	0.08-4.52	5.8	9.4	10 (1.0-1.9)
MgO	0.48-11.7	2.1	11	6.5 (2.0-4.9)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43-18.20	1.3	7.7	3.5 (10.0-19.9)
SiO <sub>2</sub>	2.73-71.94	0.9	2.7	1.3 (30.0-39.9)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02-1.82	6.5	7.0	8.2 (0.20-0.49)
K <sub>2</sub> O	0.34-3.56	1.2	5.2	10 (1.0-1.9)
CaO	0.41-47.8	2.1	8.8	6.8 (2.0-4.9)
TiO <sub>2</sub>	0.03-2.30	1.2	5.9	9.0 (0.50-0.99)
MnO	0.04-1.77	1.4	4.8	17 (0.050-0.099)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47-11.82	0.9	4.5	4.3 (5.0-9.9)

Как видно из данных Таблицы 9, значения  $V_0$  для спрессованных порошковых проб в 3-5 раз больше чем  $V_0$  для сплавленных образцов. Показано, что для спрессованных образцов при определении MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значения  $V_0$  превышают значения  $\sigma_{д,р}(\Delta)$ .

**В четвертом разделе** проведена оценка правильности определения основных породообразующих элементов с использованием 15 проб торфяных отложений поймы реки Сенцы (диапазон величин ППП составляет от 20 до 68 %). Перед гомогенизацией сплавлением пробы торфяных отложений предварительно прокаливали в муфельной печи при температуре 950 °С. Из-за отсутствия СО торфяных отложений с аттестованными содержаниями породообразующих элементов, данные РФА сопоставили с результатами анализа, полученными методами атомно-абсорбционной спектрометрии, спектрофотометрии и атомно-эмиссионной пламенной фотометрии. В большинстве случаев анализ гомогенизированных проб обеспечивает лучшую точность по сравнению с анализом спрессованных образцов. Для порошковых проб погрешность определения больше, чем для гомогенизированных проб и в нескольких случаях превышает 30 отн. %.

**Глава 4** посвящена апробации способа РФА для определения состава реальных образцов торфяных и озерных отложений. Исследуемые объекты представляют интерес, так как расположены в высокогорных районах Восточной Сибири, где отсутствуют источники постоянного антропогенного воздействия и преобладают ненарушенные экосистемы. Комплексные исследования отложений из подобных районов позволяют понять ключевые показатели естественной изменчивости климата и природной среды, оценить скорости климатических изменений и получить данные для палеоэкологических реконструкций.

**В первом разделе** описывается применение разработанного способа для разреза торфяных отложений поймы реки Сенцы (юго-восточная часть Восточного Саяна). Общая мощность вскрытых торфяных отложений составила 61 см.

На Рисунке 6 представлены распределения содержаний основных

породообразующих оксидов по глубине разреза, полученные методиками сравнения и РФА из сплавленных стеклянных дисков и прессованных таблеток.

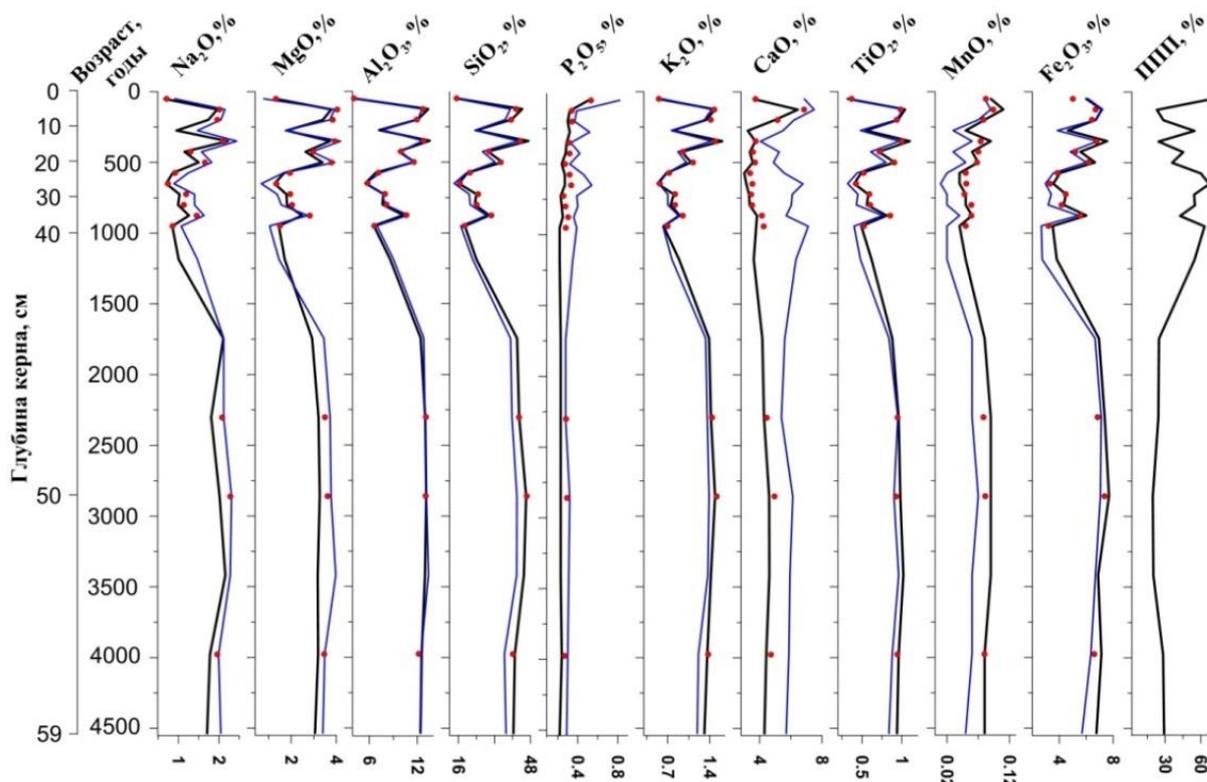


Рисунок 6 – Распределение содержаний петрогенных элементов по глубине разреза торфяных отложений поймы реки Сенцы по результатам РФА стеклянных дисков (черная линия), прессованных таблеток (синяя линия) и методик сравнения (красные точки)

На Рисунке 6 видна изменчивость состава в верхних горизонтах торфяных отложений (глубина 0-15 см) и сравнительно небольшие изменения в более глубоких горизонтах. Погрешность определения главных компонентов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) из порошковых материалов превышает в 2-3 раза погрешность определения из гомогенизированных образцов. Общие тенденции изменения содержаний близки для обоих способов пробоподготовки. Показано, что способ пробоподготовки прессованием также может быть использован для анализа изменений содержаний основных породообразующих элементов в образцах торфяных отложений, когда вариации содержаний превышают погрешность их определения. Установлено, что анализ гомогенизированных проб может служить в качестве способа сравнения для оценки правильности определения основных породообразующих оксидов из порошковых проб.

Впервые для реконструкций изменений условий окружающей среды за последние 4700 лет на основе полученных количественных данных о содержаниях основных породообразующих элементов рассчитаны основные геохимические индексы. На основе полученных данных РФА был сделан вывод, что минеральный состав торфяных отложения поймы реки Сенцы соответствует молодым и незрелым породам с высоким процентом первичных силикатных минералов, сформированным в условиях холодного климата. В частности, на основе расчета индекса CIA (индекс химического изменения пород), который характеризует интенсивность химического

выветривания, показано, что торфяные отложения поймы реки Сенцы соответствуют не подвергавшимся химическому выветриванию породам, сформированным в условиях относительно холодного климата (диапазон изменения индекса CIA от 46 до 65).

**Во втором разделе** впервые продемонстрирована возможность применение разработанного способа РФА для анализа донных отложений озера Баунт, которые были пробурены в 2013 году гравитационным ручным керноотборным устройством ударно-канатного типа (UWITEC, Австрия). Использование малой навески 110 мг с гомогенизацией образца сплавлением позволило проанализировать керн донных отложений озера Баунт с временным разрешением около 100 лет. На основе полученных данных РФА были рассчитаны основные геохимические индексы, которые показывают заметную изменчивость природной среды исследованного региона. Использование геохимических индексов вместе с данными палинологического и радиоуглеродного анализа позволило получить первые высокоразрешающие палеоклиматические реконструкции изменений условий окружающей среды северо-востока Республики Бурятия за последние 7000 лет.

### **Заключение**

В результате проведенных исследований разработаны способы рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) из малых навесок в изверженных, осадочных горных породах и торфяных отложениях для анализа вещества при палеоэкологических реконструкциях изменений природной среды и условий осадконакопления озер Восточной Сибири в голоцене. Существенное сокращение массы навески достигнуто за счет оптимизации степени разбавления пробы флюсом для получения излучателя размером 10-12 мм, использования коллиматора флуоресцентного излучения, ограничивающего участок поверхности анализируемой пробы диаметром 8 мм.

### **Выводы**

1. Разработан способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в изверженных и осадочных горных породах из навесок массой 110 мг. Способ основан на гомогенизации прокаленных проб сплавлением с метаборадом лития, и он обеспечивает погрешность определения, сопоставимую с погрешностью рутинной методики РФА, оперирующей навеской 500 мг. Определены метрологические характеристики результатов РФА. Оценки повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов РФА в диапазоне содержаний компонентов от 0.01-1.0 % составили менее 7 %, в диапазоне 1-10 % – менее 3.5 %, в диапазоне 10-25 % – менее 2 % и в диапазоне 25-75 % – менее 1 %. Оценки метрологических характеристик результатов РФА показали, что предлагаемый способ не уступает по точности рядовому количественному химическому анализу.

2. Для рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов в торфяных отложениях, отличающихся высоким содержанием органической

составляющей, разработаны два способа пробоподготовки: гомогенизация сплавлением и прессование исходной порошковой пробы. На основе оценки правильности результатов РФА показано, что для обеспечения более высокой точности перспективно использовать анализ сплавленных проб. В том случае, когда вариации содержания элементов по глубине разреза превышают погрешность их определения, может быть использован способ пробоподготовки прессованием.

3. Получены теоретические и экспериментальные оценки влияния гранулометрического состава торфяных отложений на интенсивность рентгеновской флуоресценции. Установлено, что для снижения погрешности РФА требуется проводить дополнительное истирание проб до достижения среднего размера частиц менее 20 мкм.

4. С использованием данных РФА торфяных отложений проведены первые реконструкции истории процессов химического выветривания в пойме реки Сенцы. Результаты этих исследований в комплексе с палинологическими и литологическими данными применены для реконструкции региональных палеоэкологических изменений.

5. С помощью разработанного способа РФА проанализированы образцы керна донных отложений озера Баунт с использованием малых навесок 110 мг. Это позволило проанализировать каждый сантиметр керна донных отложений и обеспечило уникальный шаг временного разрешения около 100 лет. Результаты РФА стали основой для реконструкции динамики относительной интенсивности процессов химического выветривания в Баунтовской впадине за последние 7000 лет.

#### **Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:**

1. Wavelength dispersive X-ray fluorescence determination of major oxides in bottom and peat sediments for paleoclimatic studies / **A.A. Amosova**, V.M. Chubarov, G.V. Pashkova, A.L. Finkelshtein, E.V. Bezrukova // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2019. – V. 144. – P. 118-123.

2. **Амосова, А.А.** Рентгенофлуоресцентный анализ торфяных отложений р. Сенца для палеоклиматических исследований / А.А. Амосова, В.М. Чубаров, Г.В. Пашкова // *Вопросы естествознания*. – 2018. – Т. 15, № 1. – С. 47-52.

3. Изменение природной среды северо-востока Республики Бурятия в пост-оптимальный период голоцена: первые результаты / Е.В. Безрукова, **А.А. Амосова**, В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн, Н.В. Кулагина // *Сибирский экологический журнал*. – 2017. – Т. 24, № 4. – С. 498-511.

Environmental Changes in the Northeast of the Buryat Republic during the Holocene Post-Optimum: First Results / E.V. Bezrukova, **A.A. Amosova**, V.M. Chubarov, A.L. Finkelshtein, N.V. Kulagina // *Contemporary Problems of Ecology*. – 2017. – V. 10, № 4. – P. 431-440.

4. Определение основных породообразующих элементов, стронция и циркония рентгенофлуоресцентным методом для геохимической характеристики донных отложений / **А.А. Амосова**, В.М. Чубаров, Е.В. Канева, Ю.Н. Маркова // *Аналитика и контроль*. – 2017. – Т. 27, № 1. – С. 16-24.

5. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110 mg) / **A.A. Amosova**, S.V. Panteeva, V.M. Chubarov, A.L. Finkelshtein // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 2016. – V. 122. – P. 62-68.

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

7. Рентгенофлуоресцентное определение петрогенных элементов из образцов малой массы 50-100 мг / **A.A. Амосова**, В.В. Татаринов, В.М. Чубаров, С.В. Пантеева // *Вопросы естествознания.* – 2015. – Т. 6, № 2. – С. 11-14.

#### **Тезисы докладов на международных и всероссийских конференциях:**

1. **Amosova A.A.**, Tatarinov V.V., Chubarov V.M. X-ray fluorescence determination of major rock forming elements in small mass samples 50 and 110 mg //4th International Conference on X-Ray Analysis. Book of abstracts. Ulaanbaatar, Mongolia. June 8-12, 2015. P. 57-58.

2. **Amosova A.A.**, Chubarov V.M. The major rock-forming elements determination in bottom sediments of the lake Baunt core by XRF method // EXRS-2016 European Conference on X-Ray Spectrometry. June 19-24, 2016, Gothenburg, Sweden. Program and Book of Abstracts. P. 38.

3. **Amosova A.A.**, Chubarov V.M. Geochemical characteristic of lake Baunt bottom sediments using X-ray fluorescence analysis // EXRS-2016 European Conference on X-Ray Spectrometry. June 19-24, 2016, Gothenburg, Sweden. Program and Book of Abstracts. P. 39.

4. **Амосова А.А.**, Чубаров В.М. Рентгенофлуоресцентное определение петрогенных элементов в кернах донных отложений // *Материалы X всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»* (Барнаул, 12–17 сентября 2016 г.), С. 98.

5. **Амосова А.А.**, Шарова О.Г., Чубаров В.М. Использование метода рентгенофлуоресцентного анализа для геохимической характеристики осадков озера Баунт // *Материалы X всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»* (Барнаул, 12–17 сентября 2016 г.), С. 102.

6. Bezrukova E.V., **Amosova A.A.**, Kraynov M.A., Shchetnikov A.A., Kulagina N.V., Kostrova S.S. First results of paleolimnological studies in the continuous permafrost zone of Tsipo-Tsipicanskaya basin (North of the Buryatia Republic) // *Paleolimnology of Northern Eurasia Experience, Methodology, Proceedings of the International Conference, Yakutsk, 22 – 27 August 2016*, P. 21-24.

7. **Амосова А.А.**, Чубаров В.М., Канева Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих и некоторых микроэлементов в донных отложениях для палеоклиматических исследований // *Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXVII Всероссийской молодежной конференции с*

участием исследователей из других стран (г. Иркутск, 22–28 мая 2017 г.). Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2017, С. 29-30.

8. **Amosova A.A.**, Chubarov V.M. Application of WDXRF analysis for paleoclimatic investigations // CSI XL - IX EMSLIBS. Book of Abstracts. Pisa, Italy, 11<sup>th</sup>-16<sup>th</sup> of June 2017. P. 426.

9. **Amosova A.A.**, Chubarov V.M. Geochemical characteristic of bottom sediments using X-ray fluorescence spectra //CSI XL - IX EMSLIBS. Book of Abstracts. Pisa, Italy, 11th-16th of June 2017. P. 427.

10. **Амосова А.А.**, Чубаров В.М., Канева Е.В. Количественное определение основных породообразующих элементов рентгенофлуоресцентным методом в торфяных отложениях для палеоклиматических исследований // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные направления развития геохимии», посвящённой 60-летию Института геохимии СО РАН и 100-летию со дня рождения академика Л. В. Таусона, Иркутск, 18-23 сентября 2017 г., С. 178.

11. **Амосова А.А.**, Чубаров В.М. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов в торфяных отложениях для палеоклиматических исследований // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России, 8-13 октября. 2017 г., г. Москва; <http://www.rusanalytchem.org/car2017> Москва: ГЕОХИ РАН. 2017. С. 133.

12. **Amosova A.A.**, Chubarov V.M., Pashkova G.V. WDXRF analysis of peat sediments // EXRS-2018 European Conference on X-Ray Spectrometry. Ljubljana, Slovenia, 24-29 June 2018. Book of Abstracts. P. 328.

13. **Amosova A.A.**, Chubarov V.M., Pashkova G.V. Wavelength dispersive X-ray fluorescence determination of major oxides in bottom and peat sediments for the paleoclimatic studies // 10th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials. 8-13 July, Sydney, Australia. P. 27.

14. **Amosova A.A.**, Chubarov V.M., Pashkova G.V., Finkelshtein A.L. X-ray fluorescence analysis of peat sediments of the Sentca River for paleoclimatic studies // 5th International Conference on X-ray analysis. 12-14 September 2018, Ulaanbaatar, Mongolia. Book of abstracts. P. 28.

15. **Амосова А.А.**, Чубаров В.М., Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ торфяных отложений для палеоклиматических исследований // ЭКОАНАЛИТИКА-2019: тезисы докладов XI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды с международным участием (Пермь, 27 мая – 01 июня 2019 г.). С. 18.

---