

**Министерство науки и высшего образования
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А. П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГХ СО РАН)**

На правах рукописи



Амосова Алена Андреевна

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

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Финкельштейн Александр Львович

Иркутск, 2019

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГО – градуировочный образец

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

НСАМ – научный совет по аналитическим методам исследований

ОСТ – отраслевой стандарт

ППП – потери при прокаливании

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФА ВД – рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией

РФА ПВО – рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением

РФА СИ – рентгенофлуоресцентный анализ с возбуждением синхротронным излучением

РФА ЭД – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

СО – стандартный образец

СІА (от англ. chemical index of alteration) – индекс химического изменения пород

СІW (от англ. chemical index of weathering) – индекс химического выветривания

СРА (от англ. chemical proxy of alteration) – химический индекс изменения

FC (от англ. flow-proportional counter) – проточно-пропорциональный счетчик

ICV (от англ. index of compositional variation) – индекс изменения состава

LLD (от англ. lower limit of detection) – предел обнаружения

PIA (от англ. plagioclase index of alteration) – индекс изменения плагиоклазов

SD (от англ. scintillation detector) – сцинтилляционный детектор

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1 Рентгенофлуоресцентный метод определения состава донных отложений (обзор литературы).....	12
1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией	12
1.2 Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ	17
1.3 Определение элементов с помощью лабораторного рентгенофлуоресцентного керн-сканера	20
1.4 Микро-рентгенофлуоресцентный анализ и рентгенофлуоресцентный анализ с возбуждением синхротронным излучением	22
Выводы к главе 1	25
Глава 2 Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из малых навесок в изверженных и осадочных горных породах с гомогенизацией образцов сплавлением с боратными флюсами	26
2.1 Краткая характеристика изверженных и осадочных горных пород.....	26
2.2 Подготовка проб к рентгенофлуоресцентному анализу	27
2.3 Аппаратура, условия возбуждения и измерения аналитических линий	29
2.4 Выбор оптимального способа подготовки проб к РФА.....	31
2.5 Градуировочные функции для анализа изверженных горных пород.....	37
2.5.1 Определение основных породообразующих элементов из малых навесок в изверженных горных породах	37
2.5.2 Оценивание прецизионности и правильности РФА изверженных горных пород.....	40
2.5.3 Рентгенофлуоресцентное определение Sr, Zr и Ba в изверженных горных породах	45
2.6 Определение основных породообразующих элементов в осадочных горных породах.....	48
Выводы к главе 2.....	52
Глава 3 Определение основных породообразующих элементов в порошковых пробах торфяных отложений	54

3.1 Подготовка порошковых проб.....	55
3.2 Оценка влияния гранулометрического состава проб торфяных отложений	55
3.2.1 Теоретические оценки влияния гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции.....	56
3.2.2 Экспериментальные оценки влияния гранулометрического состава на погрешность определения элементов	64
3.3 Градуировочные функции, построенные по стандартным образцам порошковых проб осадочных горных пород.....	72
3.4 Оценка правильности определения основных породообразующих элементов в торфяных отложениях.....	74
Выводы к главе 3	82
Глава 4 Использование данных рентгенофлуоресцентного анализа торфяных и озерных отложений для реконструкции природных условий в прошлом	84
4.1 Торфяные отложения поймы реки Сенцы.....	85
4.2 Донные отложений озера Баунт	91
Выводы к главе 4.....	98
Заключение	100
Выводы	101
Список литературы	103
Список работ, опубликованных автором по теме диссертации.....	122
Приложение А	124
Приложение Б.....	125
Приложение В.....	127
Приложение Г	128
Приложение Д.....	130
Приложение Е.....	131
Приложение Ж.....	133
Приложение И	135
Приложение К.....	137

Приложение Л.....	140
-------------------	-----

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. 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 содержаний 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 актуальным 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 работы.

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 Российского фонда фундаментальных исследований:

«Реконструкция экосистем бореальных озер Восточной Сибири в голоцене для оценки будущих перестроек их состояния под влиянием меняющегося климата» № 16-35-00235 мол_а, «Эволюция природной среды гор юга Восточной Сибири в позднем ледниковье и голоцене» № 19-05-00328 А, «Реконструкция динамики природной среды и климата позднего плейстоцена и голоцена в рамках мультдисциплинарного подхода к изучению четвертичных отложений Юго-Западного Прибайкалья» № 16-05-00586 А, «Эволюция природной среды Забайкальского сектора Северной Азии в условиях изменения глобального климата в позднем квартере для прогнозных целей» №15-05-01644 А, «Региональные изменения природной среды и климата юга Восточной Сибири в позднем квартере в контексте перестроек глобальной климатической системы» № 15-35-20293 мол_а_вед и проекта Российского научного фонда «Эволюция природной среды и климата Байкальского региона в позднем кайнозое» № 16-17-10079.

Положения, выносимые на защиту:

- Способ рентгенофлуоресцентного определения основных пороодообразующих элементов из гомогенизированных сплавлением малых навесок (110 мг) образцов изверженных и осадочных горных пород.
- Способ рентгенофлуоресцентного определения основных пороодообразующих 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 проводилась 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.

ГЛАВА 1 РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Изучение закономерностей распределения элементов в озерных и речных донных отложениях и выявление геохимических индикаторов изменения условий осадконакопления является важной составляющей в исследовании изменения окружающей среды и климата прошлого [1, 2]. Особенно важны исследования пост-оптимального периода голоцена (эпоха, длящаяся последние 12 тысяч лет вплоть до современности), поскольку граничные условия климатической системы Земли существенно не изменялись по сравнению с глубокими сдвигами в ледниково-межледниковые переходы. Данные об изменении природной среды и климата голоцена являются основой для создания моделей будущего глобального климата [3].

Для определения элементного состава донных отложений получили распространение многоэлементные методы анализа, среди которых особое место занимает рентгенофлуоресцентный метод в различных модификациях: рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией (РФА ВД), энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА ЭД), микро-РФА, рентгенофлуоресцентный анализ с возбуждением синхротронным излучением (РФА СИ) и рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА ПВО). Метод РФА позволяет определять основные породообразующие элементы (макрокомпоненты) и целый ряд микроэлементов из одного образца с высокой производительностью.

1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией

С конца 60-х годов прошлого столетия для определения основных породообразующих элементов в горных породах получил распространение метод РФА ВД [4-6]. Метод РФА ВД основан на разложении флуоресцентного излучения в спектр при помощи кристаллов-монокроматоров, обладает лучшей разрешающей способностью в области энергии характеристических линий петрогенных элементов, и применяется как для анализа порошковых проб горных

пород, так и предварительно гомогенизированных сплавлением с боратными флюсами.

Методики РФА ВД прессованных порошковых проб позволяют проводить быстрый и неразрушающий анализ, однако аналитический сигнал при РФА ВД порошковых проб подвержен влиянию гранулометрического состава [7, 8]. Поэтому для коррекции матричных эффектов при их анализе применяют уравнения связи, основанные на эмпирических коэффициентах, определяемых с помощью набора стандартных образцов (СО) [4-6, 8, 9]. В работе [10] представлены результаты количественного определения микроэлементов (P, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th, U) в стандартных образцах почв, изверженных и осадочных горных пород из порошковых образцов массой 3-5 г. Для осадочных горных пород сравнение результатов РФА ВД с аттестованными содержаниями для стандартных образцов отложений озера Байкал (БИЛ-1, БИЛ-2) показало хорошее согласие, погрешности определения составляли от 10 до 20 %. Методика РФА ВД применена для анализа прессованных порошковых проб навеской образца массой 1 г образцов донных отложений озер центральной части Польши [11]. В работе [12] описана неразрушающая методика определения основных породообразующих элементов и серы в порошковых пробах почв и рыхлых морских осадочных пород с использованием навески 6 г. Отмечается, что определение Si, Al, Mg, Ca и Fe, присутствующих в некоторых минеральных фазах, является проблематичным вследствие различия гранулометрического и минерального состава образцов сравнения и реальных проб. Например, различия между измеренными и аттестованными значениями достигали 14-24 % отн. при определении высоких содержаний Al и Si в стандартных образцах Китайской геологической службы с помощью градуировочных функций, построенных по российским стандартным образцам схожего происхождения.

Авторы работы [13] описали две методики РФА ВД порошковых образцов осадочных горных пород из навесок массой 200 и 500 мг для определения 26 элементов (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y,

Zr, Sn, Sb, Ba, W и Pb). Точность и правильность определения большинства основных породообразующих элементов была лучше 10 % отн. Авторы считают, что метод является полезным инструментом для геохимических и палеолимнологических приложений, поскольку измельченные образцы не подвергаются дополнительной обработке. Однако следует отметить, что погрешность определения основных породообразующих элементов на уровне 5-10 % отн. может быть недостаточной для выявления и интерпретации изменений содержаний петрогенных элементов в образцах отложений.

Гомогенизация сплавлением образцов горных пород с боратными флюсами используется для устранения или уменьшения влияния минерального и гранулометрического состава горных пород на результаты РФА и позволяет достигнуть наилучшей точности анализа [5, 14, 15]. Для получения гомогенного стеклянного излучателя, пригодного для измерений на рентгенофлуоресцентном спектрометре чаще используются навески пробы 0.3-1.0 г и соотношение проба: флюс от 1:2 до 1:10 [15-17]. Использование высокой степени разбавления флюсом (1:10 и более) ограничивает возможность определения низких содержаний элементов. Разбавление флюсом в соотношении 1:2 [18, 19] позволяет определять кроме основных породообразующих элементов некоторые микроэлементы на уровне 10-100 мг/кг. Однако при изготовлении гомогенного излучателя могут возникать трудности, обусловленные широкими вариациями минерального и элементного состава горных пород [5]. Для сплавления изверженных силикатных горных пород в качестве флюса применяются тетраборат лития, метаборат лития, их смеси, а также легирующие добавки и окислители [20, 21]. Подробное исследование структуры и физико-химических характеристик нескольких коммерческих флюсов приведено в диссертационной работе [22].

В работе [23] описан подход к анализу стеклянных дисков силикатных и карбонатных горных пород методом РФА ВД для определения Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Sr, Y, Zr, Ba и Hf из навески пробы массой 1 г с добавлением 10 г тетрабората лития. Относительное стандартное отклонение при определении основных породообразующих элементов составляло менее 0.5 %

отн. При использовании низких степеней разбавления (2 г пробы и 4 г смеси метабората и тетрабората лития) для приготовления стеклянных дисков для определения 20 микроэлементов (S, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Pb, Ce, Nd, Th, U) в изверженных горных породах относительное стандартное отклонение составляло менее 5 % [19]. При определении содержания основных породообразующих элементов и микроэлементов в горных породах из навесок массой от 0.4 до 2.2 г с различными соотношениями пробы и тетрабората лития относительное стандартное отклонение составляло менее 2 % для главных компонентов и менее 5 % для микроэлементов [24]. Авторами работы [21] рассмотрена подготовка сплавленных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на установке VULCAN 4 (HD Electronic und Elektrotechnik GmbH, ФРГ). Серия опытов по получению стеклянных дисков при различных соотношениях пробы и флюса показала, что для достижения низкого предела обнаружения содержаний элементов с использованием боратных стекол оптимальными являются соотношения «проба:флюс» 2:7 и 1:2 с применением легирующих добавок NH_4Br , NH_4F и LiF , обеспечивающих стабильное формование образцов изверженных горных пород. Измерения показали незначительное отличие интенсивностей аналитических линий основных элементов от образцов с различными легирующими добавками и хорошую воспроизводимость подготовки стеклянных дисков.

Использование навески пробы более 300 мг ограничивает возможность применения метода РФА для задач, в которых имеет место дефицит материала пробы, таких как археометрия [25, 26] и анализ распределения элементов в ядрах донных отложений [13, 27]. Современные спектрометры обеспечивают высокую интенсивность сигнала и позволяют проводить анализ стекол с высокой степенью разбавления, приготовленных из навесок менее 150 мг. Однако такой способ подготовки пробы ограничивает возможности определения микроэлементов с содержанием менее 100 мг/кг. В литературе описан опыт использования навесок 100 мг [28] и менее [27, 29, 30] при рентгенофлуоресцентном определении основных породообразующих элементов. В работе [28] предложена методика

рентгенофлуоресцентного анализа образцов горных пород переменного состава для определения Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, и сопутствующих элементов V, Cr, Rb, Sr, Zr, Ba из навески пробы 100 мг с добавлением 1.2 г тетрабората лития, при этом относительное стандартное отклонение составило от 1.2 до 9.8 % для основных породообразующих элементов. Использование метода РФА ВД для анализа стеклянных дисков, приготовленных из пробы массой 11 мг для определения Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe в изверженных горных породах приведено в работе [29] и при анализе кремниевых археологических образцов керамики, каменных орудий и горных пород [30]. Основные породообразующие элементы в стандартных образцах изверженных горных пород (JA-1, JB-1a и JR-3), и речных осадков (JSd-1, JSd-2 и JSd-3) Геологической службы Японии были определены из навески 1.1 мг на спектрометре Rix 3100 (Rigaku Corp., Япония), оснащенный специальной измерительной камерой для анализа дисков диаметром 3 мм [27]. Образцами сравнения являлись смеси химических реагентов (Na_2CO_3 , MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, K_2CO_3 , CaCO_3 , TiO_2 , MnO_2 , и Fe_2O_3) и флюса. Относительные стандартные отклонения, характеризующие погрешность определения главных компонентов, были следующими: менее 3 % для оксидов с содержанием более 10.0 мас. %; менее 5 % для содержания 1.0-10.0 мас.% и менее 15 % для содержания 0.1-1.0 мас.%. В работе [31] использована навеска 200 мг при определении 34 компонентов в пяти образцах изверженных горных пород (основных породообразующих элементов Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe и микроэлементов V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W и Pb). Авторы отмечают, что с увеличением навески анализируемого образца погрешности снижаются.

В рассмотренных выше работах приведены примеры определения основных породообразующих элементов главным образом в изверженных горных породах. Формальное применение методик, апробированных при анализе изверженных горных пород, не гарантирует правильного определения элементов в донных и торфяных отложениях, минеральный состав которых существенно отличается от изверженных горных пород. Выбор навесок исследуемого материала, типа флюса

и соотношения пробы и флюса для анализа кернов торфяных и озерных отложений заслуживает дальнейшего изучения.

1.2 Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

Метод РФА ЭД основан на разложении рентгеновского излучения в спектр с помощью полупроводникового детектора, который регистрирует весь спектр одновременно, поэтому РФА ЭД обеспечивает более высокую производительность измерений по сравнению с РФА ВД на сканирующих спектрометрах. Применение многоканальных РФА ВД спектрометров, сопоставимых по производительности с РФА ЭД, ограничено набором фиксированных каналов и практически не используется для анализа донных отложений. Среди недостатков метода можно отметить следующие: спектрометры для РФА ЭД уступают по разрешающей способности спектрометрам для РФА ВД в области энергии излучения менее 15-20 кэВ и соответственно имеют более высокие пределы обнаружения, что ограничивает их применение для определения малых содержаний элементов на уровне менее 0.1 мас. %. При РФА ЭД изверженных горных пород учет наложения спектральных линий становится существенной проблемой [32].

Подробное исследование производительности энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной системы для анализа силикатных горных пород выполнено при определении основных породообразующих элементов из стеклянных дисков и микроэлементов (в частности, Rb-Nb) из порошковых излучателей [33, 34]. Результаты показали, что после выбора оптимальных условий возбуждения метод РФА ЭД обеспечивает высокую степень правильности и точности при определении широкого спектра макро- и микроэлементов в силикатных горных породах. Метод успешно использован для элементного картирования поверхности объектов различной природы, при этом сбор данных занимал 18 часов [35].

Авторами работы [36] разработан РФА ЭД спектрометр ТИТАН для определения низких концентраций Ti и Ca, K, Cl, S, P, Ba с минимальной

пробоподготовкой (высушивание и истирание пробы) в образцах торфяных отложений и растений. Предел обнаружения составил для К - 2.5, Са - 1.5, Тi - 0.9, Сг - 0.7 и Мп - 0.5 ppm при экспозиции 300 с. Спектрометр использован для определения концентрации Тi в керне торфяных отложений за последние 9000 лет.

Портативные энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные анализаторы позволяют качественно и количественно определять элементы от Mg до U непосредственно в месте расположения образца. В работах [37-43] описано их применение для определения содержания некоторых элементов в почвах и донных отложениях. Авторы работы, применив портативный анализатор для определения содержаний As, Fe, Mn и Zn в пойменных почвах, отмечают, что он чувствителен к спектральным помехам, а также к матричным эффектам, которые приводят к снижению точности. Кроме того содержание влаги, даже в относительно сухих почвах, влияет на аналитические характеристики [40]. В работе [44] приведено сравнение применения портативного анализатора и атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой после кислотного разложения пробы для определения Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Sn, Ba, и Pb в почвах. Показано, что увеличение влажности почвы вызвало увеличение систематической погрешности определения для каждого элемента. Систематическое занижение результатов определения было значительным для Ba, Cr и Sn и менее выраженным для Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr и Zn и наименьшим для Ca. Результаты хорошо коррелируют с данными ИСП-АЭС, за исключением Fe и Zn. Следует отметить, что существенным ограничением применения портативных анализаторов является низкая точность определения для основных породообразующих элементов от Na до K и высокие пределы обнаружения при определении микроэлементов.

Использование эффекта полного внешнего отражения значительно уменьшает уровень фона, обусловленного рассеянием первичного излучения. В результате предел обнаружения спектрометров для РФА ПВО снижается на несколько порядков и позволяет одновременно определять элементы от Mg до U.

Метод РФА ПВО предназначен для анализа малых количеств, как правило, растворенного вещества (содержание аналита от нг до мкг), а также для анализа суспензий тонкодисперсных порошков и обеспечивает пределы обнаружения элементов в растворе (от мкг/см³ до нг/см³ и ниже), ниже чем РФА ВД. Объектами анализа, прежде всего, являются жидкости (природная вода, растворы солей и др.), а также аэрозоли, растения, почвы, отложения и другие минеральные объекты после соответствующей обработки материала [45, 46]. Пробоподготовка анализируемого образца обычно заключается в осаждении образца на поверхность подложки-рефлектора в виде тонкого слоя, но способ осаждения зависит от агрегатного состояния образца. Для оценки содержаний элементов методом РФА ПВО используют, как правило, способ внутреннего стандарта [47]. В работах [48, 49] оценена возможность определения Rb, Sr, Cs, Ba и Pb в полевых шпатах из подготовленных суспензий (массу порошка пробы 50 мг смешивали с 2.5 мл 1 % водного раствора Triton X-100). В качестве внутреннего стандарта использовали введенный в суспензию стандартный раствор Se, а также предварительно определенные методом атомно-эмиссионной пламенной фотометрии содержания Rb. В работе [50] предложена методика определения содержаний Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Ba в донных отложениях методом РФА ПВО с использованием способа стандарта-фона.

В работах [51, 52] изучены распределения брома по глубине керна донных отложений озера Байкал и озера Хара-Нур методами РФА ВД и РФА ПВО. Для РФА ПВО из измельченной пробы массой 20 мг готовили суспензию на основе поверхностно-активного вещества Triton X-100, в которую добавляли раствор Ge в качестве внутреннего стандарта. Пределы обнаружения Br составили 1 мг/кг для РФА ВД и 0.4 мг/кг для РФА ПВО. В работе [53] описывается способ приготовления образца с использованием ультразвука в качестве альтернативы разложения с минимальным расходом материала и реагентов для анализа отложений. Математическая обработка результатов измерения аналитического сигнала с помощью метода главных компонентов при одновременном определении 10 элементов (Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr и Pb) позволило

оценить происхождение следов металлов в отложениях, которые указывают на загрязнение прибрежной зоны [53]. В работе [54] методы РФА ПВО и РФА ЭД применены для анализа торфяных отложений. К недостаткам методов РФА ЭД и РФА ПВО можно отнести большие погрешности определения по сравнению с РФА ВД, а часто и затруднение при определении ряда основных породообразующих элементов от Na до Ca.

1.3 Определение элементов с помощью лабораторного рентгенофлуоресцентного керн-сканера

Рентгенофлуоресцентный керн-сканер является инструментом для характеристики кернов донных отложений, позволяющим идентифицировать и описать литологические единицы, текстурные и минералогические изменения и обеспечивает наиболее детальную запись аналитических результатов для более подробного исследования или сбора данных [55]. Однако для анализа недеформированного керна образцы должны иметь ровную и гладкую поверхность.

Первым керн-сканером, который позволил производить непрерывные записи интенсивности рентгеновской флуоресценции элементов вдоль керна донных отложений, был сканер CORTEX (Corescanner Texel), разработанный Нидерландским институтом морских исследований в 1988 [56]. В сканере расщепленные половинки керна перемещаются вдоль системы измерения, что позволило идентифицировать и описать литологические, текстурные и минералогические изменения по глубине керна. Основным преимуществом сканера CORTEX являлась возможность его транспортировки в контейнере для морских исследований, что позволило получать записи в течение нескольких часов после бурения керна. Обновленный прибор CORTEX был установлен в Университете Бремена в 1997 году с возможностью полуколичественного непрерывного измерения широкого набора элементов от K до Sr [57].

Керн-сканер второго поколения Avaatech стал более компактным, кроме того, были обеспечены более высокие скорость измерения и пространственное

разрешение, улучшены пределы обнаружения и увеличено число выявляемых элементов, что позволило определять Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, Ba, Pb и U [57]. В работах [58-65] описано применение керн-сканера Avaatech для получения почти непрерывных записей изменений состава донных отложений без деформации керна. В работе [63] по данным керн-сканера были реконструированы колебания уровня озера Манас (северо-запад Китая). Сканирование с высоким разрешением обеспечило непрерывное определение Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Zr в образцах керна озера Стимфалия (Греция) [61]. В работе [64] авторы провели с использованием керн-сканера Avaatech анализ торфяных отложений севера-востока Италии для палеоклиматических исследований.

Керн-сканер следующего поколения Itrax (COX Analytical Systems, Швеция) включал фокусирующую систему с прямоугольным капиллярным рентгеновским волноводом и энергодисперсионным детектором и позволял сканировать керн с шагом 0.2 мм для получения геохимических данных с высоким разрешением [66-75]. В работе [71] проведено картирование распределений основных элементов (Br, Ca, Cl, Fe, K, S, Si, Sr и Ti), представляющих литологию отложений Мертвого моря для детальной реконструкции климатических колебаний. Авторы [69] изучили возможность применения сканера Itrax для обнаружения следов Hg и Cd с пределом обнаружения на уровне 1 мг/кг в донных отложениях гавани Рио-де-Понтеведра (Испания). Результаты показали, что применение сканера Itrax является эффективным и быстрым вариантом для мониторинга загрязнения без трудоемких анализов и способствует сокращению аналитических затрат и времени. Разработан автоматизированный алгоритм обработки для изучения слоистых отложений с использованием рентгеновских радиографических изображений сканера Itrax с приложениями к озерам Турции, Финляндии и Швеции [75]. Керн донных отложений (Санта-Барбара, Калифорния) проанализирован сканером второго поколения Itrax для приближенно-количественного определения Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Br, Rb, Sr, и Zr [72],

что позволило выделить периоды засухи и экстремальных осадков за последние 250 лет.

Авторы [66] использовали керн-сканер Itrax в сочетании со сканирующей электронной микроскопией для изучения ленточных отложений (Британская Колумбия, Канада) и выполнили приближенно-количественное определение Si, S, Cl, Br, K, Rb, Ti, Fe, Ca, Sr, Ca, Mn, Cu и Ni. Полученные данные применены для выделения сезонных и межсезонных колебаний.

Результаты элементного анализа с помощью керн-сканера хоть и представляют собой непрерывные записи, но являются приближенно-количественными. Среди недостатков можно также отметить отсутствие возможности определения порообразующих элементов, таких как Na и Mg, которые часто образуют основные минералы осадочных горных пород.

1.4 Микро-рентгенофлуоресцентный анализ и рентгенофлуоресцентный анализ с возбуждением синхротронным излучением

Метод микро-РФА использует устройства для коллимирования и фокусировки первичного рентгеновского излучения различными элементами рентгеновской оптики. Сочетание микрофокусной рентгеновской трубки, капиллярного рентгеновского волновода и полупроводникового детектора позволяет проводить высокопроизводительный качественный и количественный элементный анализ микрообъектов размером 10-100 мкм, а также образцов с неоднородным распределением элементов по поверхности [76]. Метод микро-РФА применяется для картирования образцов и получения распределения отдельных элементов. В настоящее время несколько компаний запустили серийное производства анализаторов для микро-РФА (M4 TORNADO, Bruker Nano GmbH; EAGLE III XL, EDAX Inc.; XGT-7200, HORIBA Scientific; Фокус, Институт рентгеновской оптики).

Методом микро-РФА выполнено элементное картирование распределения Fe, Mn, Zn и Pb в двух горизонтах профилей выветрелых почв Бразилии [77], Fe, Si, Al and Pt между различными компонентами почвы [78]. В работе [79] для

проведения картирования распределения основных породообразующих элементов применен анализатор XGT-7200, HORIBA Scientific в комбинации с методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией. Для оценки изменения частоты наводнений в голоцене в северо-восточных Альпах по данным отложений ленточного озера Мондзее (Австрия) отмечено применение метода микро-РФА в комбинации с методом просвечивающей электронной микроскопии [80].

Использование синхротронного излучения в качестве источника монохроматизированного излучения позволяет снизить пределы обнаружения до 10^{-5} мас. % при анализе навесок (0.1 - 3.0 г) донных отложений при палеоклиматических реконструкциях [81-91]. Преимуществами метода РФА СИ являются неdestructивность и возможность проводить анализ, как в локальном режиме, так и в режиме сканирования. Сырые образцы осадка оборачивают пищевой пленкой, что позволяет одновременно определять содержания ряда породообразующих элементов (K, Ca, Ti, Mn, Fe) и некоторых микроэлементов (V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ga, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Th, U). Однако этому варианту метода присущи недостатки, характерные для РФА ЭД, в частности высокие погрешности определения основных породообразующих элементов, обусловленные неоднородным минеральным составом образцов, и затруднение при определении элементов с атомным номером менее 19 [92].

Метод РФА СИ в локальном режиме (с отбором проб из горизонтов керна) применяли при определении состава донных отложений пресных и соленых озер: Байкал [93, 94], Баунт [95], Хубсугул [96], Телецкое [97], Цаган-Тырм [98] и других озер Сибири [87, 99]. Данные, полученные методом РФА СИ, в комбинации с данными рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и нейтронно-активационной гамма-спектрометрии использованы для описания геохимических характеристик донных отложений [98, 100, 101]. По совокупности данных, полученных методом РФА СИ и рентгеноабсорбционных методов получены характеристики горных пород и донных отложений [102, 103]. Комбинация методов РФА-СИ и атомно-

абсорбционной спектрофотометрии применена в работе [104] для определения 35 элементов в донных отложениях Магнитогорского водохранилища.

Метод РФА СИ в режиме сканирования позволил изучить влажные керны донных отложений озер: Хубсугул [100], Эхой [105], Байкал [106], Кирек [107] и керны торфяных отложений болота Еловка [108] с шагом 1 мм. Результаты детальных осадочных летописей, полученных методом РФА СИ в режиме сканирования, сопоставлены с данными методов РФА СИ в локальном режиме, нейтронно-активационной гамма-спектрометрии и инфракрасной спектроскопии [91, 90, 101, 107]. Сканер, созданный в ЦКП «Сибирский центр синхротронного излучения» (ИЯФ СО РАН, Новосибирск) на базе ускорителя ВЭПП-3, позволил сканировать образцы керна с шагом 0.1-1.0 мм с одновременным определением 25-30 микроэлементов от С1 до U (предел обнаружения 0.1-1.0 мг/кг) [109]. Пробоподготовка заключалась в изготовлении твердых преператов из влажного керна в три этапа: наложение бокса из алюминиевой фольги на поверхность осадка и извлечение его из керна, замораживание в жидком азоте и сушка в лиофильной камере, насыщение полимером (смесью эпоксидной смолы и ацетона). Керны донных отложений озер Телецкое [110, 111], Арахлей [112] и Донгуз-Орун [113, 114] исследованы методом микроаналитической стратиграфии с использованием РФА-СИ с пространственным разрешением 100 мкм. Метод микро-РФА СИ успешно применен для анализа почв и ледовых кернов [115, 116]. Элементное картирование Fe, Mn, Ca, Ti и Cu в комбинации с методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской микро-дифракции и рентгеноабсорбционными методами анализа использовано в исследованиях морских и океанических отложений [117]. В обзоре [118], отмечалось, что проблема неоднородности при исследовании порошковых материалов методами РФА СИ и микро-РФА ограничивает возможности применения теоретической матричной коррекции.

В упомянутых работах, посвященных методу РФА СИ, определение элементов проводилось в воздушном режиме и не позволяло определить порообразующие элементы с атомным номером менее 19.

Выводы к главе 1

Таким образом, из обзора рассмотренных литературных источников, посвященных способам анализа донных отложений, можно сделать следующие выводы. 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, и тем самым повысить точность определения. Последнее обстоятельство является важным для получения высокоразрешающих записей из кернов донных отложений для реконструкции изменений окружающей среды в прошлом. Описан опыт применения метода РФА ВД с гомогенизацией образцов сплавлением для малых количеств вещества. Однако, остается неизученной возможность применения метода РФА ВД с гомогенизацией к таким объектам, как осадочные горные породы и керны донных и торфяных отложений, которые существенно отличаются по минеральному составу от изверженных горных пород. Остается также открытым вопрос о требуемой точности определения петрогенных элементов для палеоэкологических реконструкций. Поиск компромисса между точностью определения и производительностью РФА ВД порошковых или гомогенизированных проб для конкретных объектов, в частности кернов донных отложений, является актуальным.

ГЛАВА 2 РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МАЛЫХ НАВЕСОК В ИЗВЕРЖЕННЫХ И ОСАДОЧНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ГОМОГЕНИЗАЦИЕЙ ОБРАЗЦОВ СПЛАВЛЕНИЕМ С БОРАТНЫМИ ФЛЮСАМИ

2.1 Краткая характеристика изверженных и осадочных горных пород

Магматические горные породы – это породы вулканического происхождения, которые образовались из магмы, они имеют кристаллическую структуру, отличаясь друг от друга размером зерна и химическим составом минералов. Магматические породы, сформировавшиеся на глубине, называются плутоническими, а те, что образовались на поверхности - вулканическими. Вулканические породы подразделяются на экструзивные и интрузивные. Самая распространенная в земной коре плутоническая порода кислого состава - гранит, основного состава - габбро [119].

Осадочные горные породы представляют собой ассоциации минеральных или органических, или и тех и других продуктов, возникающих в термодинамических условиях, характерных для поверхности литосферы [120, 121]. Источники вещества при образовании осадочных горных пород разнообразны и представляют собой продукты выветривания магматического и метаморфического происхождения, более древние осадочные породы, слагающие земную кору, также включают растворённые в природных водах компоненты, продукты жизнедеятельности организмов и вулканогенный материал.

В Таблице 1 представлена краткая характеристика минерального состава магматических и осадочных горных пород [121]. Из данных Таблицы 1 видны существенные отличия минерального состава магматических и осадочных горных пород.

В осадочных породах примерно вдвое увеличивается содержание кварца, но в 5-7 раз сокращается количество полевых шпатов, практически отсутствуют минералы оливин, пироксены, амфиболы, биотит, магнетит, которые являются

породообразующими в магматических породах среднего и основного состава. Основу осадочных пород составляют глинистые минералы (каолинит, гидрослюда, монтмориллонит и др.), карбонаты кальция и магния, в меньшей степени сульфаты, галогениды, лимонит, опал [121]. Минеральный и гранулометрический состав во многом определяет подходы к подготовке образцов горных пород к РФА [5].

Таблица 1 – Средний минеральный состав магматических и осадочных пород, %

Минералы	Магматические породы		Осадочные породы	
	Барт, 1948	Швецов, 1958	Швецов, 1958	Кузнецов, 2003
Кварц	12.4	20.4	34.8	20-22
Полевые шпаты	60.2	50.25	15.57	8-10
Пироксены	12	12.9	-	-
Амфиболы	1.7	1.6	-	-
Оливин	2.6	2.65	-	-
Биотит	3.8	3.86	-	-
Мусковит	1.4	?	-	-
Магнетит, ильменит, гематит	4.1	4.6	0.09	-
Глинистые минералы	-	-	29.62	40-45
Кальцит	-	-	4.25	20-25
доломит	-	-	9.07	
Гипс, ангидрид, галит	-	-	0.97	1-2

2.2 Подготовка проб к рентгенофлуоресцентному анализу

На основании литературных данных, приведенных в главе 1, выбирали флюсы и степени разбавления для определения основных породообразующих элементов из малых навесок в изверженных горных породах. Исследованы способы подготовки проб из навески 50 мг со смесью метабората (LiBO_2 , 99.9 %, Завод редких металлов, г. Новосибирск, ТУ 6-09-4756-79) и тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 99.8 %, Завод редких металлов, г. Новосибирск, ТУ 6-09-04-253-86 с изм. №1), из навески 110 мг с LiBO_2 или $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и способ подготовки из навески

500 мг со смесью LiBO_2 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Характеристики флюса и степени разбавления для исследуемых способов приготовления проб приведены в Таблице 2.

Навески пробы и степени разбавления для способов I - III подбирали таким образом, чтобы обеспечить размер излучателя, подходящий для измерения с использованием коллиматорной маски диаметром 8 мм, имеющейся в аппаратном оснащении спектрометра S8 Tiger. Способ IV с использованием навески пробы 500 мг применяется в лаборатории ИГХ СО РАН в качестве рутинной процедуры при определении состава горных пород.

Таблица 2 – Способы подготовки проб изверженных горных пород к РФА

Способ	Навеска материала, г	Флюс	Соотношение проба:флюс
I	0.05	0.35 г LiBO_2 + 0.80 г $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1:23
II	0.11	1.1 г 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 LiBO_2 + 5.35 г $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1:15

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 в основном таких компонентов как H_2O , CO_2 , S, галогенов и органических соединений, определяли гравиметрическим методом [122]. Навески прокаленных образцов и флюса сплавляли с добавлением 7 капель 4 % раствора LiBr (≥ 99 %, Sigma-Aldrich, США) в платиновых тиглях в электропечи TheOX (Claisse, Канада) при температуре 1050 °С. Время сплавления и охлаждения образца составило 19 минут.

Из полученного расплава после выливания на платиновые изложницы в центре формировался диск диаметром 10-12 мм (способы I - III). Масса навески пробы 110 мг в способах II и III обеспечивала воспроизводимое формирование из расплава дисков диаметром не менее 10 мм. Образцы, приготовленные по способу IV, формировались на изложнице и покрывали ее полностью. Изображения

приготовленных излучателей из навесок 50 мг (диск диаметром 11 мм) и 500 мг (диаметром 32 мм) приведены на Рисунке 1.

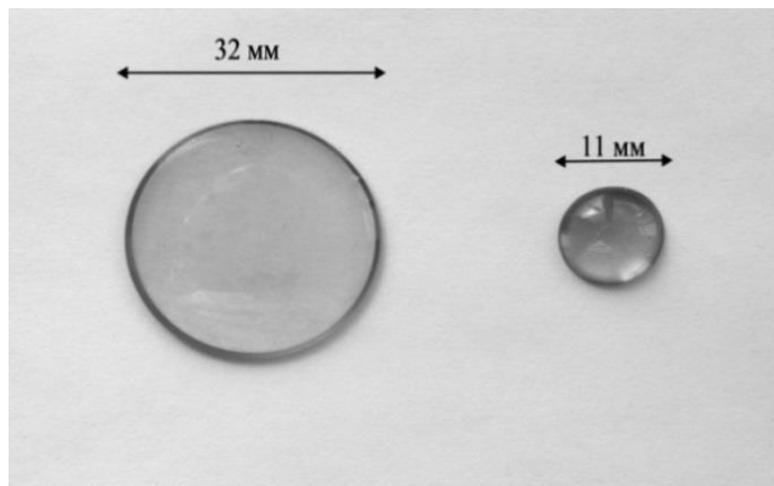


Рисунок 1 – Образцы изверженных горных пород, приготовленные в виде стеклянных дисков

2.3 Аппаратура, условия возбуждения и измерения аналитических линий

Исследования проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Геодинамика и геохронология" ИЗК СО РАН. 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 и бериллиевым окном толщиной 75 мкм (номинальная мощность до 4 кВт). Для исследования образцов разных размеров прибор оснащен коллиматорными масками потока флуоресцентного излучения пробы диаметром 8, 28 и 34 мм. В гониометре спектрометра установлены коллиматоры Соллера с угловой расходимостью: 0.17° , 0.23° , 0.46° и 1° . Спектрометр укомплектован кристаллами-монокроматорами: OVO-55, PET, LiF (200), LiF (220). Для регистрации излучения используется пропорциональный (FC) или сцинтилляционный (SD) детекторы.

На Рисунке 2 приведен пример спектра образца изверженной горной породы основного состава эссекитовое габбро (СГД-2а) в области длин волн аналитических линий основных породообразующих элементов. Как видно из Рисунка 2, для большинства K α -линий петрогенных элементов, выбранных в

качестве аналитических, спектральные наложения практически отсутствуют. Учет спектральных наложений необходим в области аналитических линий Ti K α и Ba L α . Спектры образцов изверженной горной породы кислого состава СГ-4 и доломитизированного известняка СИ-2 приведены в Приложении А.

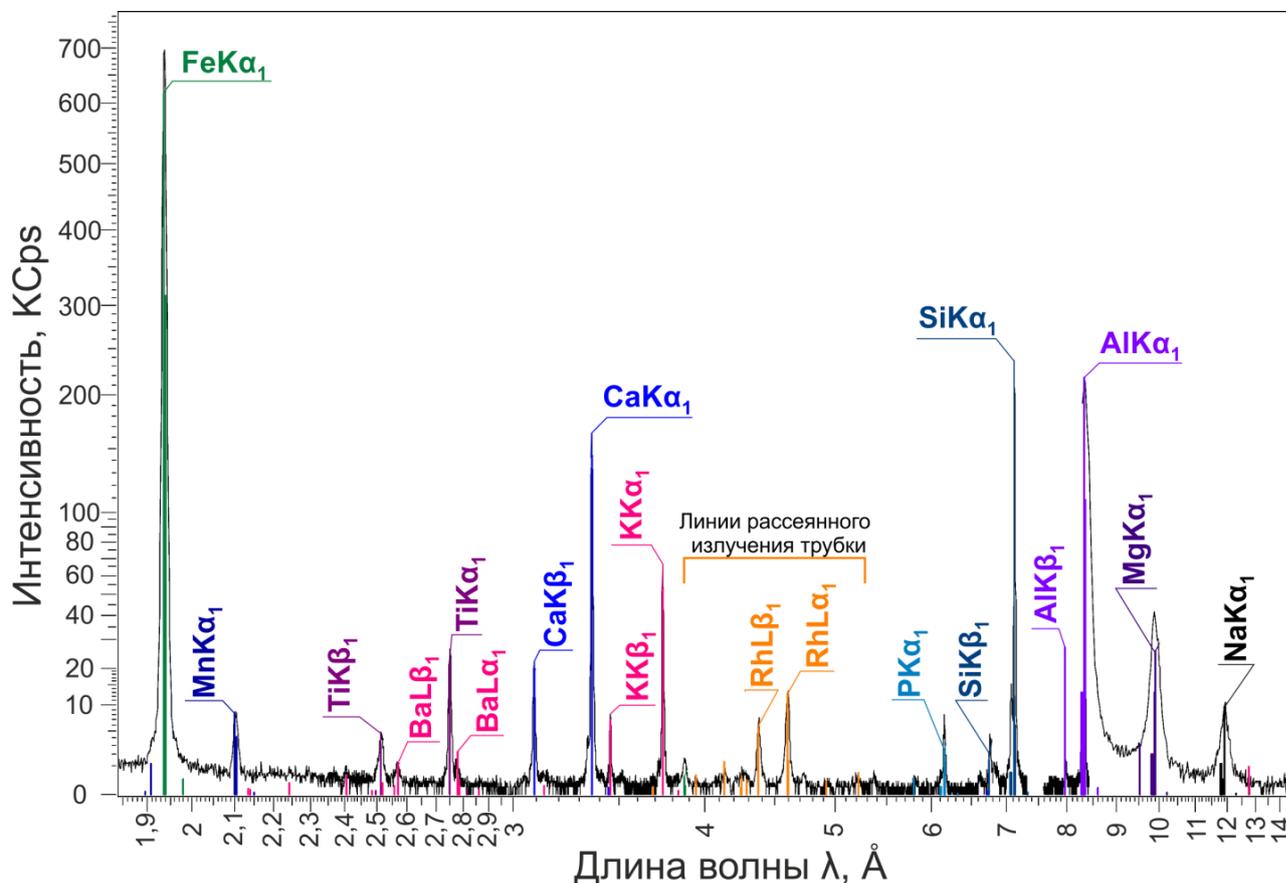


Рисунок 2 – Рентгеновский спектр в области аналитических линий петрогенных элементов СО изверженной горной породы СГД-2а

В Таблице 3 приведены условия измерения аналитических линий для каждого определяемого элемента. Для аналитических линий элементов от Na до Ca выбрали коллиматоры с угловой расходимостью 0.46°, обеспечивающие достаточную скорость счета (более 5-10 кимп/с) и разрешающую способность. Экспозиции измерения выбирали таким образом, чтобы обеспечить статистическую погрешность счета импульсов на аналитических линиях для стандартного образца горной породы основного состава (СГД-2а) с использованием навески пробы 50 мг (способ 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. Положения

измерений пиков линий и фона по шкале углов гониометра для соответствующего кристалла анализатора приведены в Приложении Б.

Таблица 3 – Условия измерения аналитических линий на спектрометре S8 Tiger

Аналитическая линия	Напряжение, кВ / сила тока, мА	Кристалл / коллиматор	Детектор	Экспозиция, с
Na K α	30 / 80	OVO-55 / 0.46°	FC	50
Mg K α				50
Al K α	30 / 80	PET / 0.46°	FC	20
Si K α				20
P K α				50
K K α	30 / 80	LiF(200) / 0.46°	FC	30
Ca K α				20
Ti K α	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	FC	30
Mn K α	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	SD	30
Fe K α				10
Sr K α				20
Zr K α				20
Rh K α Compton				20
Ba La	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	FC	200

2.4 Выбор оптимального способа подготовки проб к РФА

Для выбора оптимального способа подготовки проб к анализу использовали стандартные образцы 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_{Σ}^2) эксперимента на составляющие [123]:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\text{ПП}}^2 + V_{\text{В}}^2, \quad (2.1)$$

где V_B – коэффициент вариации, характеризующий погрешность измерения интенсивности аналитических линий, включая установку излучателей в спектрометр; V_{III} – 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 сопоставлены с допустимыми средними квадратическими отклонениями результатов анализа $\sigma_{д,r}(\Delta)$, регламентированными отраслевым стандартом ОСТ 41-08-212-04 [124], 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. Согласно указанному стандарту, методы анализа классифицируются по точности результатов. Третьей категории точности соответствуют результаты рядового лабораторного количественного анализа, среднее квадратическое отклонение результатов которого не должно превышать допустимых значений $\sigma_{д,r}(\Delta)$, приведенных в таблице В.2 приложения [124].

В Таблице 4 приведены суммарные коэффициенты вариации (V_{Σ}), характеризующие погрешность результатов РФА, и значения $\sigma_{д,r}(\Delta)$ для средних значений каждого диапазона содержаний в СО. Значения V_B и V_{III} приведены в Приложении В. Содержания элементов приведены в пересчете на оксиды.

В половине случаев значения коэффициента V_{III} оказались незначимы на фоне V_B . Суммарные коэффициенты вариации V_{Σ} для всех исследуемых типов пород для способов I-IV для всех определяемых элементов, за исключением определения SiO_2 в породах кислого состава способами II и III не превышают $\sigma_{д,r}(\Delta)$. Показано, что значения суммарных коэффициентов вариации V_{Σ} для способа III меньше, чем для способов I и II только для СО пород ультраосновного состава, что согласуется с литературными данными [5].

Таблица 4 – Оценка погрешности подготовки проб СО изверженных горных пород

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

На Рисунке 3 приведено графическое представление данных Таблицы 4. Установлено, что для стандартных образцов изверженных горных пород основного, среднего и кислого состава способ II (с использованием навески пробы 110 мг и 1.1 г LiBO₂) обеспечивает в большинстве случаев меньшее значение V_{Σ} .

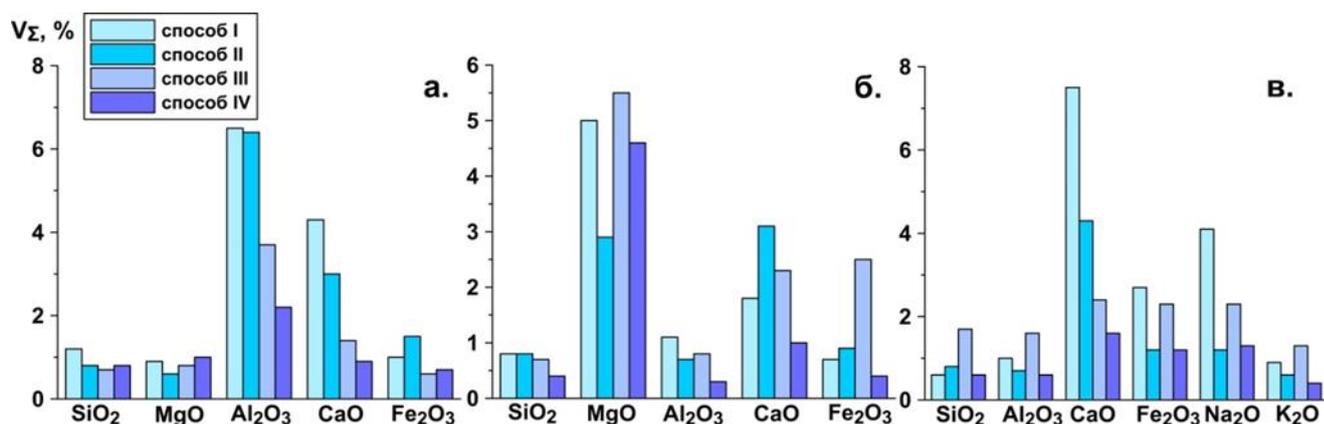


Рисунок 3 – Сравнение суммарных коэффициентов вариации для четырех способов подготовки проб изверженных горных пород: а - ультраосновного состава; б - основного и среднего состава; в - кислого состава

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 (ГО) являлись стандартные образцы, разработанные ИГХ СО РАН и Центральной геологической лабораторией Монголии, охватывающие диапазон содержания основных компонентов в изверженных горных породах от ультраосновного до кислого состава: СДУ-1 (дунит), СТ-2а (трапп), СГД-1а (эссекситовое габбро), СА-1 (алевролит), ГБПг-1 (гранат-биотитовый плагиогнейс), СНС-2 (нефелиновый сиенит), ССн-1 (сыннырит), ССв-1 (святоносит), СГ-1А (альбитизированный гранит), СГ-2 (аляскитовый гранит), СГ-3 (щелочной агпаитовый гранит), MGL-OshVO (щелочной гранит) и стандартного образца метаморфической породы СИ-2 (доломитизированный известняк) [125, 126]. Стандартные образцы готовили к РФА в соответствии со способами I-IV.

Для коррекции матричных эффектов применили алгоритм программного обеспечения SpectraPlus спектрометра S8 Tiger [127], основанный на использовании способа полуэмпирических уравнений связи (вариант способа Йонха) [9, 128]:

$$C_i = R_i \cdot \left(1 + \sum_{j \neq i}^n \alpha_{ij} \cdot C_j \right), \quad (2.2)$$

где α_{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:

$$R_i = a_0 + a_1 I_i + a_2 I_i^2, \quad (2.3)$$

где I_i – измеренная интенсивность аналитической линии определяемого элемента (i) с поправкой на фон; a_0, a_1, a_2 – коэффициенты калибровочной функции.

В Таблице 5 приведены диапазоны содержаний определяемых компонентов в ГО изверженных горных пород, допустимые отклонения результатов анализа $\sigma_{д,р}(\Delta)$ и коэффициенты вариации (V_0), характеризующие остаточную погрешность градуировочных функций.

В Таблице 5 и далее в работе приведены допустимые средние квадратические отклонения для диапазонов определяемых содержаний MnO в пересчете на содержание Mn, погрешность определения которого регламентирована в стандарте отрасли [124].

Таблица 5 – Характеристики градуировочных функций

Компонент	Диапазон определяемых содержаний, мас. %	$\sigma_{д,р}(\Delta)$, % отн. (для диапазона, мас. %)	V_0 , %			
			I	II	III	IV
Na ₂ 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 ₂ O ₃	0.97-28.50	3.5 (10.0-19.9)	2.4	0.5	3.2	0.9
SiO ₂	12.35-74.76	0.8 (50.0-59.9)	0.8	0.8	2.5	0.7
P ₂ O ₅	0.01-1.01	9.3 (0.10-0.19)	7.7	4.1	6.5	2.2
K ₂ 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 ₂	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 ₂ O ₃	0.5-14.62	4.3 (5.0-9.9)	2.7	1.1	2.5	3.2

Величины V_0 рассчитывали для каждого элемента по формуле:

$$V_0 = \frac{S_0}{C_{cp}} \cdot 100 \%, \quad (2.4)$$

где C_{cp} – среднее значение из диапазона содержаний в СО; S_0 – стандартное отклонение градуировочной функции, рассчитанное как

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (C_i^{att.} - C_i)^2}{N - n}}, \quad (2.5)$$

где $C_i^{att.}$ – аттестованное содержание определяемого компонента в СО; C_i – содержание в СО, рассчитанное по градуировочным функциям; N – число СО; n – число значимых коэффициентов в градуировочных функциях.

На Рисунке 4 приведено графическое представление, демонстрирующее влияние способа подготовки проб на величину V_0 (Таблица 5).

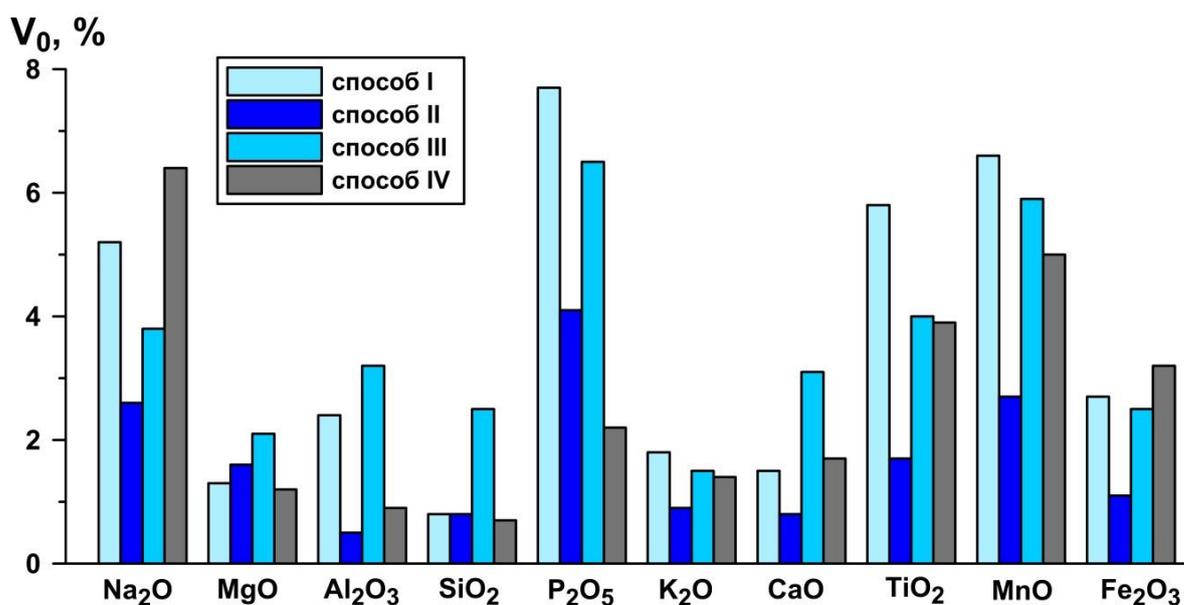


Рисунок 4 – Сравнение коэффициентов вариации V_0 для четырех способов подготовки проб

Как видно из данных Таблицы 5, значения V_0 для всех определяемых элементов и способов пробоподготовки не превышают значений $\sigma_{d,r}(\Delta)$ для средних значений диапазонов измерений, за исключением определения содержания SiO₂ при способе пробоподготовки III. Более высокие погрешности при определении содержания SiO₂ в породах кислого состава при использовании в качестве флюса тетрабората лития по сравнению с использованием метабората лития отмечались в литературе [5]. На основании проведенных исследований

способ с использованием навески пробы 110 мг и 1.1 г LiBO_2 (способ II) выбран как оптимальный, поскольку он обеспечивает наименьшие погрешности результатов РФА среди способов с использованием малой навески (способы I - III). Погрешность V_0 для выбранного способа II оказалась сопоставима или ниже по сравнению со способом IV (навеска пробы 500 мг) для большинства компонентов.

2.5 Градуировочные функции для анализа изверженных горных пород

2.5.1 Определение основных породообразующих элементов из малых навесок в изверженных горных породах

Построение градуировочных функций для определения породообразующих элементов выбранным способом подготовки проб (навеска пробы 110 мг и 1.1 г LiBO_2), проводили с использованием 29 СО, охватывающих диапазон содержаний основных компонентов в изверженных горных породах от ультраосновного до кислого состава, следующих производителей: ИГХ СО РАН, Научно-исследовательского института прикладной физики Иркутского государственного университета, Геологических служб США и Японии, Центрального геологического института Германии, Центральной геологической лабораторией Монголии, а также образца, состав которого был определен в рамках Международной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT [129]. Химический состав стандартных образцов взят из базы данных GeoReM [126].

В Таблице 6 приведен используемый набор СО для построения градуировочных функций и для оценки правильности результатов РФА (выделены курсивом).

Таблица 6 – Набор стандартных образцов для построения градуировочных функций и оценки правильности результатов анализа изверженных горных пород

Производитель	СО	Тип породы	Производитель	СО	Тип породы
Геологическая служба США	DTS-1	дунит	Центральная геологическая лаборатория Монголии	MBL-1	базальт
	BCR-2	базальт		MBL-D	
	W-2	диабаз		MGR-N	габбро
	DNC-1	долерит		MGR-T	
	AGV-2	андезит		MGL-AND	андезит
	STM-1	сиенит		MDR	диорит
	QLO-1	кварцевый латит		LNS	нефелиновый сиенит
	GSP-2	гранодиорит		HNS	
	GA	гранит		MGT-1	гранит
	RGM-1	риолит		MGL-OshBO	щелочной гранит
ИГХ СО РАН, Россия	СДУ-1	дунит	ИГХ СО РАН, Россия	СКД-1	кварцевый диорит
	СГД-1а	эссекситовое габбро		ССв-1	святоносит
	СГД-2а			СГ-1а	альбитизированный гранит
	СТ-1А	трапп		СГ-2	аляскитовый гранит
	СТ-2а			СГ-3	щелочной агапитовый гранит
	ССн-1	сыннырит		СГ-4	субщелочной гранит
	СНС-2	нефелиновый сиенит		ГБПг-1	гранатбиотитовый плагиогнейс
Геологическая служба Японии	JG-1а	гранодиорит	Центральный геологический институт, Германия	SW	серпентинит
	JG-2	гранит			
НИИ Прикладной физики, ИГУ, Россия	ДВМ	меймечит	Международная ассоциация GeoPT	ОРУ-1	ультрамафическая порода

В Таблице 7 приведены диапазоны содержаний определяемых компонентов, стандартные отклонения (S_0) и коэффициенты вариации (V_0), характеризующие остаточную погрешность градуировочных функций, и пределы обнаружения (LLD), которые были рассчитаны по формуле Кайзера [123]:

$$LLD = \frac{3\sqrt{N_{\phi}}}{N_{Л} - N_{\phi}} \cdot C_0, \quad (2.6)$$

где N_{ϕ} – число импульсов, зарегистрированных в положении измерения фона;
 $N_{Л}$ – число импульсов, зарегистрированных в положении пика аналитической линии; C_0 – концентрация аналита.

Для оценки предела обнаружения использовали стандартные образцы с низкими содержаниями определяемых компонентов. Интенсивность фона измеряли вблизи аналитической линии с одной или двух сторон от пика в зависимости от крутизны фона и наложения линий других элементов. Измерения пиков линий и фона по шкале углов гониометра для соответствующего кристалла анализатора приведены в Приложении Б. Здесь же приведены варианты коррекций матричных эффектов программного обеспечения SPECTRAplus [127].

Таблица 7 – Характеристики градуировочных функций

Компонент	Диапазон содержаний, мас. %	S_0 , мас. %	V_0 , %	LLD , мас. %
Na ₂ O	0.18 - 9.94	0.12	2.9	0.04
MgO	0.04 - 49.59	0.13	2.9	0.03
Al ₂ O ₃	0.19 - 26.26	0.18	1.1	0.01
SiO ₂	39.04 - 76.95	0.46	0.8	0.06
P ₂ O ₅	0.013 - 0.70	0.011	1.6	0.01
K ₂ O	0.105 - 18.00	0.06	1.5	0.01
CaO	0.14 - 14.99	0.10	3.0	0.005
TiO ₂	0.016 - 2.68	0.023	3.3	0.01
MnO	0.009 - 0.22	0.005	4.2	0.005
Fe ₂ O ₃	0.50 - 15.22	0.07	1.3	0.005

Показано, что для Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO и Fe₂O₃ величины V_0 не превышали 3 % отн., для TiO₂ и MnO не превышали 5 % отн.

На Рисунке 5 приведены графики соответствия результатов РФА и аттестованных значений для СО изверженных горных пород.

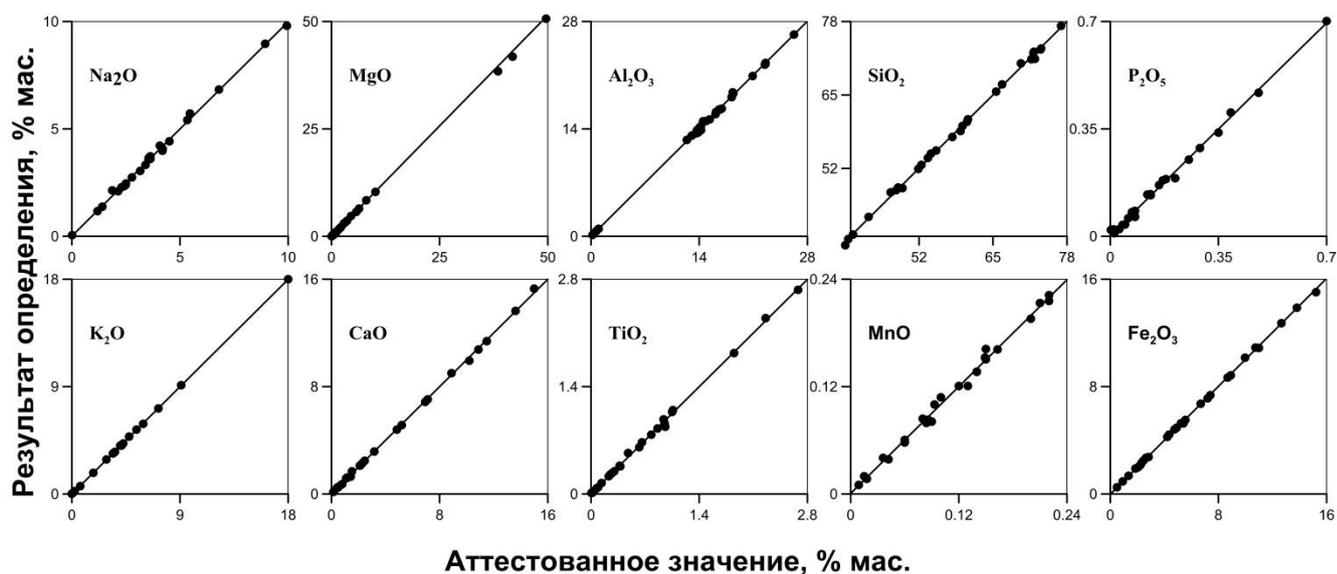


Рисунок 5 – Графики соответствия результатов РФА и аттестованных значений для стандартных образцов изверженных горных пород

Для всех полученных зависимостей величины множественных коэффициентов детерминации (R^2) между аналитическими данными (C_{PFA}) и аттестованными значениями ($C_{amm.}$) для стандартных образцов близки к 1, что подтверждает их согласованность. Регрессионные уравнения и статистические характеристики для определяемых компонентов приведены в Приложении Г.

2.5.2 Оценивание прецизионности и правильности РФА изверженных горных пород

Метрологические исследования способа определения петрогенных элементов 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.

Повторяемость и внутрилабораторную прецизионность результатов РФА оценивали по алгоритмам, предложенным в работе [123], обрабатывая данные текущих измерений. Из каждой пробы готовили по два излучателя и каждый анализировали 5 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_{Rl} [123].

В зависимости от ширины диапазонов определяемых содержаний результаты анализа разбивали на поддиапазоны: для MgO, P₂O₅ и K₂O на 3 поддиапазона, для Na₂O, CaO, TiO₂, MnO и Fe₂O₃ – 2 поддиапазона, для SiO₂ и Al₂O₃ на поддиапазоны не разбивали. По результатам определения содержания элементов рассчитали значения дисперсий повторяемости (V_r^2) и внутрилабораторной прецизионности ($V_{Rл}^2$) для каждого поддиапазона. С помощью F-критерия последовательно проверили однородность дисперсий V_r^2 и $V_{Rл}^2$ для соседних поддиапазонов. При однородности дисперсий соседние поддиапазоны объединяли и рассчитывали средние значения V_r и $V_{Rл}$ (Таблица 8). Установили, что для всех определяемых элементов коэффициенты V_r и $V_{Rл}$ не превышают значений $\sigma_{д,r}(\Delta)$ [124].

Таблица 8 – Оценка прецизионности определения элементов в изверженных горных породах

Компонент	Диапазон содержаний, % мас.	V_r , %	$V_{Rл}$, %	$\sigma_{д,r}(\Delta)$, % отн.
Na ₂ 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 ₂ O ₃	1.0-21.0	1.1	2.0	3.5
SiO ₂	40.0-75.0	0.5	0.6	0.8
P ₂ O ₅	0.01-0.20	6.3	3.9	12.0
	0.2-1.0	4.4		8.2
K ₂ 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 ₂	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 ₂ O ₃	1.0-5.0	0.5	0.4	7.0
	5.0-15.0	0.4		2.1

Для оценки правильности результатов РФА использовали СО горных пород СДУ-1, ОРУ-1, СТ-2а, W-2, MGL-AND, QLO-1, HNS, ГБПг-1, JG-1а и СГ-4. Содержания Na_2O , P_2O_5 и K_2O в стандартном образце СДУ-1 и P_2O_5 и K_2O в СО ОРУ-1 меньше, чем предел обнаружения предлагаемого способа и не могут быть количественно определены. Средние результаты измерений ($C_{РФА}$), аттестованные содержания ($C_{амт}$) и их доверительные интервалы приведены в Таблице 9. Доверительные интервалы для результатов РФА рассчитывали с использованием полученной оценки внутрилабораторной прецизионности. Содержания P_2O_5 и K_2O в СО ОРУ-1, MnO в СО HNS и QLO-1 не аттестованы; для P_2O_5 в стандартном образце СДУ-1 приведено информационное значение.

Как видно из данных Таблицы 9, доверительные интервалы для $C_{РФА}$ и $C_{амт}$ для различных типов изверженных горных пород от ультраосновного до кислого состава в большинстве случаев перекрываются. Таким образом, расхождение между найденными и аттестованными содержаниями компонентов в стандартных образцах носит случайный характер.

Таблица 9 – Оценка правильности результатов РФА

Компонент	СДУ-1		ОРУ-1		СТ-2а		W-2		HNS	
	$C_{PФА}$, мас. %	$C_{амм}$, мас. %	$C_{PФА}$, мас. %	$C_{амм}$, мас. %	$C_{PФА}$, мас. %	$C_{амм}$, мас. %	$C_{PФА}$, мас. %	$C_{амм}$, мас. %	$C_{PФА}$, мас. %	$C_{амм}$, мас. %
Na ₂ O	<п/о	0.035 ± 0.005	1.07 ± 0.02	1.11 ± 0.01	2.25 ± 0.03	2.32 ± 0.09	2.24 ± 0.03	2.20 ± 0.037	9.66 ± 0.06	9.76 ± 0.76
MgO	41.8 ± 0.4	41.86 ± 0.28	21.07 ± 0.20	21.43 ± 0.07	7.34 ± 0.07	7.51 ± 0.17	6.31 ± 0.06	6.37 ± 0.058	0.38 ± 0.04	0.37 ± 0.02
Al ₂ O ₃	0.99 ± 0.03	0.97 ± 0.07	7.93 ± 0.24	7.95 ± 0.03	14.4 ± 0.4	14.63 ± 0.17	15.3 ± 0.5	15.45 ± 0.16	24.6 ± 0.7	24.59 ± 0.21
SiO ₂	39.6 ± 0.4	39.58 ± 0.13	44.2 ± 0.4	44.05 ± 0.08	47.6 ± 0.4	47.99 ± 0.19	52.6 ± 0.5	52.68 ± 0.29	52.9 ± 0.5	52.20 ± 0.20
P ₂ O ₅	< п/о	0.01	< п/о	н/а	0.17 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.133 ± 0.008	0.14 ± 0.12	0.142 ± 0.008	0.139 ± 0.010
K ₂ O	< п/о	0.010 ± 0.001	< п/о	н/а	0.47 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.63 ± 0.03	0.626 ± 0.012	4.42 ± 0.01	4.44 ± 0.26
CaO	1.67 ± 0.02	1.52 ± 0.07	7.77 ± 0.12	7.80 ± 0.03	10.39 ± 0.16	10.42 ± 0.14	10.83 ± 0.16	10.86 ± 0.078	2.04 ± 0.03	1.98 ± 0.06
TiO ₂	0.011 ± 0.001	0.018 ± 0.002	0.396 ± 0.021	0.38 ± 0.002	1.57 ± 0.03	1.59 ± 0.05	1.10 ± 0.02	1.06 ± 0.01	0.38 ± 0.02	0.37 ± 0.02
MnO	0.124 ± 0.005	0.13 ± 0.01	0.180 ± 0.007	0.18 ± 0.001	0.21 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.162 ± 0.006	0.167 ± 0.004	0.105 ± 0.004	н/а
Fe ₂ O ₃	8.92 ± 0.05	8.91 ± 0.07	11.95 ± 0.07	11.84 ± 0.03	14.55 ± 0.09	14.62 ± 0.14	10.95 ± 0.07	10.83 ± 0.21	4.77 ± 0.03	4.67 ± 0.11

Продолжение Таблицы 9

Компонент	QLO-1		MGL-AND		ГБПг-1		СГ-4		JG-1a	
	$C_{P\Phi A}$, мас. %	C_{amm} , мас. %	$C_{P\Phi A}$, мас. %	C_{amm} , мас. %	$C_{P\Phi A}$, мас. %	C_{amm} , мас. %	$C_{P\Phi A}$, мас. %	C_{amm} , мас. %	$C_{P\Phi A}$, мас. %	C_{amm} , мас. %
Na ₂ O	4.07 ± 0.03	4.20 ± 0.13	4.39 ± 0.03	4.46 ± 0.28	3.62 ± 0.05	3.56 ± 0.08	4.26 ± 0.03	4.13 ± 0.14	3.34 ± 0.05	3.39±0.13
MgO	1.03 ± 0.10	1.00 ± 0.07	3.55 ± 0.03	3.52 ± 0.22	2.51 ± 0.02	2.59 ± 0.07	0.11 ± 0.01	0.079 ± 0.014	0.71 ± 0.07	0.69±0.07
Al ₂ O ₃	16.3 ± 0.5	16.2 ± 0.19	16.8 ± 0.5	16.72 ± 0.24	15.6 ± 0.5	15.90 ± 0.16	12.4 ± 0.4	12.6 ± 0.3	14.4 ± 0.4	14.30±0.41
SiO ₂	65.6 ± 0.6	65.6 ± 0.47	59.1 ± 0.5	59.20 ± 0.57	64.6 ± 0.6	64.92 ± 0.27	73.2 ± 0.7	73.8 ± 0.6	72.9 ± 0.7	72.30±0.51
P ₂ O ₅	0.252 ± 0.015	0.25 ± 0.02	0.252 ± 0.015	0.26 ± 0.004	0.079 ± 0.005	0.080 ± 0.005	0.027 ± 0.002	0.039 ± 0.005	0.081 ± 0.005	0.083±0.009
K ₂ O	3.58 ± 0.04	3.60 ± 0.12	2.44 ± 0.03	2.42 ± 0.06	2.26 ± 0.02	2.25 ± 0.08	5.06 ± 0.02	5.08 ± 0.07	3.97 ± 0.04	3.96±0.16
CaO	3.24 ± 0.05	3.17 ± 0.08	5.68 ± 0.08	5.58 ± 0.15	2.88 ± 0.04	2.85 ± 0.06	0.42 ± 0.01	0.44 ± 0.02	2.16 ± 0.03	2.13±0.08
TiO ₂	0.62 ± 0.03	0.62 ± 0.03	0.73 ± 0.01	0.71 ± 0.03	0.71 ± 0.01	0.70 ± 0.02	0.25 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.25±0.03
MnO	0.097 ± 0.004	н/а	0.080 ± 0.003	0.08 ± 0.00	0.067 ± 0.003	0.069 ± 0.005	0.053 ± 0.002	0.052 ± 0.003	0.060 ± 0.002	0.057±0.007
Fe ₂ O ₃	4.44 ± 0.03	4.35 ± 0.14	5.43 ± 0.03	5.43 ± 0.18	6.01 ± 0.04	6.06 ± 0.14	3.04 ± 0.02	3.06 ± 0.03	1.98 ± 0.01	2.00±0.10

Примечание:

< п/о – содержание определяемого элемента меньше предела обнаружения;
н/а – содержание элемента для СО не аттестовано.

2.5.3 Рентгенофлуоресцентное определение Sr, Zr и Ba в изверженных горных породах

В дополнение к определению основных породообразующих элементов с помощью разработанного способа определяли Sr, Zr и Ba, содержания которых в горных породах обычно превышает 100 мг/кг. Концентрации других микроэлементов в изверженных горных породах составляют, как правило, менее 100 мг/кг и не могут быть количественно определены предлагаемым способом РФА. Результаты определения элементов методом РФА были сопоставлены с результатами анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), который был проведен после кислотного разложения используемых для РФА стеклянных дисков (исполнитель - Пантеева С.В., ведущий инженер ИЗК СО РАН).

Условия измерения интенсивностей аналитических линий Sr, Zr и Ba, линии некогерентно рассеянного излучения рентгеновской трубки (Rh K α Compton) приведены в Таблице 3 и в Приложении Б. Для определения Sr и Zr использован способ стандарта фона [130], в котором в качестве аналитического параметра использовали отношения интенсивности линий Sr K α к Rh K α Compton и Zr K α к Rh K α Compton. Отношения интенсивностей линий позволяет частично компенсировать влияние толщины излучателя на интенсивность аналитических линий Sr и Zr, поскольку выбранный способ пробоподготовки не обеспечивает полностью насыщенный слой для аналитических линий Sr K α , Zr K α и Rh K α Compton, который составляет 4-6 мм и несколько превышает толщину стекол (3-5 мм).

Наложения аналитических линий Ti K α на линию Ba L α и Sr K β на линию Zr K α учитывали по уравнению:

$$I_i^* = I_i + a_j I_j, \quad (2.7)$$

где I_i^* – интенсивность аналитической линии, откорректированная на наложение линии j -го элемента; I_i – интенсивность аналитической линии определяемого элемента i ; I_j – интенсивность линии элемента j ; a_j – эмпирический коэффициент.

Градуировочную функцию аппроксимировали уравнением способа стандарта фона:

$$C_i = a_0 + a_1 \frac{I_i}{I_{Rh \text{ Compton}}}, \quad (2.8)$$

где C_i – концентрация i -го элемента; a_0 и a_1 – эмпирические коэффициенты; I_i – интенсивность аналитической линии определяемого элемента i ; $I_{Rh \text{ Compton}}$ – интенсивность линии некогерентно рассеянного излучения рентгеновской трубки.

В Таблице 10 приведены диапазоны содержаний определяемых элементов, стандартные отклонения (S_0), коэффициенты вариации (V_0) и пределы обнаружения (LLD).

Таблица 10 – Характеристики градуировочных функций для определения Ba, Sr и Zr

Компонент	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг	S_0 , мг/кг	V_0 , %	LLD , мг/кг
Sr	18-5200	46	5.8	13
Zr	40-1210	17	5.1	38
Ba	81-6900	88	9.0	64

На Рисунке 6 приведены графики соответствия результатов РФА и аттестованных значений Sr, Zr и Ba для стандартных образцов изверженных горных пород. Для всех полученных зависимостей на Рисунке 6 величины R^2 превышали 0.995. Регрессионные уравнения и статистические характеристики определения Sr, Zr и Ba приведены в Приложении Д.

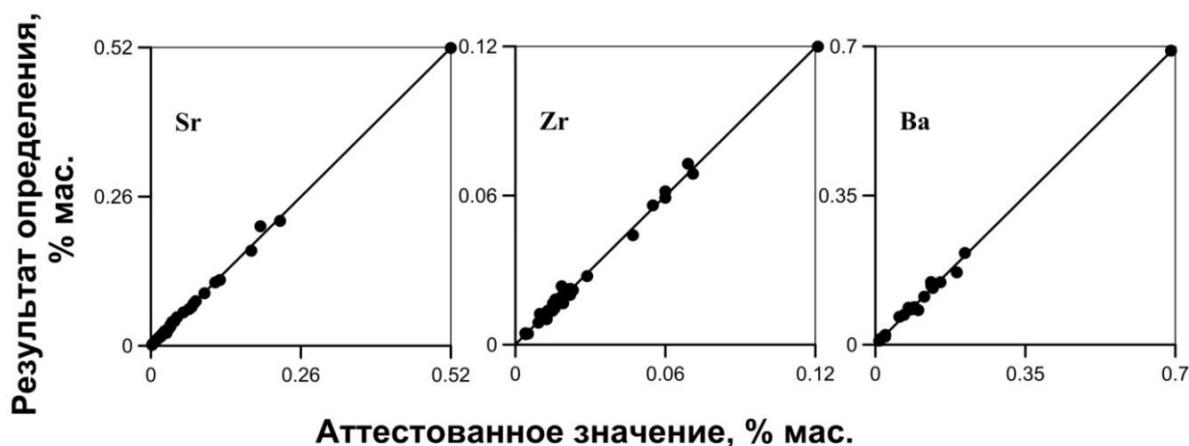


Рисунок 6 – Графики соответствия результатов РФА и аттестованных значений Sr, Zr и Ba для СО изверженных горных пород

Сравнили результаты определения содержаний Sr, Zr и Ba методами РФА ($C_{РФА}$), ИСП-МС ($C_{ИСП-МС}$), полученные для стандартных образцов кислого, среднего и основного состава W-2, QLO-1, HNS, MGL-AND, ГБПг-1 и JG-1a и их аттестованные значения ($C_{амт.}$) (Таблица 11).

Сопоставление результатов определения Sr и Zr с учетом доверительных интервалов с помощью методов РФА и ИСП-МС (за исключением результатов ИСП-МС для образца HNS) с аттестованными значениями показало, что различие носит случайный характер. Отклонение найденного содержания определения Sr и Zr от аттестованного для разных образцов составляло менее 7 % отн. для РФА и менее 12 % отн. для ИСП-МС. При определении Ba методами РФА отклонение составляло 2-8 % отн., методом ИСП-МС – 1-22 % отн. Результаты определения Sr и Zr методами РФА и ИСП-МС удовлетворительно согласуются между собой.

Таблица 11 – Оценка правильности результатов определения Sr, Zr и Ba методами РФА и ИСП-МС

СО	W-2			HNS		
Компонент	$C_{РФА}$, мг/кг	$C_{ИСП-МС}$, мг/кг	$C_{амт.}$, мг/кг	$C_{РФА}$, мг/кг	$C_{ИСП-МС}$, мг/кг	$C_{амт.}$, мг/кг
Sr	196 ± 5	197 ± 1	196 ± 17	307 ± 6	350 ± 4	312 ± 9
Zr	88 ± 7	88 ± 2	92 ± 9	147 ± 7	140 ± 2	157 ± 8
Ba	174 ± 16	169 ± 1	182 ± 23	1375 ± 98	1444 ± 10	1305 ± 53
СО	ГБПг-1			QLO-1		
Sr	356 ± 11	367 ± 2	364 ± 45	333 ± 6	324 ± 4	340 ± 12
Zr	235 ± 4	222 ± 1	234 ± 23	178 ± 6	172 ± 1	185 ± 16
Ba	882 ± 13	709 ± 11	910 ± 50	1480 ± 55	1413 ± 12	1370 ± 80
СО	MGL-AND			JG-1a		
Sr	1108 ± 9	1176 ± 7	1116 ± 21	188 ± 3	179 ± 1	187±12
Zr	135 ± 7	151 ± 1	141 ± 11	123 ± 6	109 ± 2	118±13
Ba	693 ± 47	572 ± 8	672 ± 12	460 ± 33	466 ± 4	470±38

Таким образом, процедура гомогенизации материала сплавлением с метаборатом лития позволяет определять 10 основных породообразующих

элементов и некоторые микроэлементы (Sr, Zr и Ba) методом РФА в широком диапазоне концентраций. Продемонстрирована возможность определения из одной навески пробы массой 110 мг помимо петрогенных элементов методом РФА также ряда микроэлементов методом ИСП-МС. Предлагаемая процедура снижает затраты по сравнению с отдельной подготовкой образцов для этих методов.

2.6 Определение основных породообразующих элементов в осадочных горных породах

Осадочные горные породы существенно отличаются от изверженных как по химическому, так и по минеральному составу, они содержат в значительных количествах карбонатные и глинистые минералы (Таблица 1), а также органическую составляющую, которая может препятствовать гомогенизации исследуемых образцов. Для анализа осадочных горных пород необходимо выбрать подходящий набор стандартных образцов для построения градуировочных функций, соответствующий составам осадочных горных пород, и провести дополнительные оценки точности результатов анализа путем сравнения полученных результатов с данными других методов. Настоящий раздел посвящен исследованию возможности применения разработанного способа количественного РФА малых навесок изверженных горных пород для анализа осадочных горных пород.

Исследования выполняли с использованием стандартных образцов донных отложений производства ИГХ СО РАН, Научно-исследовательского института прикладной физики Иркутского государственного университета [125], Центрального геологического института Германии, а также образцы, состав которых был определен в рамках программы GeoPT [129]. В Таблице 12 приведен используемый набор стандартных образцов для построения градуировочных функций.

Условия измерения интенсивностей аналитических линий приведены в Таблице 3. Для коррекции матричных эффектов использовали полуэмпирические

уравнения связи программного обеспечения SpectraPlus [127] (уравнения 2.2 и 2.3).

Таблица 12 – Набор стандартных образцов осадочных горных пород для построения градуировочных функций

Производитель	СО	Тип породы	Производитель	СО	Тип породы
ИГХ СО РАН, Россия	БИЛ-1	Байкальский ил	НИИ Прикладной физики, Россия	СДО-1	глина терригенная океаническая
	БИЛ-2	донные отложения оз. Байкал		СДО-2	ил вулканотерригенный океанический
	СГХ-1	ил карбонатный фоновый		СДО-3	ил известковый океанический
	СГХ-3	ил терригенный фоновый		СДО-8	ил кремнистый океанический
	СГХ-5	ил аномальный		СДО-9	глина красная глубоководная
	СГХМ-1	карбонатно- силикатные рыхлые отложения		СА-1	алевролит
	СГХМ-3		КН-1	известняк	
	СГХМ-2	алюмосиликатные рыхлые отложения	КН-2		
	СГХМ-4		Международная ассоциация GeoPT	СН-1	морской осадок, GeoPT 10
	СИ-1	доломитизированный известняк		UoK Loess	лесс, GeoPT 13
	СИ-2			SdAR-1	модифицированный речной осадок, GeoPT 31
	СИ-3	полевошпат- содержащий доломит			

В Таблице 13 приведены диапазоны содержаний определяемых компонентов в СО в пересчете на прокаленную пробу, стандартные отклонения (S_o), коэффициенты вариации (V_o), характеризующие остаточную погрешность градуировочных функций, и суммарные коэффициенты вариации (V_Σ), характеризующие погрешность результатов РФА. Оценки коэффициентов вариации V_Σ были получены с использованием стандартных образцов СГХМ-1, СГХМ-2 и СГХМ-4. Приготовили по два излучателя, каждый из которых измерили пять раз. Для всех определяемых компонентов величины V_Σ не превышали значения $\sigma_{d,r}(\Delta)$ (Таблица 13) [124]. Показано, что для MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO и Fe_2O_3 величины V_o для градуировочных функций не превышали 3 % отн., для Na_2O и P_2O_5 не превышали 7 % отн.

Таблица 13 – Погрешности результатов РФА осадочных горных пород

Компонент	Диапазон содержаний, мас. %	S_o , мас. %	V_o , %	V_{Σ} , %
Na ₂ O	0.15-5.39	0.15	5.8	3.3
MgO	0.51-38.24	0.07	2.1	1.9
Al ₂ O ₃	0.79-20.23	0.19	1.3	1.2
SiO ₂	5.02-74.60	0.57	0.9	0.6
P ₂ O ₅	0.03-2.43	0.016	6.5	3.4
K ₂ O	0.63-4.02	0.03	1.2	0.7
CaO	0.44-76.90	0.13	2.1	1.7
TiO ₂	0.05-2.53	0.016	1.2	1.7
MnO	0.04-1.95	0.006	1.4	1.6
Fe ₂ O ₃	0.86-14.15	0.07	0.9	0.6

На Рисунке 7 приведены корреляции между аттестованными значениями и аналитическими данными, полученными методом РФА для прокаленных стандартных образцов осадочных горных пород.

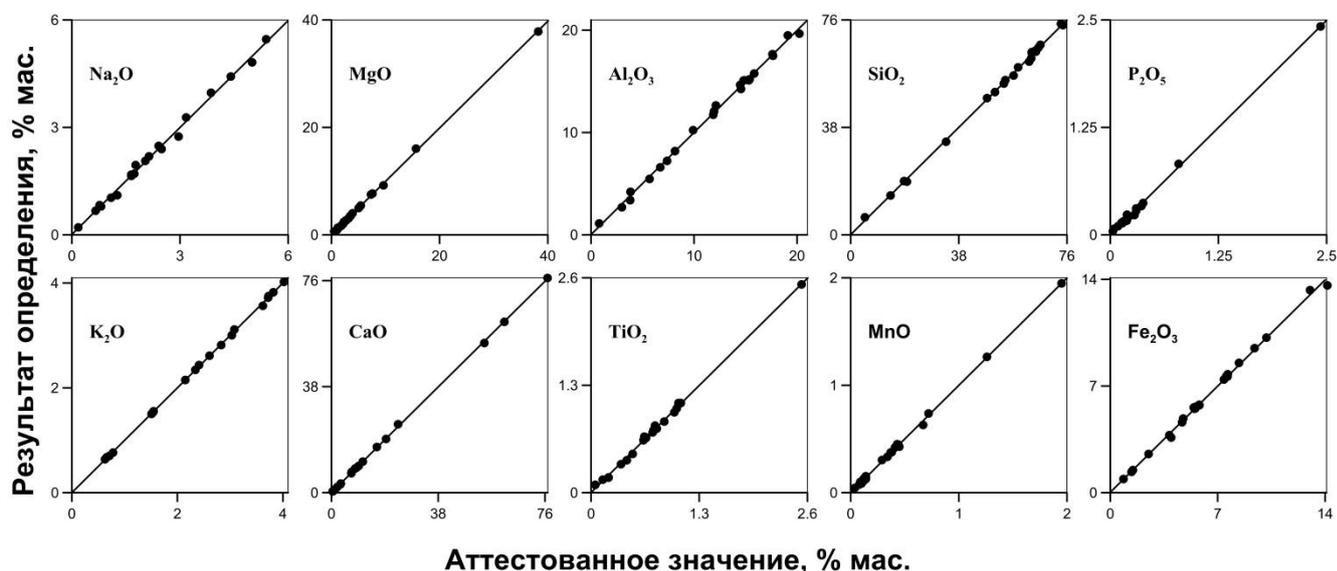


Рисунок 7 – Корреляции между аттестованными значениями и аналитическими данными, полученными методом РФА для прокаленных сплавленных стандартных образцов осадочных горных пород

Для построения зависимостей использованы содержания в СО, пересчитанные на содержания в прокаленных образцах с учетом их ППП. Для всех компонентов величины R^2 превышали 0.995. Статистические характеристики

корреляционных зависимостей для стандартных образцов осадочных горных пород приведены в Приложении Е.

Для оценки правильности результатов определения породообразующих элементов использовали пробы керн донных отложений озера Баунт (Республика Бурятия). Для большинства образцов керн после пробоподготовки масса оставшегося материала была недостаточна для проведения количественного химического анализа, поэтому близкие по составу пробы объединяли. Точность полученных данных рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов была проверена сопоставлением с результатами анализа 8 объединенных проб массой 0.5-3 г методами атомной абсорбции, спектрофотометрии и атомно-эмиссионной пламенной фотометрии (методики НСАМ № 138-Х, НСАМ № 172-С, НСАМ № 61-С) [131-133] (исполнители - Ожогина Т.В., Погудина Г.А., ведущие инженеры ИГХ СО РАН). В Таблице 14 сопоставлены средние результаты анализа по методикам сравнения ($C_{хим}$) и рентгенофлуоресцентного ($C_{РФА}$) определения содержаний основных породообразующих элементов, коэффициенты вариации (V_{PX}), характеризующие отличие результатов $C_{хим}$ и $C_{РФА}$, и допустимые значения $\sigma_{Д,r}(\Delta)$ для каждого определяемого компонента [124].

Как видно из данных Таблицы 14, для всех определяемых породообразующих элементов величины V_{PX} не превышают значений $\sigma_{Д,r}(\Delta)$. Таким образом, результаты РФА соответствуют III категории точности количественного химического анализа.

Таблица 14 – Сопоставление результатов анализа по методикам сравнения и РФА объединенных проб керн донных отложений озера Байтунг

№	Компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
1	<i>C</i> _{хим} , мас. %	1.85	1.62	14.60	54.89	0.23	2.22	1.43	0.59	0.22	7.60
	<i>C</i> _{РФА} , мас. %	1.81	1.74	14.4	54.6	0.20	2.13	1.46	0.60	0.23	7.45
2	<i>C</i> _{хим} , мас. %	1.86	1.70	14.85	54.05	0.24	2.16	1.53	0.57	0.23	7.25
	<i>C</i> _{РФА} , мас. %	1.66	1.69	14.5	53.6	0.23	2.10	1.48	0.60	0.24	7.48
3	<i>C</i> _{хим} , мас. %	1.65	1.44	12.43	58.30	0.17	1.87	1.36	0.47	0.20	6.35
	<i>C</i> _{РФА} , мас. %	1.35	1.42	12.2	58.4	0.17	1.78	1.42	0.50	0.22	6.44
4	<i>C</i> _{хим} , мас. %	1.64	1.40	12.83	56.87	0.23	1.87	1.31	0.47	0.23	7.06
	<i>C</i> _{РФА} , мас. %	1.48	1.50	12.9	57.3	0.24	1.88	1.43	0.52	0.25	7.14
5	<i>C</i> _{хим} , мас. %	1.70	1.42	13.10	55.37	0.55	1.91	1.33	0.49	0.32	7.69
	<i>C</i> _{РФА} , мас. %	1.50	1.49	13.0	55.0	0.54	1.86	1.40	0.52	0.30	7.99
6	<i>C</i> _{хим} , мас. %	1.67	1.45	13.09	55.72	0.37	1.91	1.34	0.53	0.29	7.23
	<i>C</i> _{РФА} , мас. %	1.69	1.55	13.0	56.0	0.42	1.85	1.37	0.54	0.28	7.52
7	<i>C</i> _{хим} , мас. %	1.71	1.42	13.54	56.18	0.24	1.96	1.39	0.56	0.26	6.92
	<i>C</i> _{РФА} , мас. %	1.64	1.52	13.0	56.0	0.26	1.86	1.37	0.53	0.25	7.15
8	<i>C</i> _{хим} , мас. %	1.72	1.45	12.94	57.59	0.25	1.97	1.34	0.52	0.23	6.85
	<i>C</i> _{РФА} , мас. %	1.62	1.53	12.9	57.1	0.26	1.87	1.37	0.53	0.24	6.94
<i>V</i> _{РХ} , %.		9.6	5.7	1.8	0.7	7.8	3.8	4.6	5.9	5.9	2.8
$\sigma_{Д,r}(\Delta)$, отн. %		10.0	9.0	3.5	0.8	8.2	10.0	9.0	9.0	8.0	4.3

Выводы к главе 2

Разработанный способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в изверженных горных породах из навески 110 мг обеспечивает погрешность определения, сопоставимую с методикой анализа, оперирующей навеской 500 мг. Для коррекции матричных эффектов использован алгоритм, основанный на полуэмпирических уравнениях связи. Показано, что коэффициент вариации, характеризующий погрешность результатов РФА, не превышает допустимые значения, регламентируемые стандартом отрасли ОСТ 41-

08-212-04, в исследуемых диапазонах содержаний определяемых элементов в горных породах ультраосновного, основного, среднего и кислого составов.

Способ гомогенизации порошкового материала сплавлением с использованием навески 110 мг пробы и 1.1 г метабората лития выбран как оптимальный. Данный способ пробоподготовки применен для количественного РФА малых навесок изверженных горных пород и для рентгенофлуоресцентного анализа осадочных горных пород. Построение градуировочных функций выполнено с использованием набора стандартных образцов осадочных горных пород. Для всех определяемых породообразующих элементов величины коэффициентов вариации, характеризующие правильность результатов РФА, не превышают допустимых значений, и результаты определений соответствуют III категории точности количественного химического анализа.

Доказана возможность определения малых содержаний Ba, Sr и Zr в сплавленных образцах изверженных горных пород. Использование способа стандарта фона позволило учесть вариацию толщины излучателя для таких проб. Предел обнаружения составил, мг/кг: 13, 38 и 64 для Ba, Sr и Zr соответственно.

ГЛАВА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ ТОРФЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Торфяники представляют собой смесь органической и минеральной составляющей. Минеральный состав представляет интерес с точки зрения определения процессов осадконакопления и привноса терригенной составляющей [134, 135]. Для получения данных об изменениях окружающей среды и климата с высоким временным разрешением требуется деление исследуемого материала керна на короткие отрезки, масса которых часто составляет менее 500 мг. Стандартные образцы торфяных отложений с аттестованным содержанием всех основных породообразующих элементов практически отсутствуют, либо аттестованы на ограниченный круг элементов, что существенно затрудняет построение градуировочных функций. Кроме того, сложность рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих оксидов в пробах торфяных отложений обусловлена высоким содержанием и широкими диапазонами вариации органической составляющей, иногда достигающей 70-90 мас. %. Это обстоятельство ограничивает возможность гомогенизации без предварительной обработки проб и выделения минеральных компонентов.

В настоящей главе исследована возможность определения петрогенных элементов в торфяных отложениях из высушенных порошковых проб, а также проб, подготовленных сплавлением с боратом лития из навесок массой 110 мг с помощью способа РФА осадочных горных пород. Оценены коэффициенты вариации, характеризующие воспроизводимость измерения интенсивности аналитической линии, неравномерности истирания проб и приготовления излучателей образцов поймы реки Сенцы и реки Енгарги (Республика Бурятия). Правильность результатов рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов из порошковых проб оценена сопоставлением с результатами анализа методами атомно-эмиссионной пламенной фотометрии, спектрофотометрии и атомной абсорбции и результатами РФА гомогенизированных сплавлением проб.

3.1 Подготовка порошковых проб

Для анализа срез торфяных отложений поймы реки Сенцы был разделен на 61 образец через каждый сантиметр. В группах по 3 образца каждый второй и третий сантиметр объединяли для анализа, а каждый первый сантиметр помещали в архив. Анализируемый материал торфа из разреза просушивали в сушильном шкафу при температуре 85 °С для удаления влаги до постоянной массы и получения сухих образцов. Затем образцы истирали в яшмовой ступке до получения однородного порошкового материала.

Анализируемые образцы торфяных отложений и стандартные образцы осадочных горных пород массой 300 мг прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты с помощью полуавтоматического гидравлического пресса с усилием 100 кН в течение 5 с (Рисунок 8).



Рисунок 8 – Схема излучателя, приготовленного прессованием на подложке из борной кислоты

3.2 Оценка влияния гранулометрического состава проб торфяных отложений

При РФА минеральных веществ пробы обычно истираются до состояния пудры, имеющей размер частиц минеральных зерен менее 75 мкм (200 меш) [136]. Порошки торфяных отложений, представляющие собой смесь минеральных частиц и органического компонента почв и отложений, в отношении поглощения

рентгеновского излучения представляют собой гетерогенные системы, поскольку размеры частиц пробы сопоставимы с глубиной проникновения рентгеновского излучения. Влияние гетерогенности минеральных порошковых проб главным образом обусловлено двумя факторами: влиянием гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции (эффект микроабсорбционной неоднородности) и распределением элементов в минералах с различным содержанием (минералогический эффект) [8, 137]. Проведены оценки влияния минерального и гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции в образцах торфяных отложений.

3.2.1 Теоретические оценки влияния гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции

Основы теории влияния размера частиц порошковых проб на интенсивность рентгеновской флуоресценции заложены в 60-х годах прошлого столетия в работах [7, 138, 139]. Развитие теории для порошковых проб с непрерывным распределением частиц по размерам описано в работах [140-143]. Влияние гетерогенности образцов, анализируемых методом РФА, подробно рассмотрено в обзоре [137]. Для порошковых проб предложена классификация по размерным классам в зависимости от размера частиц (d) и массовых коэффициентов ослабления (μ) [8, 144]. При значении $\mu\rho d < 0.01$ порошки считаются «тонкими», практически однородными, при $0.01 < \mu\rho d < 0.10$ – «средними», при $0.1 < \mu\rho d < 1.0$ – «грубыми» и при $\mu\rho d > 1.0$ – «очень грубыми». Как уже отмечалось, порошки, поступающие на анализ, должны иметь размер минеральных зерен менее 75 мкм (200 меш). Однако, в зависимости от длины волны флуоресцентного излучения элементов от Na до Fe, анализируемые материалы могут представлять собой как «очень грубые», так и «средние» и «грубые» порошки.

Рассчитали массовые коэффициенты ослабления (μ) и провели оценки величины $\mu\rho d$ для аналитических линий основных породообразующих элементов в различных минералах, присутствующих в торфяных отложениях. Также рассчитали значения μ и $\mu\rho d$ для целлюлозы как модели органической

составляющей торфа, представленной главным образом растительными фрагментами. Величины $\mu\rho d$ рассчитывали для частиц размером $d=30$ мкм, приблизительно соответствующего среднему размеру частиц минеральных порошков, измельченных до 200 меш. Программа для расчетов предоставлена Фарковым П.М. и Финкельштейном А.Л. (ИГХ СО РАН). В Таблицу 15 включены массовые коэффициенты ослабления линий анода рентгеновской трубки (Rh K α и Rh L α) используемого спектрометра. В Таблицах 15 и 16 приведены максимальные и минимальные значения μ и $\mu\rho d$ для различных минералов. В Таблице 16 также приведены величины плотностей ρ для представленных минералов.

Из данных Таблицы 15 видно, что коэффициенты ослабления аналитических линий определяемых элементов в различных минералах могут отличаться в 1.5-3 раза. Массовые коэффициенты ослабления аналитических линий в целлюлозе сопоставимы или меньше соответствующих минимальных значений в минералах. Вследствие этого вариации минерального состава в торфяных отложениях могут приводить к значительным изменениям величины аналитического сигнала, пропорциональным вариациям коэффициента μ , при определении основных пороодообразующих элементов.

Из данных Таблицы 16 видно, что согласно величинам $\mu\rho d$ рассмотренные минеральные виды представляют «очень грубые» и «грубые» порошки для всех аналитических линий и «средние» для первичного излучения Rh K α -линии.

Таблица 15 – Массовые коэффициенты ослабления для минералов

Минерал	Массовый коэффициент ослабления μ для аналитических линий, см ² /г											
	Na K α	Mg K α	Al K α	Si K α	P K α	K K α	Ca K α	Ti K α	Mn K α	Fe K α	Rh K α	Rh L α
Альбит Na[AlSi ₃ O ₈]	2668	2015	1265	1122	1545	423	311	178	82	65	2.3	724
Микроклин K[AlSi ₃ O ₈]	2977	1824	1130	1012	1423	387	428	250	119	95	3.5	670
Доломит CaMg(CO ₃) ₂	3498	2139	1818	1205	816	203	149	234	115	92	3.6	360
Кальцит CaCO ₃	3997	2458	1531	1002	673	166	122	346	173	139	5.5	296
Клинохлор Mg ₅ Al[AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₈	2707	1647	1831	1500	1397	369	273	155	71	56	2.0	644
Мусковит KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	2912	1781	1101	1295	1406	379	379	220	104	83	3.0	657
Монтмориллонит (Na,Ca) _{0.33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O	3031	1887	1372	1074	1347	361	267	162	76	60	2.2	627
Кварц SiO ₂	2899	1772	1094	708	1604	442	328	187	87	69	2.5	761
Ортоклаз K[AlSi ₃ O ₈]	2977	1824	1130	1012	1423	387	428	250	119	95	3.5	670
Анортит Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	3061	1876	1163	1311	1393	375	278	258	125	99	3.7	651
Пальгорскит Mg ₅ (Si ₄ O ₁₀) ₂ (OH) ₂ ·8H ₂ O	2925	1782	1636	1084	1377	368	272	155	72	57	2.0	640
Лимонит FeOOH·Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	6153	3924	2503	1663	1129	287	212	122	58	46	13	504
Целлюлоза C ₆ H ₁₀ O ₅	3051	1842	1127	725	480	112	81	45	20	16	0.7	203
Минимальное значение μ	2668	1647	1094	708	673	166	122	122	58	46	2.0	296
Максимальное значение μ	6153	3924	2503	1663	1604	442	428	346	173	139	13	761

Примечание: данные в таблице рассчитаны на основе базы данных NIST [URL:<https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/Html/search.html>]

Таблица 16 – Величины $\mu\rho d$ для минералов

Минерал	Плотность ρ , г/см ³	Величины $\mu\rho d$ для аналитических линий при $d=30$ мкм											
		Na K α	Mg K α	Al K α	Si K α	P K α	K K α	Ca K α	Ti K α	Mn K α	Fe K α	Rh K α	Rh L α
Альбит Na[AlSi ₃ O ₈]	2.6	20.8	15.7	9.9	8.8	12.1	3.3	2.4	1.4	0.6	0.5	0.02	5.6
Микроклин K[AlSi ₃ O ₈]	2.57	23.0	14.1	8.7	7.8	11.0	3.0	3.3	1.9	0.9	0.7	0.03	5.2
Доломит CaMg(CO ₃) ₂	2.85	29.9	18.3	15.5	10.3	7.0	1.7	1.3	2.0	1.0	0.8	0.03	3.1
Кальцит CaCO ₃	2.71	32.5	20.0	12.4	8.1	5.5	1.4	1.0	2.8	1.4	1.1	0.04	2.4
Клинохлор Mg ₅ Al[AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₈	2.8	22.7	13.8	15.4	12.6	11.7	3.1	2.3	1.3	0.6	0.5	0.02	5.4
Мусковит KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	2.8	24.5	15.0	9.2	10.9	11.8	3.2	3.2	1.9	0.9	0.7	0.03	5.5
Монтмориллонит (Na,Ca) _{0.33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ · <i>n</i> H ₂ O	2.5	22.7	14.1	10.3	8.1	10.1	2.7	2.0	1.2	0.6	0.4	0.02	4.7
Кварц SiO ₂	2.65	23.0	14.1	8.7	5.6	12.8	3.5	2.6	1.5	0.7	0.5	0.02	6.1
Ортоклаз K[AlSi ₃ O ₈]	2.56	22.9	14.0	8.7	7.8	10.9	3.0	3.3	1.9	0.9	0.7	0.03	5.1
Анортит Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	2.76	25.3	15.5	9.6	10.9	11.5	3.1	2.3	2.1	1.0	0.8	0.03	5.4
Пальгорскит Mg ₅ (Si ₄ O ₁₀) ₂ (OH) ₂ ·8H ₂ O	2.3	20.2	12.3	11.3	7.5	9.5	2.5	1.9	1.1	0.5	0.4	0.01	4.4
Лимонит FeOOH·Fe ₂ O ₃ · <i>n</i> H ₂ O	3.6	66.4	42.4	27.0	18.0	12.2	3.1	2.3	1.3	0.6	0.5	0.14	5.4
Целлюлоза C ₆ H ₁₀ O ₅	1.5	13.7	8.3	5.1	3.3	2.2	0.5	0.4	0.2	0.1	0.1	0.003	0.9
Минимальное значение $\mu\rho d$		20.2	12.3	8.7	5.6	5.5	1.4	1.0	1.1	0.5	0.4	0.01	2.4
Максимальное значение $\mu\rho d$		66.4	42.4	27.0	18.0	12.8	3.5	3.3	2.8	1.4	1.1	0.14	6.1

Для оценки влияния гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции были выполнены расчеты зависимости интенсивности (I) от размера частиц (d) в порошковой смеси минералов, упомянутых в Таблицах 15 и 16. Расчеты выполнены по выражениям из работы [145] для модельной смеси минералов и целлюлозы в равных долях (50 мас. %).

Выражение для зависимости интенсивности флуоресценции от размера частиц порошка, состоящего из частиц одинакового размера, может быть представлено в виде [7, 145]:

$$I_f = kI_0 \sum_j p_j \frac{I_j^0(d_j)}{1-J}, \quad (3.1)$$

где k – константа; I_0 – интенсивность первичного излучения; p_j – вероятность попадания фотона в частицу j -го сорта; I_j^0 – интенсивность флуоресценции отдельной частицы j -го сорта; d_j – эффективный размер частицы; J – фактор ослабления.

Выражение для вероятности попадания фотона в частицу j -го сорта p_j имеет вид:

$$p_j = \frac{C_j^v/d_j}{\sum C_j^v/d_j}, \quad (3.2)$$

где C_j^v – объемное содержание j -й фазы равно $C_j^v = C_j \rho / \rho_j$; C_j и ρ_j – массовое содержание и плотность j -й фазы; ρ – средняя плотность образца. Для порошков, состоящих из частиц одинакового размера, $p_j = C_j^v$.

Выражения для интенсивности флуоресценции отдельной частицы j -го сорта и фактора ослабления J имеют вид:

$$I_d^0(d_j) = \frac{\omega \tau_{mi} p_j C_{mi}^j \{1 - \exp[-(\mu_p^j + \mu_f^j)d_j]\}}{\mu_p^j + \mu_f^j}, \quad (3.3)$$

$$J = \sum_j p_j \exp[-(\mu_p^j + \mu_f^j)d_j], \quad (3.4)$$

где ω – выход флуоресценции; τ_{mi} – массовый коэффициент поглощения первичного излучения в определяемом элементе; C_{mi}^j – массовое содержание определяемого элемента в j -й фазе; μ_p^j и μ_f^j – линейные коэффициенты ослабления

первичного и флуоресцентного излучения в частицах j -й фазы. Суммирование выполняется по фазам, содержащим определяемый элемент.

На Рисунках 9-13 приведены расчетные зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции некоторых аналитических линий для различных групп минералов, обычно присутствующих в значительных содержаниях в образцах торфяных отложений. Приведены зависимости для линий элементов, которые присутствуют в этих минералах (Таблица 15 и 16). Интенсивности на рисунках нормированы на интенсивность излучения при размере частиц 5 мкм.

Из анализа данных гранулометрического состава стандартных образцов осадочных горных пород и данных о гранулометрическом составе истертых образцов торфяных отложений пойм рек Сенцы и Енгарги, полученных с использованием лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22, Fritsch, Германия, следует, что средний размер частиц варьирует от 10 до 60 мкм. На Рисунках 9-13 вертикальными линиями ограничен соответствующий интервал изменения размеров частиц.

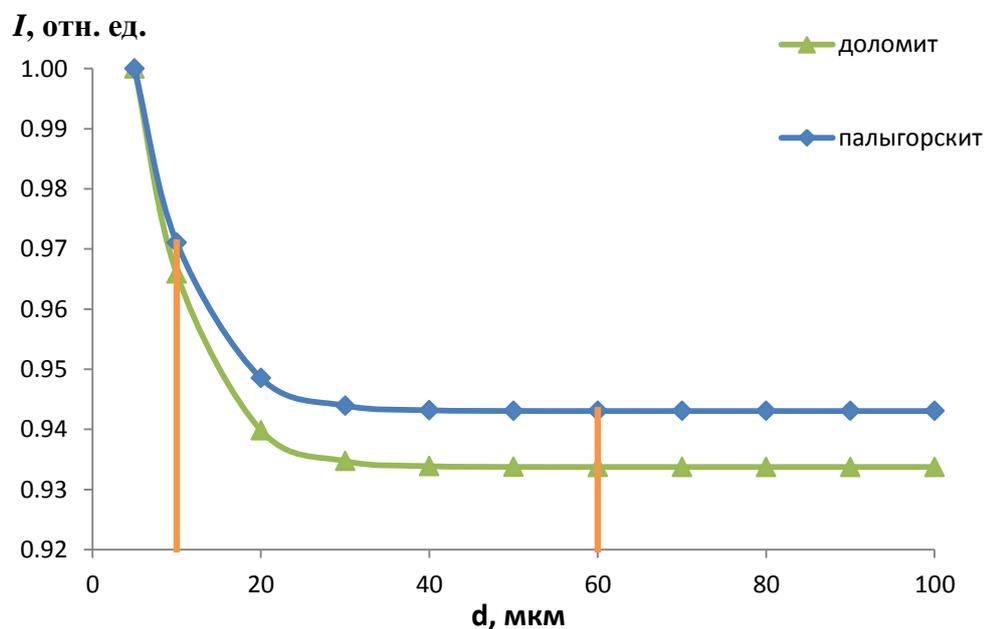


Рисунок 9 – Зависимость интенсивности флуоресценции Mg Ka-линии от размера частиц минералов (доломит, палыгорскит) в смеси с целлюлозой в соотношении

1:1

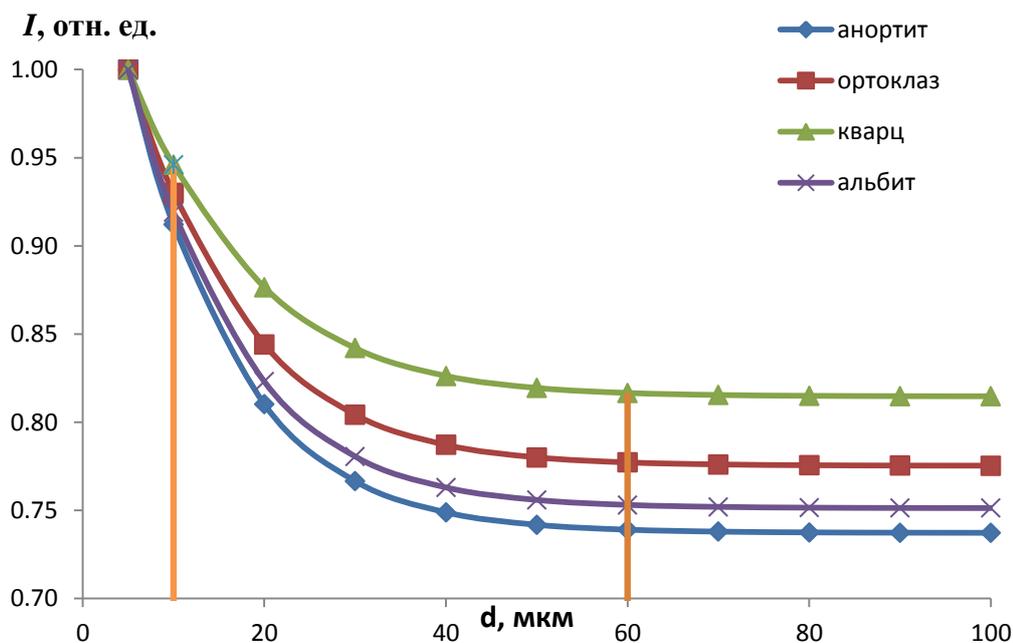


Рисунок 10— Зависимость интенсивности флуоресценции Si K α -линии от размера частиц минералов (анортит, ортоклаз, кварц, альбит) в смеси с целлюлозой в соотношении 1:1

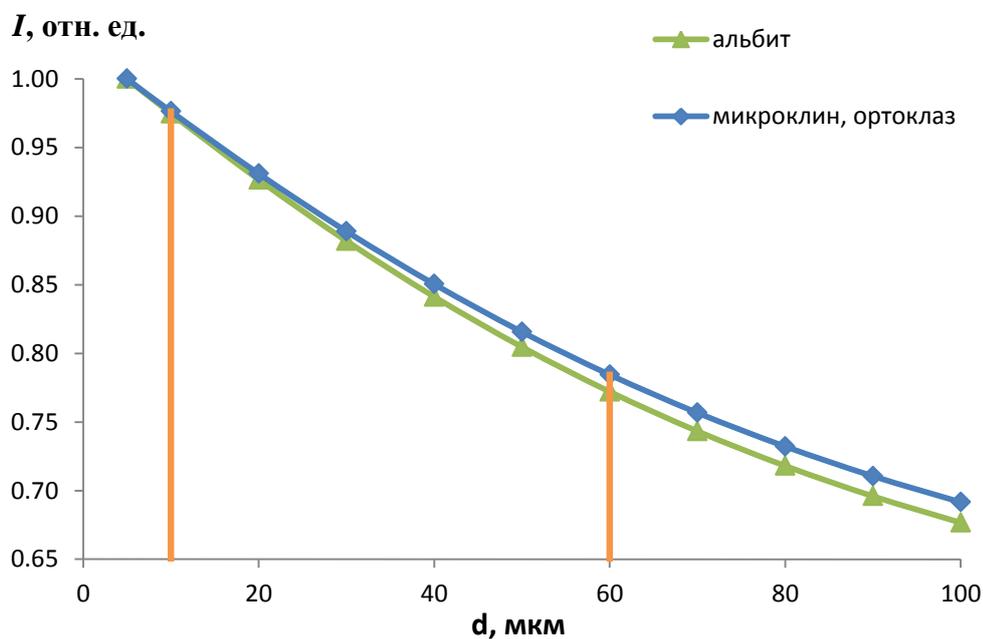


Рисунок 11 – Зависимость интенсивности флуоресценции K K α -линии от размера частиц минералов (альбит, микроклин, ортоклаз) в смеси с целлюлозой в соотношении 1:1

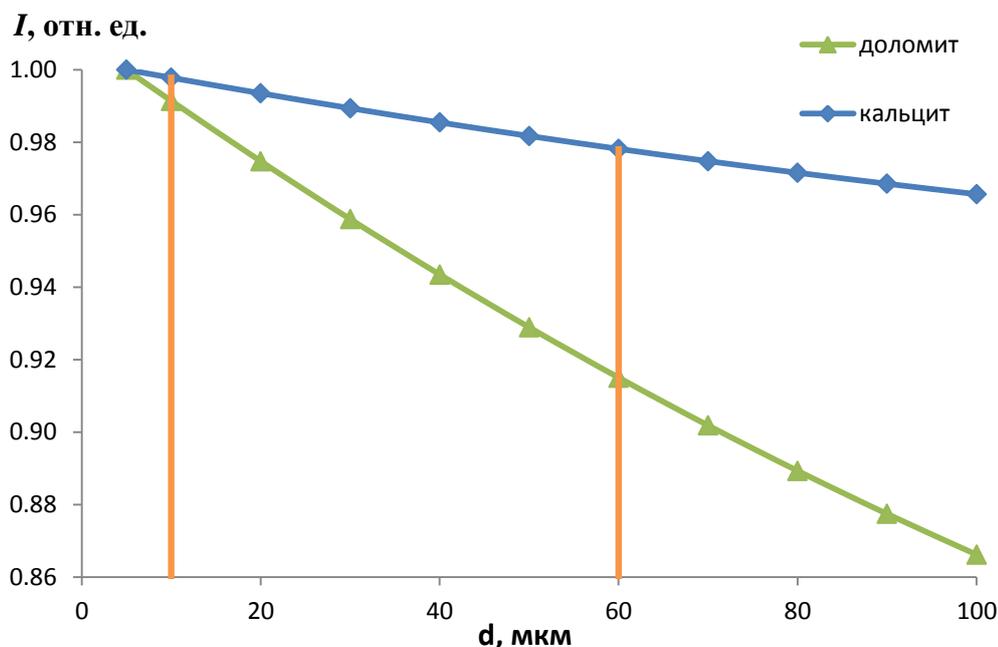


Рисунок 12 – Зависимость интенсивности флуоресценции Ca K α -линии от размера частиц минералов (доломит, кальцит) в смеси с целлюлозой в соотношении 1:1

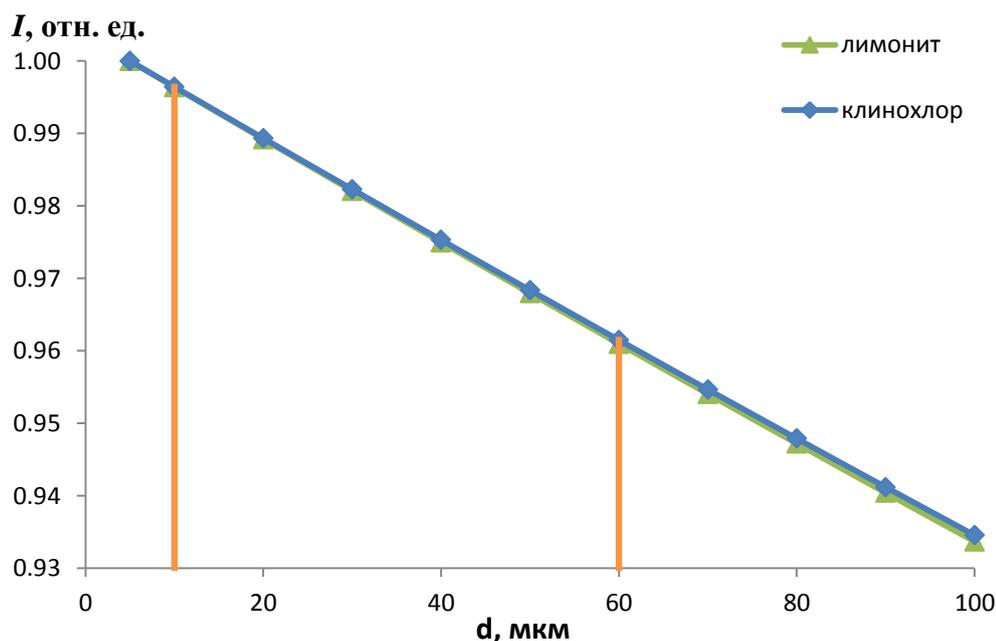


Рисунок 13 – Зависимость интенсивности флуоресценции Fe K α -линии от размера частиц минералов (лимонит, клинохлор) в смеси с целлюлозой в соотношении 1:1

В областях средних размеров частиц интенсивность флуоресценции аналитической линии Mg в доломите и палыгорските изменяется на 3 %; для линии Si в анортите и альбите на 17 %, в кварце на 13 %, в ортоклазе на 15 %; для линии K в альбите на 20 %, в микроклине и ортоклазе на 19 %; для линии Ca в

доломите на 2 %, в кальците на 8 %; для линии Fe в лимоните и клинохлоре на 3 %.

В области размеров частиц более 50 мкм интенсивность флуоресценции для Mg и Si практически не зависит от размера частиц. Однако в области размеров частиц менее 50 мкм для Mg интенсивность флуоресценции изменяется приблизительно на 7 % отн, для Si – на 25 % отн. 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 определения может в несколько раз превышать погрешность анализа гомогенных образцов (см. главу 2).

3.2.2 Экспериментальные оценки влияния гранулометрического состава на погрешность определения элементов

Для изучения влияния гранулометрического состава на погрешность определения элементов пробы торфяных отложений поймы реки Сенцы истирали в яшмовой ступке. Для определения гранулометрического состава исследуемых образцов использовали лазерный анализатор размеров частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия) (исполнитель – Брянский Н.В., научный сотрудник ИГХ СО РАН).

На Рисунке 14 в качестве примера представлен фрагмент протокола определения гранулометрического состава для однократно истертой в яшмовой ступке пробы торфа реки Сенцы с глубины 15-16 см. Распределение частиц по размерам является бимодальным. Максимумы мод соответствуют значениям примерно 30 и 100 мкм. В пробе также присутствуют частицы размером, достигающим 300 мкм.

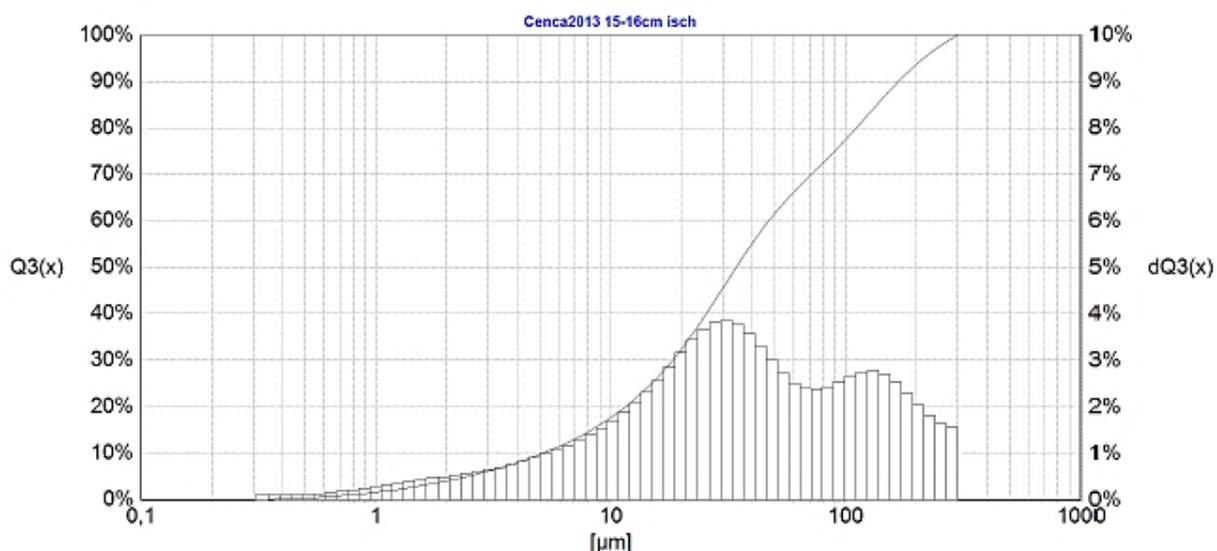


Рисунок 14 – Фрагмент протокола измерения гранулометрического состава пробы торфяных отложений поймы реки Сенцы (глубина 15-16 см)

В Таблице 17 приведены средние размеры частиц трех однократно истертых проб торфяных отложений поймы реки Сенцы, отобранных на разной глубине.

Таблица 17 – Гранулометрический состав проб торфяных отложений поймы реки Сенцы после однократного истирания

№ п/п	Глубина отбора, см	Средний размер частиц в однократно истертой пробе, мкм
1	9-10	63
2	15-16	63
3	39-40	50

Оценки погрешностей измерения интенсивностей аналитических линий и пробоподготовки, обусловленных вариациями гранулометрического состава, были выполнены по схеме однофакторного дисперсионного анализа для проб торфа реки Сенцы [123]. Использовали 8 имеющих достаточную массу образцов торфа из разреза, с диапазоном ППП от 24.5 до 63.2 %. Отметим, что в пробах торфяных отложений поймы реки Сенцы по данным рентгенофазового анализа карбонатных минералов не обнаружено, поэтому ППП обусловлены главным образом вариацией органической составляющей [122]. Было приготовлено по два излучателя каждой пробы, каждый из которых был измерен три раза. В Таблице 18 приведены коэффициенты вариации V_B , $V_{ПП}$, и V_Σ и допустимые отклонения результатов анализа $\sigma_{D,r}(\Delta)$ [124].

Таблица 18 – Данные однофакторного дисперсионного анализа однократно истертых проб торфяных отложений поймы реки Сенцы

Компонент	V_B , %	V_{III} , %	V_{Σ} , %	Среднее в диапазоне определяемых содержаний, мас. %	$\sigma_{д,r}(\Delta)$, % отн. (для диапазона, мас. %)
Na ₂ O	0.8	2.8	2.9	1.6	10 (1.0-1.9)
MgO	0.9	2.7	2.8	2.8	6.5 (2.0-4.9)
Al ₂ O ₃	0.7	2.4	2.5	10.7	3.5 (10.0-19.9)
SiO ₂	0.5	2.2	2.3	33.0	1.3 (30.0-39.9)
P ₂ O ₅	1.6	2.1	2.6	0.3	8.2 (0.20-0.49)
K ₂ O	0.6	1.9	2.0	1.1	10 (1.0-1.9)
CaO	0.5	2.1	2.2	4.0	6.8 (2.0-4.9)
TiO ₂	0.7	1.9	2.0	0.8	9.0 (0.50-0.99)
MnO	1.4	н/з	1.4	0.05	21 (0.020-0.049)
Fe ₂ O ₃	0.6	1.0	1.2	5.8	4.3 (5.0-9.9)

Для проверки однородностей дисперсий найденные значения V_{III}^2 и V_B^2 сравнивали с табличным значением $F(0.01, 8, 32) \approx 3.1$. Для MnO значение F -критерия меньше $F_{табл}$, поэтому дисперсии однородны, коэффициент V_{III} незначим. При определении SiO₂ коэффициент вариации V_{III} превышает допустимое значение $\sigma_{д,r}(\Delta)$, для остальных определяемых компонентов величины V_{Σ} не превышают допустимые $\sigma_{д,r}(\Delta)$. Как и для изверженных горных пород, основной вклад в суммарную погрешность рентгенофлуоресцентного анализа вносит пробоподготовка, включающая этапы измельчения и прессования.

Несмотря на то, что средний размер частиц порошковых проб торфов поймы реки Сенцы по данным Таблицы 17 менее 75 мкм, в пробе также присутствуют фракции частиц более 100 мкм. Истирание проб в яшмовой ступке не всегда соответствует требованиям к размеру частиц для геохимических проб (75 мкм). Поэтому проводили дополнительную оценку влияния гранулометрического состава проб на этапе измельчения с помощью однофакторного и двухфакторного дисперсионного анализа. Для исследования

использовали пробы торфяных отложений поймы реки Енгарги, с диапазоном ППП от 6 до 66 %, имеющиеся в достаточном количестве.

В качестве примера на Рисунке 15 приведен фрагмент протокола измерения гранулометрического состава пробы торфяных отложений реки Енгарги после однократного истирания в яшмовой ступке (а) и дополнительного истирания в планетарной мельнице PULVERISETTE 5 (Fritsch, Германия) в течение 30 минут с использованием размолочных шаров и мелющих стаканов из карбида вольфрама (б). Протокол измерения гранулометрического состава проб торфяных отложений поймы реки Енгарги приведен в Приложении Ж.

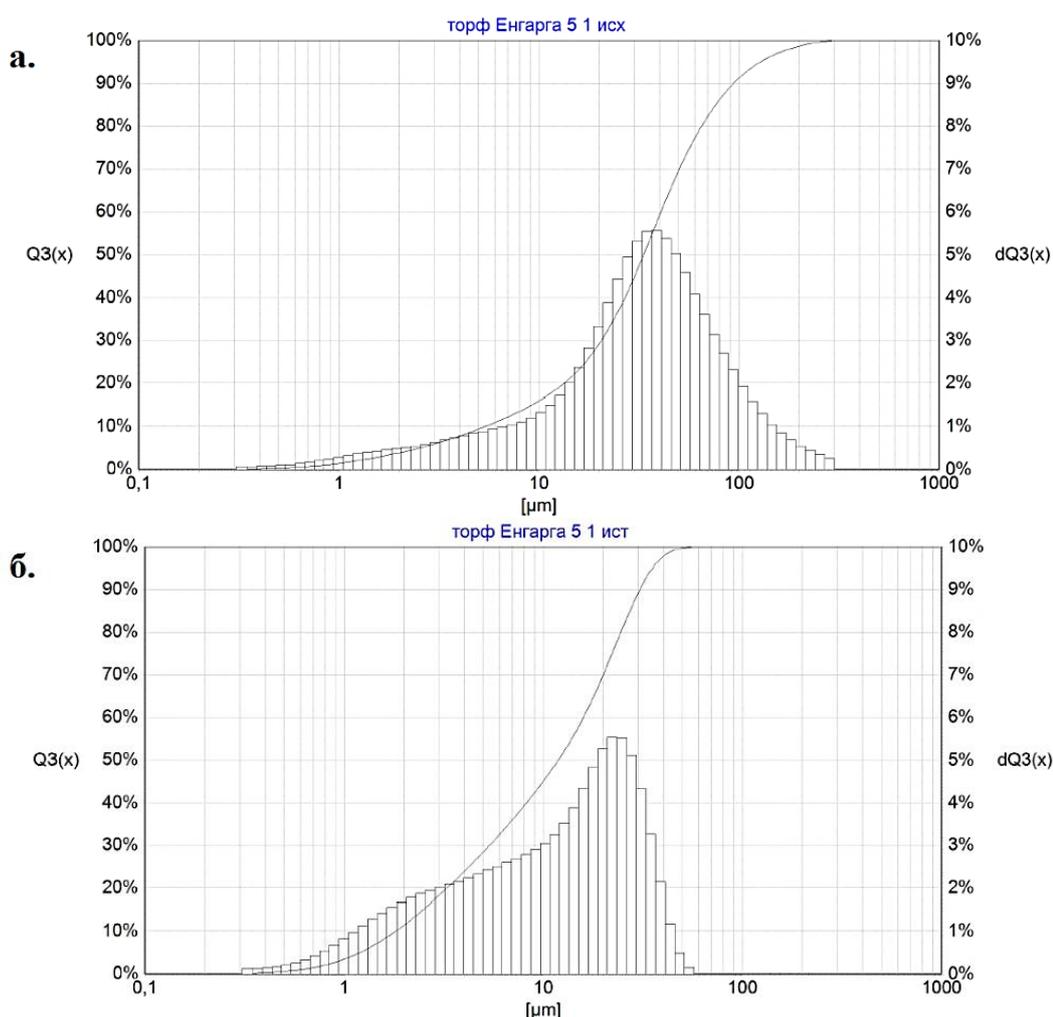


Рисунок 15 – Фрагмент протокола измерения гранулометрического состава пробы торфяных отложений реки Енгарги после однократного (а) и дополнительного (б) истирания

Как видно из Рисунка 15 а, для исследуемой пробы мода распределения размеров частиц приблизительно соответствует 30 мкм, однако присутствуют

частицы размером до 300 мкм. Дополнительное измельчение материала в планетарной мельнице (Рисунок 15 б) существенно уменьшает размер частиц порошковой пробы: мода распределения размеров частиц приблизительно соответствует 20 мкм и максимальный размер частиц не превышает 50 мкм.

В Таблице 19 приведены средние размеры частиц для пяти проб торфяных отложений после однократного истирания в яшмовой ступке и дополнительного истирания в планетарной мельнице.

Таблица 19 – Средний размер частиц порошковых проб торфяных отложений поймы реки Енгарги после однократного и дополнительного истирания

№ п/п	Средний размер частиц, мкм	
	однократно истертая проба	проба после дополнительного истирания
1	77	11
2	57	13
3	46	14
4	52	16
5	44	14

Для проведения дисперсионного анализа каждая проба, указанная в Таблице 19, были разделена на две подпробы, следовательно, получили по десять однократно и дополнительно истертых проб.

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. Из каждого образца однократно истертой и дополнительно истертой пробы приготовили по три излучателя, каждый из которых был измерен три раза для оценки коэффициентов вариации V_B и V_{III} . Результаты однофакторного дисперсионного анализа приведены в Таблице 20.

Таблица 20 – Данные однофакторного дисперсионного анализа проб торфяных отложений поймы реки Енгарги

Компонент	однократно истертые пробы			дополнительно истертые пробы			Среднее в диапазоне определяемых содержаний, мас. %	$\sigma_{д,г}(\Delta)$, % отн. (для диапазона, мас. %)
	V_{B1} , %	V_{III1} , %	$V_{\Sigma1}$, %	V_{B2} , %	V_{III2} , %	$V_{\Sigma2}$, %		
Na ₂ O	1.2	3.6	3.8	0.9	н/з	0.9	1.2	10 (1.0-1.9)
MgO	0.8	1.7	1.9	0.7	0.8	1.1	2.0	6.5 (2.0-4.9)
Al ₂ O ₃	0.8	1.9	2.1	0.6	0.8	1.0	6.6	5.4 (5.0-9.9)
SiO ₂	0.4	1.9	1.9	0.5	0.8	0.9	29.7	1.9 (20.0-29.9)
P ₂ O ₅	1.4	4.7	4.9	1.4	1.1	1.8	0.2	8.2 (0.20-0.49)
K ₂ O	1.0	1.5	1.8	0.8	0.6	1.0	1.0	10 (1.0-1.9)
CaO	0.4	1.7	1.7	0.5	0.6	0.8	13.9	3.2 (10.0-19.9)
TiO ₂	0.7	6.1	6.1	0.8	1.1	1.4	0.5	9.0 (0.50-0.99)
MnO	1.3	6.0	6.1	1.2	н/з	1.2	0.2	3.4 (1.0-1.9)
Fe ₂ O ₃	0.4	2.8	2.8	0.4	0.3	0.5	4.5	7.0 (2.0-4.9)

На Рисунке 16 приведено графическое представление результатов однофакторного дисперсионного анализа проб торфяных отложений поймы реки Енгарги и сопоставлены суммарные коэффициенты вариации для однократно и дополнительно истертых проб и значения $\sigma_{д,г}(\Delta)$.

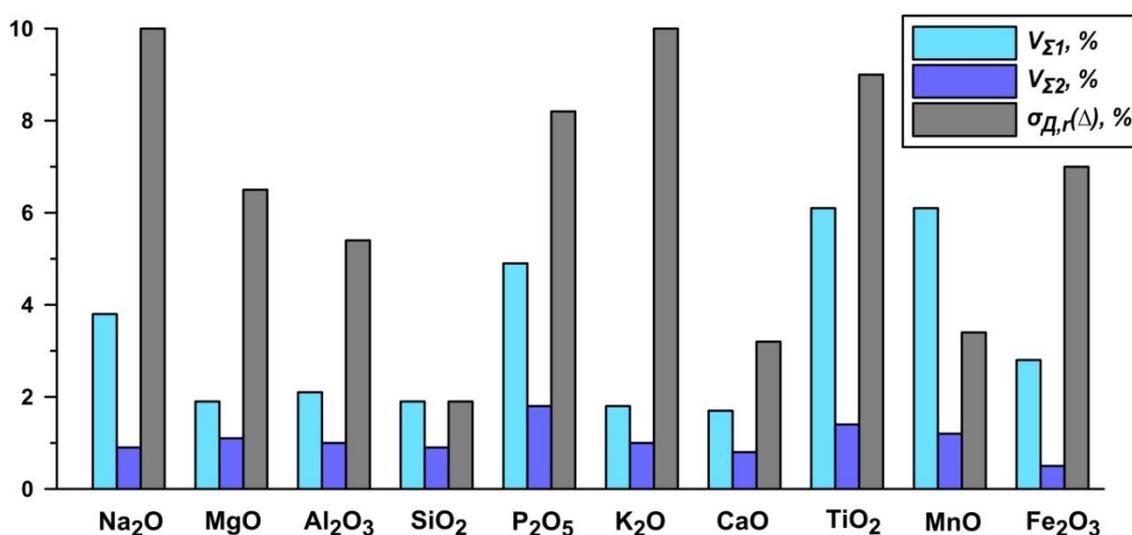


Рисунок 16 – Сравнение суммарных коэффициентов вариации для однократно ($V_{\Sigma1}$) и дополнительно истертых ($V_{\Sigma2}$) проб торфяных отложений и значения $\sigma_{д,г}(\Delta)$

Как видно из данных Таблицы 20 и Рисунка 16, дополнительное истирание проб в планетарной мельнице позволяет существенно уменьшить коэффициент

вариации, характеризующий погрешность пробоподготовки. При определении MnO в однократно истертых пробах коэффициент вариации V_{III} превышает допустимое значение; для остальных определяемых компонентов величины V_{Σ} для обоих способов истирания не превышают $\sigma_{д,г}(\Delta)$. При определении Na₂O и MnO в дополнительно истертых пробах коэффициенты V_{III} оказались незначимы на фоне V_B .

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 был проведен двухфакторный дисперсионный анализ путем совместной обработки данных для проб с различными способами истирания. Суммарную дисперсию (V_{Σ}^2) представили в виде суммы трех составляющих [123]:

$$V_{\Sigma}^2 = V_B^2 + V_{HP}^2 + V_{ИСТ}^2, \quad (3.5)$$

где V_B – коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения интенсивности аналитической линии; V_{HP} – коэффициент вариации, обусловленный неоднозначностью условий прессования; $V_{ИСТ}$ – коэффициент вариации, характеризующий влияние условий истирания пробы.

В Таблице 21 приведены коэффициенты вариации, полученные по результатам двухфакторного дисперсионного анализа.

Коэффициенты вариации V_B , характеризующие воспроизводимость измерения интенсивности аналитической линии, по результатам однофакторного дисперсионного анализа (Таблица 20) сопоставимы с коэффициентами V_B по результатам двухфакторного дисперсионного анализа (Таблица 21). Величины коэффициентов вариации V_{HP} , характеризующих погрешность прессования, практически сопоставимы с величинами коэффициентов вариации пробоподготовки V_{III} для однократно истертых проб в яшмовой ступке.

Таблица 21 – Результаты двухфакторного дисперсионного анализа проб торфяных отложений реки Енгарги

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

Вариации коэффициентов $V_{ИСТ}$, характеризующих влияние степени истирания пробы, обусловлено вариациями гранулометрического состава, достигают 9-18 % при определении главных компонентов (Al₂O₃, SiO₂, K₂O и Na₂O) и P₂O₅, а для остальных элементов не превышают 9 %. Суммарные коэффициенты вариации при определении Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, CaO, TiO₂ и MnO превышают допустимые значения. Таким образом, невозможность обеспечить контролируемое гранулометрическое распределение частиц порошков анализируемых образцов может приводить к значительным погрешностям определения основных породообразующих элементов при анализе образцов торфяных отложений. Величины коэффициентов вариации, приведенные в Таблице 21, согласуются с теоретическими оценками вариации интенсивности рентгеновской флуоресценции в зависимости от степени измельчения проб (см. пункт 3.2.1). Например, коэффициент вариации $V_{ИСТ}$ при определении Si составляет 15 %, что согласуется с теоретическими оценками, составляющими от 13 до 17 %.

С помощью эксперимента, спланированного по двухступенчатой схеме дисперсионного анализа, определяли погрешность отбора проб для РФА из материала исследуемых торфяных отложений, одновременно оценивая

погрешность прессования и измерения интенсивностей аналитических линий. С этой целью выбрали 3 пробы торфяных отложений с различными значениями ППП ($t=3$), из каждой пробы методом квартования отобрали 4 подпробы ($k=4$) и из каждой приготовили по 3 таблетки ($m=3$) и измерили 2 раза ($n=2$). Планирование эксперимента позволило оценку суммарной погрешности эксперимента V_{Σ}^2 разложить на составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_B^2 + V_{\text{ПР}}^2 + V_{\text{ПО}}^2, \quad (3.6)$$

где V_B – коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения интенсивности аналитической линии; $V_{\text{ПР}}$ – коэффициент вариации, обусловленный неоднозначностью условий прессования; $V_{\text{ПО}}$ – коэффициент вариации, характеризующий погрешность отбора проб для РФА. Результаты эксперимента показали, что погрешность пробоотбора не выявляется на фоне погрешности, обусловленной прессованием излучателей.

Сравнение погрешностей для гомогенизированных сплавлением образцов (Таблица 13) и прессованных порошковых проб (Таблица 21) 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.

3.3 Градуировочные функции, построенные по стандартным образцам порошковых проб осадочных горных пород

Для построения градуировочных функций использовали стандартные образцы осадочных горных пород, приведенные в Таблице 12. Диапазон ППП в градуировочной выборке составляет от 1.8 до 45.0 %. Для коррекции матричных эффектов использовали полуэмпирические уравнения связи программного обеспечения SpectraPlus (уравнения 2.2 и 2.3).

На Рисунке 17 приведены корреляции между аттестованными значениями и аналитическими данными, полученными методом РФА для стандартных образцов

осадочных горных пород, приготовленных прессованием на подложке из борной кислоты.

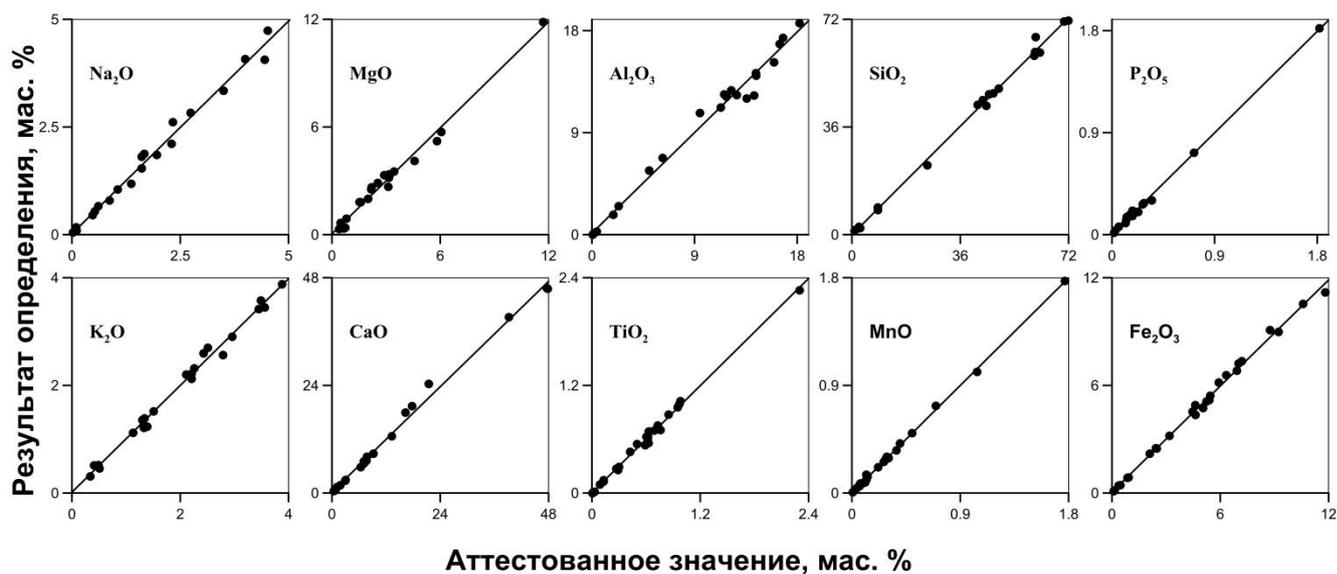


Рисунок 17 – Корреляции между аттестованными значениями и аналитическими данными, полученными методом РФА для прессованных проб стандартных образцов осадочных горных пород

Для всех полученных зависимостей на Рисунке 17 величины множественных коэффициентов детерминации между аналитическими данными и аттестованными значениями для стандартных образцов превышали 0.985. Статистические характеристики корреляционных зависимостей для порошковых проб стандартных образцов осадочных горных пород приведены в Приложении И.

В Таблице 22 для сплавленных и прессованных образцов приведены диапазоны содержаний в градуировочных образцах и коэффициенты вариации (V_0), характеризующие остаточную погрешность градуировочных функций.

Как видно из данных Таблицы 22, значения V_0 для прессованных порошковых проб в 3-5 раз больше чем V_0 для сплавленных образцов. Для сплавленных образцов значения V_0 для всех определяемых элементов не превышают $\sigma_{D,r}(\Delta)$ для средних значений диапазонов измерений. Значения V_0 для прессованных образцов при определении Na_2O , P_2O_5 , K_2O , TiO_2 , MnO не превышают $\sigma_{D,r}(\Delta)$, при определении MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и Fe_2O_3 превышают $\sigma_{D,r}(\Delta)$.

Таблица 22 – Коэффициенты вариации, характеризующие остаточную погрешность градуировочных функций для сплавленных и спрессованных образцов

Компонент	Диапазон содержаний в градуировочных образцах, мас. %	V_0 , % стекла (из Табл. 13)	V_0 , % таблетки	$\sigma_{D,r(\Delta)}$, % отн. (для диапазона, мас. %)
Na ₂ 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 ₂ O ₃	0.43-18.20	1.3	7.7	3.5 (10.0-19.9)
SiO ₂	2.73-71.94	0.9	2.7	1.3 (30.0-39.9)
P ₂ O ₅	0.02-1.82	6.5	7.0	8.2 (0.20-0.49)
K ₂ 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 ₂	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 ₂ O ₃	0.47-11.82	0.9	4.5	4.3 (5.0-9.9)

3.4 Оценка правильности определения основных породообразующих элементов в торфяных отложениях

Для оценки правильности результатов РФА использовали 15 проб торфяных отложений поймы реки Сенцы. Из-за отсутствия стандартных образцов торфяников с аттестованным содержанием породообразующих элементов, точность полученных данных рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов проверяли сопоставлением с результатами анализа методами атомной абсорбции, спектрофотометрии и атомно-эмиссионной пламенной фотометрии (исполнители - Ожогина Т.В. и Погудина Г.А.). Используются методики НСАМ № 138-Х, НСАМ № 172-С, НСАМ № 61-С. Сопоставлены результаты определения из спрессованных порошковых образцов, приготовленных в соответствии с разделом 3.1, и гомогенизированных сплавлением образцов (раздел 2.2). Пробы торфяных отложений предварительно

прокаливали в муфельной печи при температуре 950 °С для удаления органической составляющей, H_2O^+ и CO_2 .

В Таблице 23 приведены результаты анализа по методикам сравнения ($C_{\text{хим}}$) и рентгенофлуоресцентного анализа сплавленных ($C_{\text{РФА, стекло}}$) и прессованных проб ($C_{\text{РФА, таблетка}}$), относительные отклонения $\delta = (C_{\text{РФА}} - C_{\text{хим}}) / C_{\text{хим}}$ результатов определения компонентов в каждой пробе торфяных отложений для обоих способов подготовки ($\delta_{\text{стекло}}$) и ($\delta_{\text{таблетка}}$) и значения $\sigma_{\text{Д,г}}(\Delta)$. Красным цветом выделены значения δ , превышающие допустимое значение $\sigma_{\text{Д,г}}(\Delta)$.

Как видно из данных Таблицы 23, в большинстве случаев анализ сплавленных проб обеспечивал точность, соответствующую III категории количественного химического анализа. При определении содержаний для большинства элементов и в большинстве проб из прессованного порошкового материала отклонения $\delta_{\text{таблетка}}$ результатов РФА от результатов анализа по методикам сравнения превышают допустимые значения $\sigma_{\text{Д,г}}(\Delta)$.

Таблица 23 – Сопоставление результатов анализа торфяных отложений по методикам сравнения ($C_{хим}$) и РФА сплавленных ($C_{РФА, стекло}$) и прессованных проб ($C_{РФА, таблетка}$)

№ пробы (ППП, %)	Компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
1 (68.39)	$C_{РФА, стекло}$, мас. %	0.63	1.25	4.11	14.58	0.47	0.54	3.51	0.31	0.09	5.78
	$C_{РФА, таблетка}$, мас. %	0.57	1.04	3.57	14.64	0.44	0.41	5.27	0.27	0.07	4.74
	$C_{хим}$, мас. %	0.71	1.34	4.11	15.39	0.54	0.56	3.77	0.37	0.08	5.07
	$\delta_{стекло}$, % отн.	-11.3	-6.6	-0.1	-5.2	-12.7	-3.9	-7.0	-15.9	6.8	14.0
	$\delta_{таблетка}$, % отн.	-20.4	-22.1	-13.3	-4.9	-18.4	-27.4	39.8	-28.3	-17.1	-6.5
	$\sigma_{Д, r}(\Delta)$, % отн.	12.0	9.0	8.0	3.2	6.0	12.0	6.8	11.0	17.0	4.3
2 (23.10)	$C_{РФА, стекло}$, мас. %	2.02	3.77	12.56	42.40	0.30	1.40	6.33	1.02	0.10	6.76
	$C_{РФА, таблетка}$, мас. %	1.88	3.76	12.41	41.27	0.33	1.41	7.21	1.04	0.10	7.26
	$C_{хим}$, мас. %	2.03	4.06	12.75	41.79	0.34	1.48	6.87	0.99	0.09	6.73
	$\delta_{стекло}$, % отн.	-0.3	-7.2	-1.5	1.5	-10.9	-5.4	-7.9	2.9	6.1	0.5
	$\delta_{таблетка}$, % отн.	-7.4	-7.5	-2.7	-1.3	-4.1	-4.8	5.0	5.3	7.5	8.0
	$\sigma_{Д, r}(\Delta)$, % отн.	8.0	6.5	3.5	1.0	8.2	10.0	5.0	9.0	17.0	4.3
3 (28.58)	$C_{РФА, стекло}$, мас. %	1.88	3.55	12.03	39.25	0.30	1.31	4.95	0.94	0.09	6.67
	$C_{РФА, таблетка}$, мас. %	1.72	3.57	11.78	38.70	0.30	1.27	5.82	0.94	0.08	6.68
	$C_{хим}$, мас. %	1.96	3.83	11.93	39.16	0.34	1.42	5.15	0.94	0.08	6.40
	$\delta_{стекло}$, % отн.	-4.0	-7.3	0.9	0.2	-13.5	-7.3	-3.8	0.0	9.6	4.1
	$\delta_{таблетка}$, % отн.	-11.8	-6.9	-1.2	-1.2	-12.4	-10.1	12.9	0.2	-0.5	4.3
	$\sigma_{Д, r}(\Delta)$, % отн.	10.0	6.5	3.5	1.3	8.2	10.0	5.0	9.0	17.0	4.3

Продолжение Таблицы 23

№ пробы (ППП, %)	Компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
4 (24.45)	<i>C_{РФА}, стекло, мас. %</i>	2.11	3.55	12.66	43.07	0.29	1.48	3.43	1.01	0.08	6.99
	<i>C_{РФА}, таблетка, мас. %</i>	2.05	3.80	12.23	42.97	0.30	1.40	3.79	0.97	0.07	6.90
	<i>C_{хим}, мас. %</i>	2.13	3.98	12.90	43.68	0.32	1.51	3.79	1.01	0.07	6.81
	<i>δ_{стекло}, % отн.</i>	-1.0	-10.7	-1.9	-1.4	-7.6	-1.9	-9.4	0.3	1.0	2.7
	<i>δ_{таблетка}, % отн.</i>	-3.8	-4.7	-5.2	-1.6	-6.5	-7.2	0.0	-3.6	-3.5	1.3
	<i>σ_{Д, r} (Δ), % отн.</i>	8.0	6.5	3.5	1.0	8.2	10.0	6.8	7.0	17.0	4.3
5 (45.30)	<i>C_{РФА}, стекло, мас. %</i>	1.32	2.78	9.71	29.28	0.28	0.92	3.38	0.71	0.06	5.68
	<i>C_{РФА}, таблетка, мас. %</i>	1.19	2.91	9.24	29.40	0.28	0.78	4.62	0.62	0.05	4.89
	<i>C_{хим}, мас. %</i>	1.29	2.97	9.91	29.51	0.32	0.95	3.55	0.72	0.07	5.17
	<i>δ_{стекло}, % отн.</i>	2.3	-6.4	-2.1	-0.8	-11.0	-2.6	-4.7	-1.2	-14.0	9.8
	<i>δ_{таблетка}, % отн.</i>	-7.6	-1.9	-6.8	-0.4	-12.1	-18.0	30.3	-13.6	-31.9	-5.4
	<i>σ_{Д, r} (Δ), % отн.</i>	10.0	6.5	5.4	1.9	8.2	12.0	6.8	9.0	17.0	4.3
6 (35.89)	<i>C_{РФА}, стекло, мас. %</i>	1.51	3.52	11.38	34.69	0.23	1.06	3.52	0.91	0.06	6.59
	<i>C_{РФА}, таблетка, мас. %</i>	1.46	3.71	10.92	34.66	0.24	0.95	4.50	0.81	0.06	6.14
	<i>C_{хим}, мас. %</i>	1.66	3.80	11.60	34.99	0.27	1.13	3.71	0.91	0.07	6.18
	<i>δ_{стекло}, % отн.</i>	-9.3	-7.4	-1.9	-0.9	-16.2	-5.5	-5.0	-0.5	-6.4	6.7
	<i>δ_{таблетка}, % отн.</i>	-12.0	-2.2	-5.9	-0.9	-13.2	-15.1	21.3	-10.5	-15.0	-0.6
	<i>σ_{Д, r} (Δ), % отн.</i>	10.0	6.5	3.5	1.3	8.2	10.0	6.8	9.0	17.0	4.3

Продолжение Таблицы 23

№ пробы (ППП, %)	Компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
7 (60.06)	<i>C_{РФА, стекло}</i> , мас. %	0.93	1.84	7.14	21.00	0.28	0.71	3.16	0.52	0.04	4.23
	<i>C_{РФА, таблетка}</i> , мас. %	0.84	1.74	6.48	21.21	0.26	0.54	4.58	0.42	0.03	3.34
	<i>C_{хим}</i> , мас. %	0.91	1.94	7.11	21.00	0.32	0.72	3.37	0.52	0.05	3.84
	<i>δ_{стекло}</i> , % отн.	2.5	-5.3	0.4	0.0	-12.9	-1.9	-6.2	-0.6	-12.2	10.1
	<i>δ_{таблетка}</i> , % отн.	-8.2	-10.2	-8.9	1.0	-18.8	-25.4	35.8	-20.2	-38.1	-13.1
	<i>σ_{Д, r}</i> (Δ), % отн.	12.0	9.0	5.4	1.9	8.2	12.0	6.8	9.0	21.0	7.0
8 (67.28)	<i>C_{РФА, стекло}</i> , мас. %	0.75	1.33	5.64	16.39	0.27	0.56	3.30	0.40	0.04	3.66
	<i>C_{РФА, таблетка}</i> , мас. %	0.60	1.07	5.02	16.16	0.28	0.40	5.59	0.32	0.03	2.91
	<i>C_{хим}</i> , мас. %	0.74	1.34	5.79	16.59	0.33	0.57	3.52	0.42	0.05	3.31
	<i>δ_{стекло}</i> , % отн.	2.3	-1.2	-2.6	-1.2	-19.5	-1.6	-6.2	-5.2	-22.2	10.7
	<i>δ_{таблетка}</i> , % отн.	-19.1	-20.1	-13.3	-2.6	-16.6	-29.8	58.7	-24.7	-44.8	-11.9
	<i>σ_{Д, r}</i> (Δ), % отн.	12.0	9.0	5.4	3.2	8.2	12.0	6.8	11.0	21.0	7.0
9 (54.41)	<i>C_{РФА, стекло}</i> , мас. %	1.14	1.90	7.99	24.42	0.23	0.80	3.40	0.60	0.05	4.63
	<i>C_{РФА, таблетка}</i> , мас. %	1.01	1.76	7.38	24.60	0.24	0.59	5.33	0.47	0.04	3.55
	<i>C_{хим}</i> , мас. %	1.19	1.97	7.99	24.83	0.26	0.82	3.45	0.59	0.05	4.50
	<i>δ_{стекло}</i> , % отн.	-4.1	-3.6	0.1	-1.6	-12.3	-2.8	-1.5	1.3	5.1	2.9
	<i>δ_{таблетка}</i> , % отн.	-15.3	-10.3	-7.6	-0.9	-7.2	-28.0	54.2	-20.1	-23.4	-21.0
	<i>σ_{Д, r}</i> (Δ), % отн.	10.0	9.0	5.4	1.9	8.2	12.0	6.8	9.0	21.0	7.0

Продолжение Таблицы 23

№ пробы (ППП, %)	Компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
10 (55.20)	<i>C_{РФА}, стекло, мас. %</i>	1.30	1.95	7.80	23.67	0.24	0.77	3.48	0.58	0.05	4.50
	<i>C_{РФА}, таблетка, мас. %</i>	0.98	1.82	7.26	24.46	0.23	0.58	5.22	0.45	0.04	3.27
	<i>C_{хим}, мас. %</i>	1.15	2.06	8.21	24.32	0.28	0.83	3.56	0.61	0.06	4.24
	<i>δ_{стекло}, % отн.</i>	12.8	-5.4	-5.0	-2.7	-12.6	-6.6	-2.1	-5.6	-17.8	6.3
	<i>δ_{таблетка}, % отн.</i>	-14.6	-11.8	-11.6	0.6	-18.1	-30.7	46.8	-26.4	-41.5	-22.8
	<i>σ_{Д, r} (Δ), % отн.</i>	10.0	6.5	5.4	1.9	8.2	12.0	6.8	9.0	21.0	7.0
11 (42.67)	<i>C_{РФА}, стекло, мас. %</i>	1.52	2.66	10.51	30.28	0.26	0.91	3.97	0.83	0.06	6.14
	<i>C_{РФА}, таблетка, мас. %</i>	1.25	2.73	10.16	30.63	0.25	0.78	5.10	0.77	0.05	5.47
	<i>C_{хим}, мас. %</i>	1.46	2.83	10.67	30.61	0.31	0.95	4.15	0.86	0.06	5.59
	<i>δ_{стекло}, % отн.</i>	4.3	-6.3	-1.5	-1.1	-14.5	-4.6	-4.5	-3.2	6.8	9.8
	<i>δ_{таблетка}, % отн.</i>	-14.4	-3.6	-4.8	0.1	-17.8	-18.5	22.7	-10.0	-12.6	-2.2
	<i>σ_{Д, r} (Δ), % отн.</i>	10.0	6.5	3.5	1.3	8.2	12.0	6.8	9.0	21.0	4.3
12 (63.24)	<i>C_{РФА}, стекло, мас. %</i>	0.84	1.46	6.68	18.68	0.22	0.64	3.89	0.51	0.04	3.47
	<i>C_{РФА}, таблетка, мас. %</i>	0.70	1.34	6.03	18.71	0.20	0.47	5.70	0.39	0.03	2.61
	<i>C_{хим}, мас. %</i>	0.84	1.48	6.54	18.57	0.28	0.63	4.21	0.52	0.05	3.16
	<i>δ_{стекло}, % отн.</i>	-0.1	-1.1	2.1	0.6	-20.8	2.6	-7.6	-1.4	-18.6	9.6
	<i>δ_{таблетка}, % отн.</i>	-17.1	-9.7	-7.8	0.7	-26.6	-24.5	35.3	-24.2	-40.4	-17.5
	<i>σ_{Д, r} (Δ), % отн.</i>	12.0	9.0	5.4	3.2	8.2	12.0	6.8	9.0	21.0	7.0

Продолжение Таблицы 23

№ пробы (ППП, %)	Компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
13 (24.39)	<i>C</i> _{РФА, стекло} , мас. %	1.98	3.29	13.03	42.76	0.24	1.41	4.22	0.97	0.08	7.30
	<i>C</i> _{РФА, таблетка} , мас. %	1.80	3.61	12.71	42.08	0.24	1.36	5.07	0.98	0.08	7.27
	<i>C</i>_{хим}, мас. %	2.09	3.51	13.10	43.07	0.28	1.44	4.48	0.95	0.08	6.86
	$\delta_{\text{стекло}}$, % отн.	-5.1	-6.3	-0.6	-0.7	-15.6	-2.2	-5.7	2.6	6.2	6.4
	$\delta_{\text{таблетка}}$, % отн.	-13.7	2.9	-3.0	-2.3	-17.2	-5.7	13.2	3.1	-3.0	5.9
	$\sigma_{Д, r}(\Delta)$, % отн.	8.0	6.5	3.5	1.0	8.2	10.0	6.8	9.0	17.0	4.3
14 (19.64)	<i>C</i> _{РФА, стекло} , мас. %	2.26	3.43	13.13	46.02	0.24	1.48	4.58	0.98	0.09	7.69
	<i>C</i> _{РФА, таблетка} , мас. %	1.95	3.65	12.80	45.33	0.26	1.38	5.65	0.94	0.08	7.34
	<i>C</i>_{хим}, мас. %	2.28	3.61	13.00	46.22	0.29	1.51	4.94	0.93	0.08	7.34
	$\delta_{\text{стекло}}$, % отн.	-0.8	-5.0	1.1	-0.4	-16.6	-2.2	-7.4	6.0	9.6	4.7
	$\delta_{\text{таблетка}}$, % отн.	-14.3	1.0	-1.5	-1.9	-12.0	-8.4	14.3	0.9	1.9	0.0
	$\sigma_{Д, r}(\Delta)$, % отн.	8.0	6.5	3.5	1.0	8.2	10.0	6.8	9.0	17.0	4.3
15 (28.28)	<i>C</i> _{РФА, стекло} , мас. %	1.94	3.22	12.43	39.88	0.22	1.32	4.28	0.95	0.09	7.03
	<i>C</i> _{РФА, таблетка} , мас. %	1.62	3.47	12.13	39.81	0.24	1.21	5.49	0.92	0.07	6.59
	<i>C</i>_{хим}, мас. %	1.96	3.46	12.16	40.05	0.27	1.37	4.71	0.94	0.08	6.58
	$\delta_{\text{стекло}}$, % отн.	-0.6	-6.8	2.3	-0.4	-16.1	-3.7	-9.1	0.7	8.3	6.8
	$\delta_{\text{таблетка}}$, % отн.	-17.1	0.3	-0.2	-0.6	-11.4	-11.4	16.7	-2.5	-9.4	0.1
	$\sigma_{Д, r}(\Delta)$, % отн.	10.0	6.5	3.5	1.0	8.2	10.0	6.8	9.0	17.0	4.3

При определении содержаний из сплавленных проб значения $\delta_{стекло}$ для компонентов с содержаниями больше 0.5 %, за исключением Fe_2O_3 , как правило, не превышают допустимые значения $\sigma_{д,р}(\Delta)$. При определении SiO_2 , Al_2O_3 , MgO значение $\delta_{стекло}$ превышает допустимое. При определении P_2O_5 во всех пробах, подготовленных к анализу обоими приемами, значения δ превышают допустимое и наблюдается систематическое занижение результатов РФА по сравнению с результатами анализа по методикам сравнения. Это, на наш взгляд, обусловлено связью фосфора как с минеральной, так и с органической составляющей и возможной потерей фосфора при прокаливании проб и удалении органической составляющей.

В Таблице 24 для сплавленных и прессованных проб приведены диапазоны изменения относительных отклонений результатов РФА от результатов анализа по методикам сравнения, составленные на основе данных Таблицы 23.

Таблица 24 – Оценка правильности результатов РФА

Компонент	Диапазоны δ , % отн.		Диапазон содержаний, мас. %
	сплавленные пробы	прессованные пробы	
Na_2O	0.07-13.0	3.8-21.0	0.7-2.3
MgO	1.1-7.4	0.3-22.1	1.3-4.1
Al_2O_3	0.05-5.1	0.2-13.3	4.1-13.1
SiO_2	0.02-5.2	0.07-5.0	15.4-46.2
P_2O_5	7.6-21.0	4.2-27.0	0.26-0.54
K_2O	1.6-7.3	4.8-31.0	0.6-1.5
CaO	1.5-10.0	0.004-59.0	3.4-6.9
TiO_2	0.04-16.0	0.2-28.4	0.4-1.0
MnO	1.0-22.2	0.6-45.0	0.05-0.09
Fe_2O_3	0.5-14.0	0.02-23.0	3.2-7.3

Обобщение данных показывает, что в большинстве случаев анализ гомогенизированных проб обеспечивает лучшую точность по сравнению с анализом прессованных образцов. Для компонентов с содержаниями более 10 мас.

% (Al, Si) величины $\delta_{\text{таблетка}}$ для прессованных проб составили менее 6 % отн., при определении Fe с содержаниями более 5 мас % – менее 6.5 % отн., а при определении Ca – менее 13 % отн. Для порошковых проб погрешность определения больше, чем для гомогенизированных проб, однако не превышает 30 % отн., и такие определения могут быть приняты как количественные.

Для такого важного компонента как SiO_2 , погрешность определения в гомогенизированных образцах торфяных отложений сопоставима с погрешностью определения из порошковых проб и может превышать в пять раз погрешность определения в сплавленных образцах осадочных горных пород, в которых содержание органической составляющей невелико (см. пункт 2.6). Это, на наш взгляд, обусловлено тем, что минеральный (или фазовый) состав прокаленных порошковых проб торфа отличается от минерального состава градуировочных образцов.

Выводы к главе 3

Для рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов в торфяных отложениях, отличающихся высоким содержанием органической составляющей, достигающей 70 мас. %, опробован способ, включающий прокаливание пробы и гомогенизацию сплавлением, разработанный для анализа осадочных горных пород.

Получены теоретические и экспериментальные оценки влияния минерального и гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции в образцах торфяных отложений. Величины коэффициентов вариации, рассчитанные по результатам измерения порошковых проб торфяных отложений, в целом согласуются с теоретическими оценками вариации интенсивности рентгеновской флуоресценции в зависимости от степени измельчения проб. Коэффициенты вариации, характеризующие влияние условий истирания пробы, обусловленные вариациями гранулометрического состава, достигают 9-18 % при определении главных компонентов (Al, Si, K и Na). Изучение влияния гранулометрического состава порошковых проб показало, что

основной вклад в погрешность рентгенофлуоресцентного анализа вносит пробоподготовка, включающая этап измельчения. Несмотря на то, что измельчение проб не позволяет полностью устранить влияния гранулометрического состава одновременно для всех петрогенных элементов, дополнительное истирание проб торфяных отложений до достижения среднего размера частиц менее 20 мкм приводит к уменьшению погрешности РФА.

Разработан способ определения петрогенных элементов из прессованной порошковой пробы. Для построения градуировочных функций использованы стандартные образцы осадочных горных пород и донных отложений. Из-за отсутствия стандартных образцов торфяных отложений с аттестованным содержанием основных породообразующих элементов, точность результатов рентгенофлуоресцентного определения проверена сопоставлением с результатами анализа методами атомно-эмиссионной пламенной фотометрии, спектрофотометрии и атомной абсорбции. Относительное отклонение результатов РФА от результатов анализа методиками сравнения возрастает с увеличением величин потерь при прокаливании (содержания органического вещества).

Анализ гомогенизированных проб обеспечивает лучшую точность по сравнению с анализом прессованных образцов. Однако РФА гомогенизированных и прессованных проб не для всех компонентов обеспечивал точность количественного анализа, соответствующую III категории.

ГЛАВА 4 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ТОРФЯНЫХ И ОЗЕРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЙ В ПРОШЛОМ

Торфяники современных болот являются природными архивами изменения природной среды за период их существования. Изучение торфяников современных болот играет важную роль в определении современной и длительной динамики глобального цикла углерода, региональных и глобальных климатических изменений [146]. Торфяные отложения из районов, где отсутствуют источники постоянного антропогенного воздействия и преобладают ненарушенные экосистемы, являются особенно ценными источниками информации об эволюции природной среды [134]. Изучение верховых или олиготрофных болот, имеющих преимущественно атмосферное питание, позволяет наилучшим образом понять длительную историю взаимодействия глобальных систем атмосферной циркуляции, и, следовательно, климата, поскольку верховые торфяники получают поступающие в них аэрозоли и осадки преимущественно из атмосферы [135, 147]. Комплексные исследования торфяных отложений из подобных районов, включающие геохимическое изучение неорганической фракции торфа, позволяют понять ключевые показатели естественной изменчивости климата и природной среды, оценить скорости климатических изменений и получить данные для палеоэкологических реконструкций [148].

Ненарушенные озерные отложения также являются природными архивами и используются для реконструкции условий природной среды прошлого за длительное время [1, 2]. Экосистемы высоких широт относительно быстро реагируют на изменения климата [3], поэтому донные отложения озера Баунт, которое расположено в северо-западной части Витимского нагорья, подходят для изучения динамики изменения экосистем в зоне многолетней мерзлоты.

В настоящей главе представлены первые результаты реконструкции климата и ландшафтов Баунтовской котловины и бассейна озера Баунт в среднем-позднем голоцене на основе комплексного анализа донных отложений озера Баунт. Представлена также реконструкция изменения условий окружающей среды на основе данных о содержаниях породообразующих элементов в торфяных отложениях поймы реки Сенцы.

4.1 Торфяные отложения поймы реки Сенцы

Район исследований расположен в пределах юго-восточной части Восточного Саяна, который представляет собой совокупность горных хребтов, высокогорных плато и глубоко врезанных речных долин. Центральное место в нем занимает Окинское плоскогорье с абсолютными высотами 1800-2500 м. Плоскогорье располагается в удаленном от крупных городов высокогорном районе, где, в отсутствии источников постоянного антропогенного воздействия, преобладают ненарушенные экосистемы. Исследуемый торфяник получил название Сенца по одноименной реке, в долине которой он находится. Образцы отобраны в точке с координатами 52°61'209" с.ш., 99°37'299" в.д. (1405 м над у.м.) буром системы Инсторфа в августе 2013 г.

На Рисунке 18 приведено фото общего вида вскрытого вручную разреза торфяных отложений поймы реки Сенцы.



Рисунок 18 – Место отбора образцов торфа из разреза в долине реки Сенцы (фотография предоставлена Безруковой Е.В., главным научным сотрудником ИГХ СО РАН)

Общая мощность вскрытых торфяных отложений составила 61 см. Общее органическое вещество образца на максимальной глубине было датировано радиоуглеродным методом в Институте геологии и минералогии СО РАН и калиброванное значение возраста [149] составило 4723 ± 100 лет.

На Рисунке 19 представлены наложенные друг на друга дифрактограммы образцов торфяных отложений (пробы 1-4), полученные на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) (исполнитель – Канева Е.В., старший научный сотрудник ИГХ СО РАН).

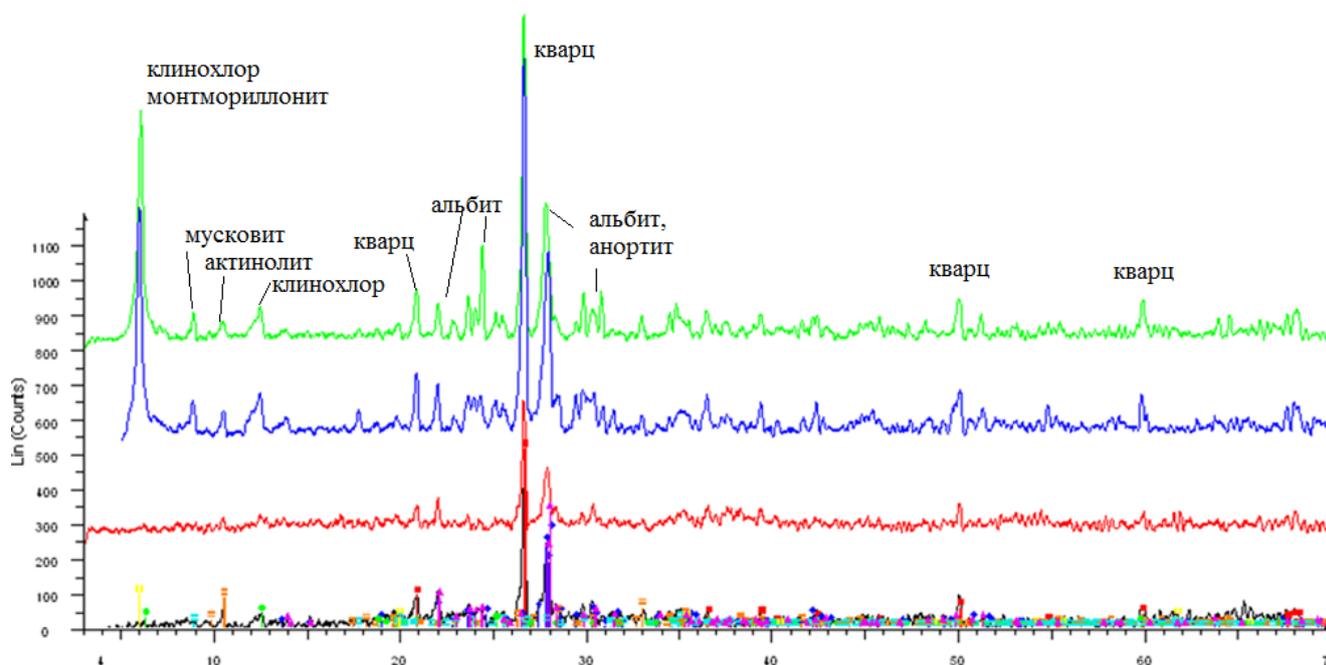


Рисунок 19 – Дифрактограммы образцов торфяных отложений поймы реки Сенцы

Протокол рентгеновского дифракционного фазового анализа проб торфяных отложений поймы реки Сенцы приведен в приложении К. По данным рентгеноструктурного анализа качественный минеральный состав терригенной составляющей представлен следующими минералами и минеральными видами: кварц, альбит, анортит, клинохлор, актинолит, мусковит, монтмориллонит. Отличие заключается в наличии или отсутствии некоторых фаз -

монтмориллонита, мусковита и клинохлора в некоторых пробах. В образцах торфяных отложений поймы реки Сенцы карбонатные минералы не обнаружены.

Основные породообразующие элементы были определены двумя способами РФА, описанными в предыдущих главах: из стеклянных дисков (навеска 110 мг) и прессованных таблеток (300 мг). В Таблице 25 приведены коэффициенты корреляции (r_{xy}) между содержаниями основных породообразующих оксидов в образцах торфа из разреза в долине реки Сенцы по данным РФА стеклянных дисков.

Таблица 25 – Коэффициенты корреляции между содержаниями породообразующих оксидов в образцах торфяных отложений поймы реки Сенцы

Компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Na ₂ O	1.00									
MgO	0.84	1.00								
Al ₂ O ₃	0.91	0.95	1.00							
SiO ₂	0.95	0.94	0.98	1.00						
P ₂ O ₅	-0.44	-0.29	-0.50	-0.39	1.00					
K ₂ O	0.95	0.92	0.97	0.99	-0.37	1.00				
CaO	0.60	0.64	0.62	0.65	-0.09	0.66	1.00			
TiO ₂	0.90	0.97	0.99	0.97	-0.41	0.96	0.64	1.00		
MnO	0.73	0.73	0.66	0.76	0.21	0.76	0.68	0.70	1.00	
Fe ₂ O ₃	0.82	0.87	0.83	0.89	-0.05	0.86	0.56	0.85	0.91	1.00

Высокие величины коэффициентов корреляции наблюдаются между содержаниями Al₂O₃, K₂O, Na₂O, SiO₂, TiO₂ и MgO ($r_{xy}=0.84-0.99$), несколько меньшие – между содержаниями Fe₂O₃ и Al₂O₃, K₂O, Na₂O, SiO₂, TiO₂ и MgO ($r_{xy}=0.82-0.91$). Высокие коэффициенты корреляции объясняются минеральным составом образцов, представленным алюмосиликатами натрия, калия и магния, железа.

На Рисунке 20 представлены распределения содержаний основных породообразующих оксидов по глубине разреза торфяных отложений поймы реки Сенцы, полученных с помощью разработанных способов РФА из сплавленных

стеклянных дисков, прессованных таблеток и методик сравнения НСАМ № 138-Х, НСАМ 172-С, НСАМ № 61-С (исполнители - Ожогина Т.В. и Погудина Г.А.).

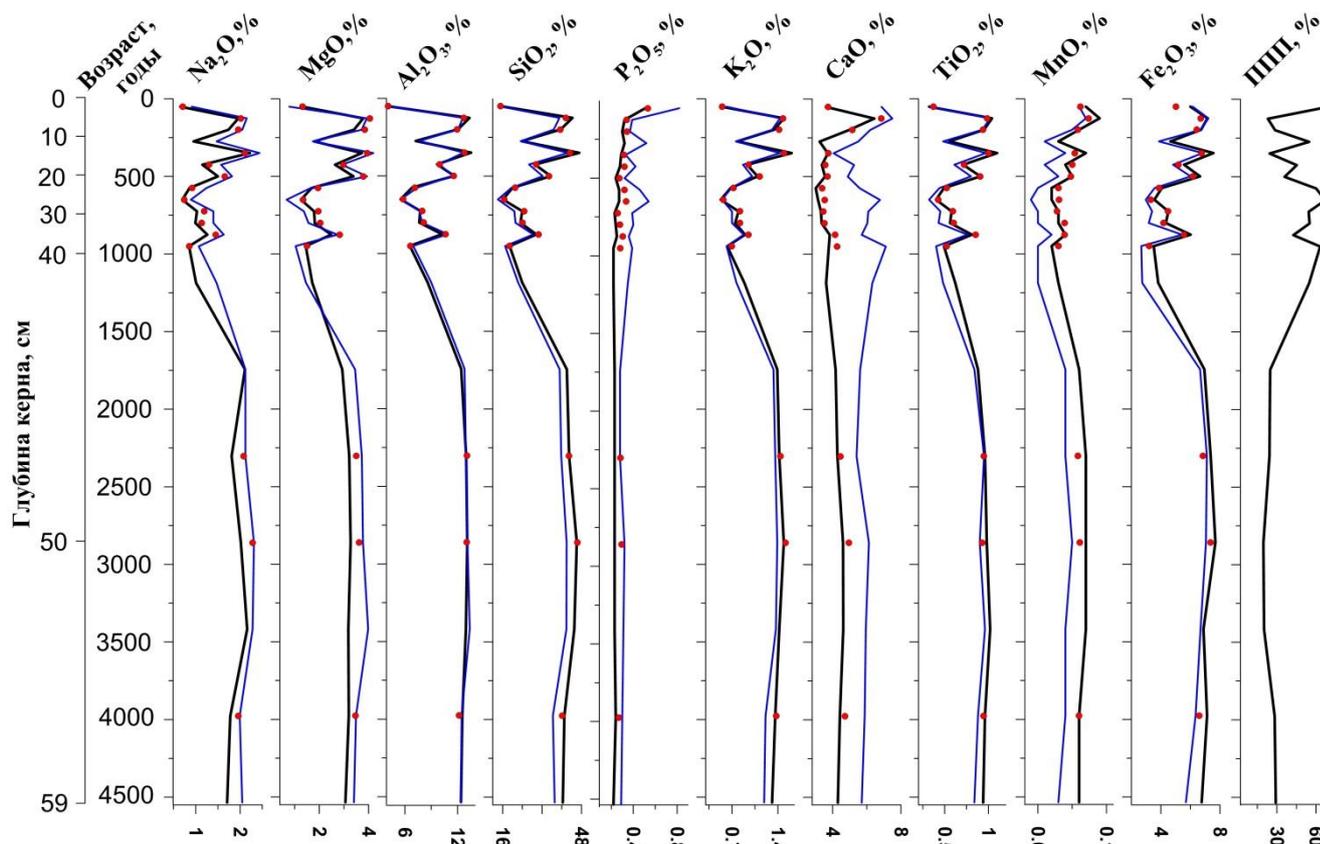


Рисунок 20 – Распределение содержаний основных породообразующих элементов по глубине разреза торфяных отложений по результатам РФА стеклянных дисков (черная линия), прессованных таблеток (синяя линия) и методик сравнения (красные точки)

На Рисунке 20 видна изменчивость состава в верхних горизонтах торфяных отложений (глубина 0-15 см) и сравнительно небольшие изменения в более глубоких горизонтах. Погрешность определения главных компонентов (Si, Al, Ca, Fe) из порошковых материалов превышает в 2-3 раза погрешность определения из гомогенизированных сплавлением образцов. Общие тенденции изменения содержаний близки для обоих способов пробоподготовки. Таким образом, способ пробоподготовки прессованием может быть использован для анализа изменений содержаний основных породообразующих элементов в образцах торфяных отложений, если вариации содержаний превышают погрешность их определения. Анализ гомогенизированных проб может служить в качестве способа сравнения

для оценки правильности определения основных породообразующих оксидов из негомогенизированных порошков.

Одним из важных инструментов в решении палеогеографических и палеоэкологических задач, оценки степени деформации и выветривания породы является оценка изменения геохимических индексов. Литохимическими индикаторами палеоклимата обычно служат отношения оксидов макроэлементов, наибольший интерес представляют геохимические индексы: индекс химического изменения пород (CIA) [150], индекс химического выветривания (CIW) [151], индекс изменения плагиоклазов (PIA) [152], химический индекс изменения (CPI) [153], индекс изменения состава (ICV) [154], а также титановый индекс [155]. Индексы рассчитаны на основе полученных данных РФА. Диапазоны изменения основных геохимических индексов в разрезе торфяных отложений поймы реки Сенцы и формулы для их расчетов приведены в Таблице 26. Далее в формулах для расчета индексов обозначения оксидов элементов соответствуют их массовым содержаниям.

Таблица 26 – Диапазоны изменения основных геохимических индексов в образцах торфяных отложений поймы реки Сенцы

Индекс		Формула	Диапазон
CIA	индекс химического изменения пород	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \cdot 100$	46.1-65.0
CIW	индекс химического выветривания	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O)] \cdot 100$	49.1-69.8
PIA	химический индекс изменения	$[(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)] \cdot 100$	45.6-67.2
CPI	индекс изменения плагиоклазов	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O)] \cdot 100$	81.7-88.9
ICV	индекса изменения состава	$(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + TiO_2) / Al_2O_3$	1.4-3.0
Ti-индекс	титановый индекс	$(CaO + Na_2O + MgO) / TiO_2$	8.6-17.4

Между индексами CIA, CIW, PIA для образцов поймы реки Сенцы наблюдаются высокие положительные корреляции ($r_{xy}=0.996-0.999$), несмотря на то, что они описывают несколько различные факторы влияния окружающей среды на процесс накопления отложений. Между Ti-индексом, CIA и ICV наблюдается отрицательная корреляция (r_{xy} варьирует от -0.86 до -0.96). Между индексами CIA и CPA не наблюдается корреляции.

Известно, что интенсивность химического выветривания, характеризуемая индексом CIA, в областях размыва контролируется изменением палеоклимата. Порода, характеризующиеся значениями CIA порядка 50, рассматриваются как не подвергавшиеся выветриванию; тогда как сильно выветрелые характеризуются индексом CIA от 50 до 100 единиц. В качестве критерия для разграничения отложений, формировавшихся в обстановках теплого и холодного климата, принято считать значение индекса CIA около 70 [156]. Таким образом, торфяные отложения поймы реки Сенцы соответствуют не подвергавшимся химическому выветриванию породам, сформированным в условиях относительно холодного климата.

Величина индекса CIW и PIA возрастает с ростом степени разложения исходных пород или отложений, т.е. с ростом степени выветрелости материала палеоводосборов. Таким образом, торфяные отложения поймы реки Сенцы соответствуют слабо измененным невыветрелым породам водосбора по значениям индекса CIW и индекса изменения плагиоклазов PIA.

Индекс изменения состава (ICV) так же, как и два других индекса CIA и CIW, отражает степень зрелости поступающей в область седиментации тонкой алюмосиликокластики. Незрелые глинистые сланцы, с высоким содержанием неглинистых силикатных минералов, имеют значения ICV более 1, напротив, более зрелые глинистые породы с большим количеством собственно глинистых минералов имеют более низкие величины ICV. Таким образом, минеральный состав торфяных отложений поймы реки Сенцы соответствует молодым и незрелым породам с высоким процентом первичных силикатных минералов, сформированным в условиях холодного климата.

4.2 Донные отложений озера Баунт

Бассейн озера Баунт находится в суровых условиях северо-западной части Витимского нагорья (Рисунок 21), на высоте 1050-1200 м над уровнем моря. Мерзлотные процессы (криогенное выветривание, солифлюкция, склоновая эрозия, речной смыл) являются важными регуляторами физической эрозии в бассейне озера Баунт, транспортировки отложений в его котловину, оказывая влияние на состав озерных отложений.

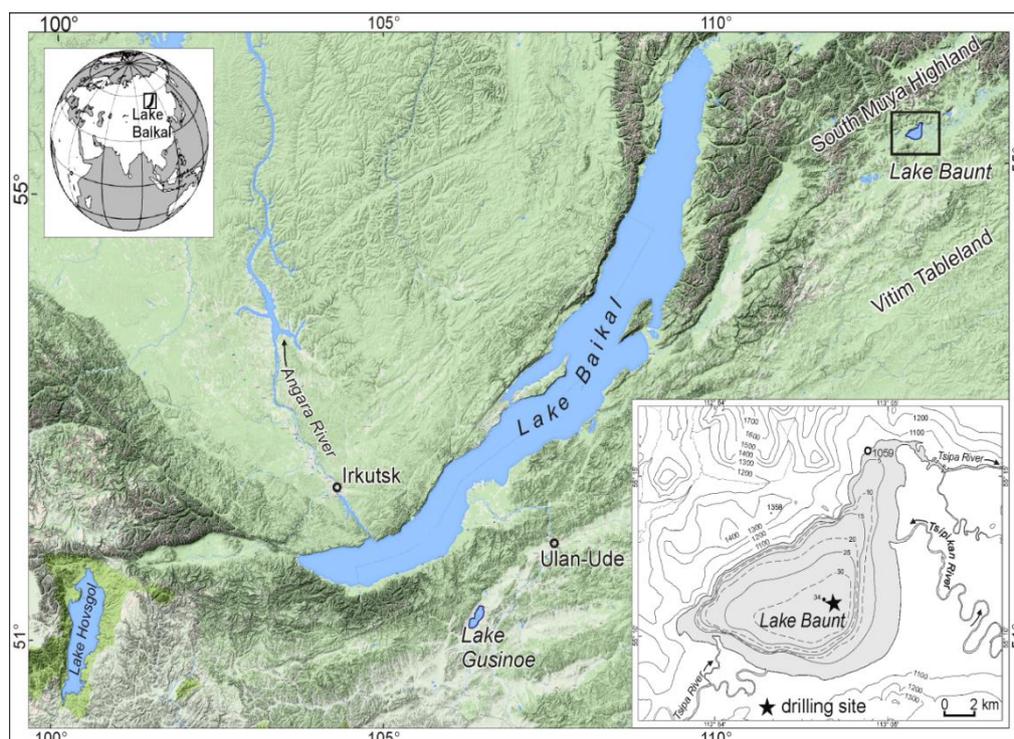


Рисунок 21 – Картограмма положения озера Баунт в пределах Байкальского региона. Место нахождения точки бурения керна Vnt-13 обозначено звездочкой на врезке в правом нижнем углу

Полевые работы на озере Баунт и описание литологического строения полученного керна проведены Щетниковым А.А. (старший научный сотрудник ИЗК СО РАН), Ивановым Е.В. (младший научный сотрудник ИГХ СО РАН), Крайновым М.А. (научный сотрудник ИГХ СО РАН) и Филиновым И.А. (научный сотрудник ИЗК СО РАН). Донные отложения озера Баунт были пробурены в 2013 году гравитационным ручным керноотборным устройством ударно-канатного типа производства UWITES (Австрия), оснащенным сменными лайнерами из прозрачного ПВХ диаметром 63 мм и длиной 2 м (Рисунок 22).



Рисунок 22 – Гравитационное ручное керноотборное устройство ударно-канатного типа производства UWITEC

Гравитационный керноотборник с плавсредства строго вертикально на канате опускали на дно водоема и возвратно-поступательными движениями грузов забивали с закрепленным в нем лайнером в грунт. После заполнения лайнера донными отложениями, керноотборное устройство поднимали на поверхность. Далее, сохраняя вертикальное положение устройства, лайнер с отобранным керном (диаметр 63 мм) вынимали, из верхней части лайнера удаляли остатки воды, а торцы трубки плотно закрывали пластиковыми крышками и фиксировали гидроизоляционным высокоадгезивным скотчем.

Длина исследуемого керна составила 143 см. Основу растительности котловины озера составляют лесные и кустарниковые фитоценозы. В лесной растительности господствует светлохвойная тайга из лиственницы Гмелина *Larix gmelinii* с кедровым стлаником *Pinus pumila* и ерником из *Betula middendorffii*. Темнохвойные леса отсутствуют. Сосна *Pinus sylvestris* в котловине встречается редко, в виде островков с участием лиственницы на сухих песчаных возвышенностях днища котловины с повышенной теплообеспеченностью [157]. Из основания керна методом радиоуглеродного анализа с ускорительной масс-

спектрометрией была получена дата 5990 ± 35 лет. Калиброванное значение измеренного возраста по [149] составило 6834 ± 46 лет.

Для каждого сантиметра отложений были определены концентрации биогенного кремнезема $\text{SiO}_{2\text{био}}$ [158] (исполнитель - Левина О.В., ведущий инженер ИГХ СО РАН), ППП (исполнитель – Прыткова Т.И., старший инженер ИГХ СО РАН) [122], содержания основных породообразующих элементов предложенным способом РФА с пробоподготовкой сплавлением образцов и рассчитаны общепринятые индексы выветривания пород водосбора.

На Рисунке 23 представлены наложенные друг на друга дифрактограммы образцов донных отложений с различной глубины керна (исполнитель – Канева Е.В.). Протокол рентгеновского дифракционного фазового анализа проб донных отложений озера Байтун приведен в приложении Л. Все исследуемые образцы имеют схожий минеральный состав. Уверенно определяются кварц, альбит, ортоклаз, клинохлор, мусковит, кордиерит. Карбонатных минералов не обнаружено.

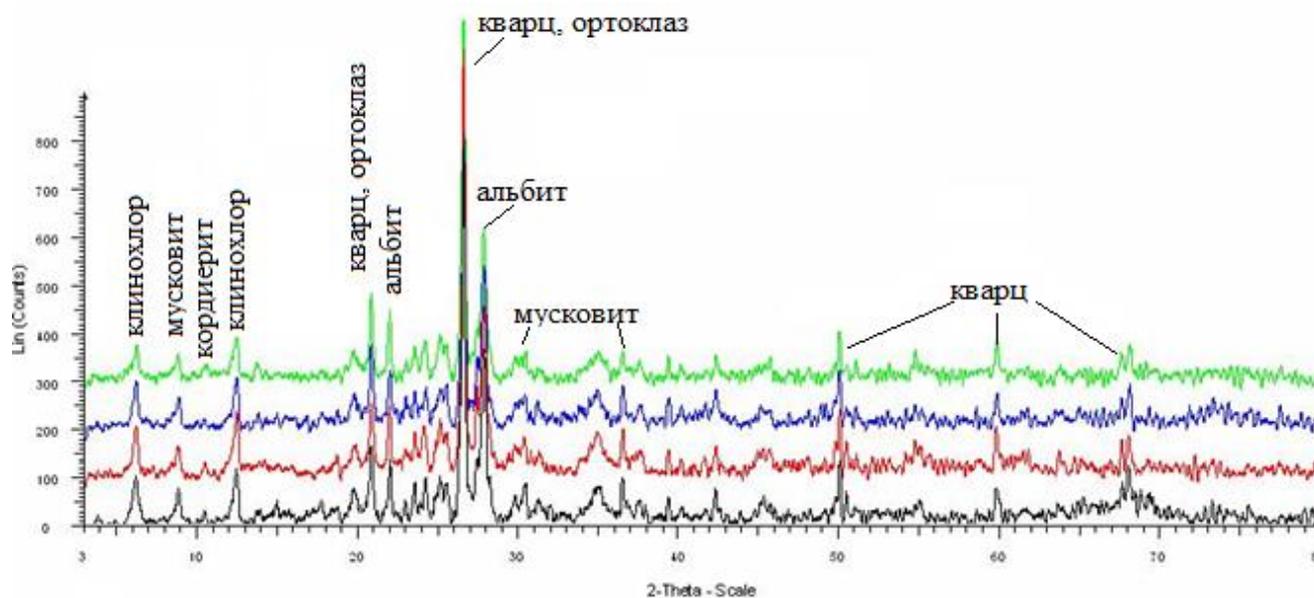


Рисунок 23 – Дифрактограммы образцов донных отложений озера Байтун

В Таблице 27 приведены коэффициенты корреляции между содержаниями основных породообразующих оксидов, определенных рентгенофлуоресцентным методом в керне донных отложений озера Байтун.

Таблица 27 – Коэффициенты корреляции между содержаниями породообразующих оксидов в керне донных отложений озера Баунт

Компонент	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
SiO ₂	1.00									
TiO ₂	-0.58	1.00								
Al ₂ O ₃	-0.69	0.93	1.00							
Fe ₂ O ₃	-0.65	0.30	0.38	1.00						
MnO	-0.32	-0.18	-0.11	0.77	1.00					
CaO	-0.35	0.67	0.70	-0.01	-0.27	1.00				
MgO	-0.54	0.92	0.92	0.27	-0.18	0.68	1.00			
Na ₂ O	-0.54	0.65	0.71	0.31	-0.02	0.58	0.70	1.00		
K ₂ O	-0.43	0.90	0.89	0.27	-0.20	0.68	0.93	0.69	1.00	
P ₂ O ₅	-0.16	-0.30	-0.23	0.64	0.90	-0.33	-0.26	-0.10	-0.25	1.00

Высокие величины коэффициентов корреляции наблюдаются между содержаниями Al₂O₃, K₂O, MgO и TiO₂ ($r_{xy}=0.89-0.93$), несколько меньшие - между содержаниями SiO₂ и Al₂O₃ ($r_{xy}=-0.69$), SiO₂ и Fe₂O₃ ($r_{xy}=-0.65$), а также между CaO, Na₂O и Al₂O₃, K₂O, MgO, TiO₂ ($r_{xy}=0.65-0.71$). Высокие коэффициенты корреляции объясняются минеральным составом образцов, представленным алюмосиликатами натрия, калия и магния, железа и кальция. Высокий коэффициент корреляции между содержаниями P₂O₅ и MnO ($r_{xy}=0.90$) может быть связан с присутствием аутигенного мелкозернистого минерала вивианита Fe₃(PO₄)₂·8H₂O с примесью марганца, как это было выявлено для отложений озера Байкал [159] и континентального озера Эльгыгытгын [160, 161]. Из-за низкого содержания этот минерал не определяется методом порошковой дифрактометрии.

На основании полученных нами данных о содержании оксидов породообразующих элементов были рассчитаны основные геохимические индексы. В Таблице 28 приведены формулы расчетов наиболее важных с точки зрения палеоэкологических реконструкций климатических индексов, а также их диапазоны в исследуемом керне донных отложений озера Баунт.

Таблица 28 – Диапазоны изменения основных геохимических индексов в керне донных отложений озера Баунт

Индекс		Формула	Диапазон
CIA	индекс химического изменения пород	$[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O)] \cdot 100$	71.7-74.5
CIW	индекс химического выветривания	$[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O)] \cdot 100$	79.5-83.4
PIA	химический индекс изменения	$[(Al_2O_3-K_2O)/(Al_2O_3+CaO+Na_2O-K_2O)] \cdot 100$	76.9-81.1
CRA	индекс изменения плагиоклазов	$[Al_2O_3/(Al_2O_3+Na_2O)] \cdot 100$	87.0-91.6
Ti-индекс	титановый индекс	$(CaO+Na_2O+MgO) / TiO_2$	5.6-9.7

Между индексами CIA, CIW, PIA и CRA для образцов озера Баунт наблюдаются высокие положительные корреляции ($r_{xy}=0.86-0.96$). Между Ti-индексом и другими рассчитанными индексами наблюдается отрицательная корреляция (r_{xy} варьирует от -0.53 до -0.61).

На Рисунке 24 приведен обобщающий график геохимических и палинологических индексов для отложений озера Баунт в сравнении с записью изотопного состава кислорода $\delta^{18}O$ из ледника Агассиз, северный сектор Атлантического океана [162], рассматриваемой как индикатор изменчивости глобальной температуры, и уровнем летней инсоляции за последние 7000 лет [163]. Относительное обилие пыльцы сосны обыкновенной, лиственницы, осок *Superaceae*, злаков *Poaceae* рассчитано от базовой суммы пыльцы высших растений, принятой за 100% (исполнитель – Безрукова Е.В.). Фиолетовые линии во всех колонках соответствуют сглаженным значениям параметра с применением полинома 5 степени.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что 7000-6000 л.н. климатические условия были благоприятны для лесной растительности с более значимой ролью сосны.

Снос в озеро терригенного материала был пониженным из-за более сухого и теплого климата, что отражено в повышенных значениях ППП, $SiO_{2терр}/TiO_2$,

CaO/TiO_2 и пониженных - $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$. Значения CIA и CIW также характерны для относительно интенсивного химического выветривания в бассейнах озер в теплых условиях [164]. Повышенные содержания $\text{SiO}_{2\text{био}}$ 7000-6000 л.н. могли быть обеспечены развитием диатомовых водорослей, тогда как вклад от терригенного сноса был относительно низким (Рисунок 24).

Снижение $\text{SiO}_{2\text{био}}$, CaO/TiO_2 и $\text{SiO}_{2\text{терр}}/\text{TiO}_2$ около 6000-1500 л.н. отражает понижение продуктивности озерной системы и затухание химического выветривания. При этом следует отметить, что 6000 л.н. началось сокращение лесных ландшафтов, особенно доли в них сосны, наряду с расширением лиственничной тайги. Развитие злаково-осоковых группировок отражает заболачивание прибрежной зоны озера и пойм, впадающих в него рек, и служит индикатором широкого распространения многолетнемерзлых пород [165].

В таких условиях активизировались процессы физического выветривания и сноса в озеро терригенного материала со склонов и водотоками. Это подтверждают и несколько снизившиеся значения CIA, CIW и повышение притока $\text{SiO}_{2\text{терр}}$.

В интервал 1500-1000 л.н. возросли значения: $\text{SiO}_{2\text{био}}$, $\text{SiO}_{2\text{терр}}/\text{TiO}_2$, CIA что, наряду с расширением лесных ландшафтов свидетельствует о коротком потеплении, совпадающем по времени со Средневековой климатической аномалией. Позднее 1000 л.н. в бассейне озера расширились тундровые ландшафты в ответ на похолодание в Малый ледниковый период, что приводило к замедлению химического выветривания, интенсивному сносу минерального материала (снижение $\text{SiO}_{2\text{био}}$, ППП, $\text{SiO}_{2\text{терр}}/\text{TiO}_2$).

Небольшое повышение ППП и $\text{SiO}_{2\text{био}}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ и CaO/TiO_2 в последние 200 лет отражает повышение продуктивности озера, усиление химического выветривания в его бассейне. Индексы CIA и CIW заметно возрастают, повторяя тренд потепления в записи $\delta^{18}\text{O}$ из северной части Атлантического океана и соответствуя результатам метеорологических наблюдений повышения температуры за последнее столетие [162].

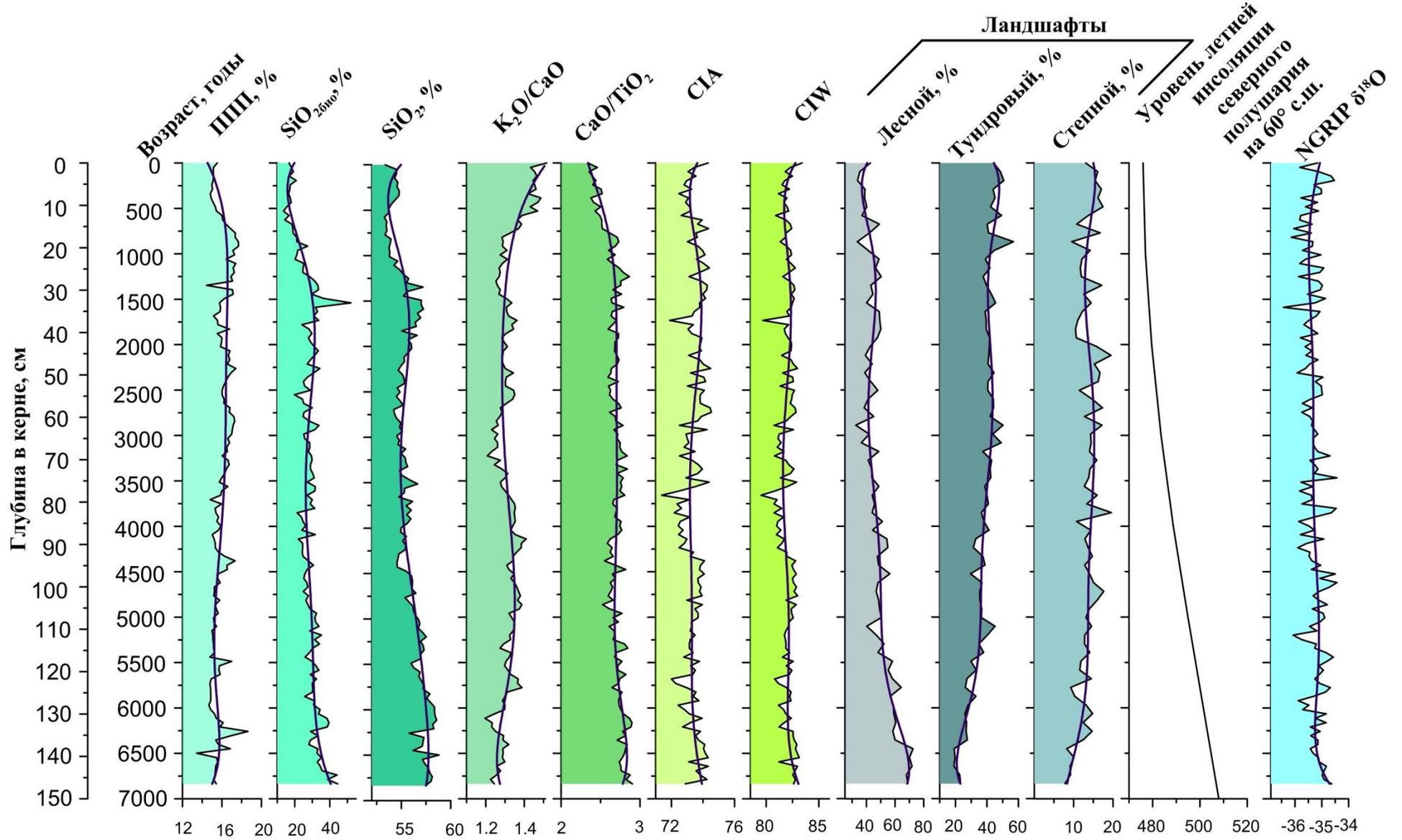


Рисунок 24 – Обобщающий график изменения геохимических и палинологических индексов в отложениях озера Баунт

В заключение следует отметить, что первые геохимические и палинологические записи показывают заметную изменчивость природной среды исследованного региона. Сокращение лесной растительности и особенно сосновых лесов происходило параллельно снижению уровня летней инсоляции и средних годовых температур воздуха в северной части Атлантического океана [163, 166]. Сравнение набора новых записей из озера Баунт с изменением солнечной инсоляции и средней температурой в северном секторе Атлантического океана показало отчетливую взаимосвязь между региональными изменениями природной среды и глобальными записями $\delta^{18}O$ из ледника Агассиз и уровнем летней инсоляции [166].

Выводы к главе 4

Данные, полученные с использованием разработанного способа рентгенофлуоресцентного анализа гомогенизированных и исходных проб, позволили реконструировать динамику условий осадконакопления для торфяных отложений поймы реки Сенцы за последние 4700 лет. Анализ порошковых проб может быть применен для реконструкции изменений окружающей среды, если вариации состава по глубине разрезов и кернов значимо превышают погрешности определения. Анализ гомогенизированных проб обеспечивает лучшую точность определения и соответственно может обеспечивать более высокое разрешение по глубине.

Полученные данные об элементном составе торфяных отложений позволили определить вариации климатических модулей изменения природной среды. Результаты этих исследований применяются для реконструкции региональных палеоэкологических изменений в комплексе с палинологическими и литологическими данными.

Использование малой навески 110 мг с гомогенизацией образца сплавлением позволило проанализировать керн донных отложений озера Баунт с уникальным для региона временным разрешением около 100 лет за последние 7000 лет осадконакопления. На основе полученных данных РФА о содержаниях

основных породообразующих элементов были рассчитаны геохимические индексы (климатические модули). Использование геохимических индексов вместе с данными палинологического и радиоуглеродного анализов позволило получить первые высокоразрешающие реконструкции изменений условий природной среды бассейна континентального озера Баунт 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 метаборатом 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 содержаний 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 керн донных отложений озера Баунт с использованием малых навесок 110 мг. Это позволило проанализировать каждый сантиметр керн 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Catalan, J. Remote European mountain lake ecosystems: regionalisation and ecological status / J. Catalan, C. J. Curtis, M. Kernan // *Freshwater Biology*. – 2009. – Vol. 54. – P. 2419-2432.
2. Climate and human impact on a meromictic lake during the last 6,000 years (Montcortes Lake, Central Pyrenees, Spain) / P. Corella [et al.] // *Journal of Paleolimnology*. – 2011. – Vol. 46. – P. 351-367.
3. Изменение климата: Последствия, адаптация и уязвимость : Вклад рабочей группы II в Третий доклад об оценках МГЭИК, 2001 г. – 102 с.
4. Афонин, В. П. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов / В. П. Афонин, Т. Н. Гуничева. – Новосибирск : Наука, 1977. – 260 с.
5. Афонин, В. П. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ / В. П. Афонин, Т.Н. Гуничева, Л.Ф. Пискунова. – Новосибирск : Наука, 1984. – 228 с.
6. Ревенко, А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов / А. Г. Ревенко. – Новосибирск : Наука, 1994. – 264 с.
7. Berry, P. F. Particle size effect in X-Ray Spectrometry / P. F. Berry, T. Furuta, J. R. Rhodes // *Advances in X-Ray Analysis*. – 1969. – Vol. 12. – P. 612-632.
8. Лосев, Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ / Н. Ф. Лосев. – М. : Изд-во Наука, 1969. – 336 с.
9. Уравнения связи в рентгенофлуоресцентном анализе / Е. И. Молчанова [и др.] // *Заводская лаборатория*. –1994. – Т. 60, №2. – С. 12-21.
10. Revenko, A. G. X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments / A. G. Revenko // *X-Ray Spectrometry*. – 2002. – Vol. 3. – P. 264-273.
11. Baranowski, R. X-ray fluorescence spectrometry in speciation analysis of bottom sediments / R. Baranowski, A. Rybak, T. Sobczyński // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2001. – Vol. 10, № 5. – P. 297-306.
12. Gunicheva, T. N. Non-destructive X-Ray fluorescence analysis of soils and friable and marine sediments / T. N. Gunicheva, T. S. Aisueva, V. P. Afonin // *X-Ray Spectrometry*. –1995. – Vol. 24. – P. 187-192.

13. Rydberg, J. Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy as a fast, non-destructive and cost-effective analytical method for determining the geochemical composition of small loose-powder sediment samples / J. Rydberg // *Journal of Paleolimnology*. – 2014. – Vol. 52, № 3. – P. 265-276.
14. Norrish, K. An accurate X-Ray spectrographic method for the analysis of wide range of geological samples / K. Norrish, J. T. Hutton // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1969. – Vol. 33, № 4. – P. 431-453.
15. An accurate fusion method for the analysis of rocks and chemically related materials by X-ray fluorescence spectrometry / P. Harvey [et al.] // *X-Ray Spectrometry*. – 1973. – Vol. 2, № 1. – P. 33-44.
16. Kodama, H. X-ray spectrochemical analysis of silicates using synthetic standards with a correction for interelemental effects by a computer method / H. Kodama, J. Brydon, B. Stone // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1967. – Vol. 3, № 4. – P. 649-659.
17. Haukka, M. T. Total X-ray fluorescence analysis of geological samples using a low-dilution lithium metaborate fusion method matrix correction major elements / M. T. Haukka, I. L. Thomas // *X-Ray Spectrometry*. – 1977. – Vol. 6, № 4. – P. 204-211.
18. Lee, R. F. Comprehensive major and trace element analysis of geological material by X-ray fluorescence, using low dilution fusions / R. F. Lee, D. M. McConchie // *X-Ray Spectrometry*. – 1982. – Vol. 11, № 2. – P. 55-63.
19. Eastell, J. A low dilution fusion technique for analysis of geological samples 1 - method and trace element analysis / J. Eastell, J. P. Willis // *X-Ray Spectrometry*. – 1990. – Vol. 19, № 1. – P. 3-14.
20. Nakayama, K. Calibrating standards using chemical reagents for glass bead x-ray fluorescence analyses of geochemical samples / K. Nakayama, T. Nakamura // *X-Ray Spectrometry*. – 2008. – Vol. 37, № 3. – P. 204-209.
21. Борходоев, В. Я. Подготовка легированных стеклянных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на

плавильной установке VULCAN 4 / В. Я. Борходоев, С. Д. Пеньевский, О. Т. Соцкая // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 2. С. 141-147.

22. Loubser, M. Chemical and physical aspects of Lithium borate fusion : Degree masters of chemistry in the faculty of natural and agricultural sciences / Magdeleen Loubser; University of Pretoria. – Pretoria, 2009. – 148 p.

23. Giles, H. L. Simple Approach to the analysis of oxides, silicates and carbonates using X-Ray fluorescence spectrometry / H. L. Giles, P. W. Hurley, H. W. M. Webster // X-Ray Spectrometry. – 1995. – Vol. 24, № 4. – P. 205-218.

24. Nakayama, K. Glass beads/X-Ray fluorescence analyses of 42 components in felsic rocks / K. Nakayama, Y. Shibata, T. Nakamura // X-Ray Spectrometry. – 2007. – Vol. 36, № 2. – P. 130-140.

25. Chemical analysis of very small-sized samples by wavelength-dispersive X-ray fluorescence / M. F. Gazulla [et al.] // X-Ray Spectrometry. – 2012. – Vol. 41, № 3. – P. 176-185.

26. Quantitative WD-XRF calibration for small ceramic samples and their source material / F. De Vleeschouwer [et al.] // Geoarchaeology. – 2011. – Vol. 26, № 3. – P. 440-450.

27. Ichikawa, S. X-ray fluorescence analysis with micro glass beads using milligram-scale siliceous samples for archeology and geochemistry / S. Ichikawa, T. Nakamura // Spectrochimica Acta. Part B. – 2014. – Vol. 96. P. 40-50.

28. Рентгенофлуоресцентный анализ образцов горных пород переменного состава / Н. А. Рощина [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1982. – Т. 38, № 9. – С. 1611-1618.

29. Nakayama, K. Glass bead with minimized amount (11 mg) of sample for X-ray fluorescence determination of archaeological ceramics / K. Nakayama, S. Ichikawa, T. Nakamura // X-Ray Spectrometry. – 2012. – Vol. 41. – P. 16-21.

30. Nakayama, K. Undersized (12.5 mm diameter) glass beads with minimal amount (11 mg) of geochemical and archeological silicic samples for X-ray fluorescence determination of major oxides / K. Nakayama, T. Nakamura // X-Ray Spectrometry. – 2012. – Vol. 41. – P. 225-234.

31. Ichikawa, S. Development of undersized (12.5 mm diameter) low-dilution glass beads for X-ray fluorescence determination of 34 components in 200 mg of igneous rock for applications with geochemical and archeological silicic samples / S. Ichikawa, H. Onuma, T. Nakamura // *X-Ray Spectrometry*. – 2016. – Vol. 45, № 1. – P. 34-47.
32. Савичев, А. Т. Учет наложения линий и аппроксимация фонового излучения в рентгенофлуоресцентном и микрозондовом энергодисперсионном анализе / А. Т. Савичев, С. С. Степанов // *Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2007. – № 2. – С. 85-89.
33. X-Ray Fluorescence and Emission / Energy Dispersive X-Ray Fluorescence / P. J. Potts, K. Tsuji // *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*. Elsevier, 2019. – P. 420-431.
34. Potts, P. J. Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Silicate Rocks for Major and Trace Elements / P. J. Potts, P. C. Webb, J. S. Watson // *X-Ray Spectrometry*. – 1984. – Vol. 13, № 1. – P. 2-15.
35. XRF mapping: New tools for distribution analysis / B. Scruggs [et al.] // *Advances in X-ray Analysis*. – 2000. – Vol. 42. – P. 19-25.
36. Cheburkin, A. K. Energy-dispersive XRF spectrometer for Ti determination (TITAN) / A. K. Cheburkin, W. Shotyk // *X-Ray Spectrometry*. – 2005. – Vol. 34. – P. 69-72.
37. Rowe, H. The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry / H. Rowe, N. Hughes, K. Robinson // *Chemical Geology*. – 2012. – Vol. 324–325. – P. 122-131.
38. Direct Soil Gypsum Quantification via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry / D. C. Weindorf [et al.] // *Soil Science Society of America Journal Abstract - Pedology*. – 2013. – Vol. 77, № 6. – P. 2071-2077.
39. Tracing euxinia by molybdenum concentrations in sediments using handheld X-ray fluorescence spectroscopy (HHXRF) / T.W. Dahl [et al.] // *Chemical Geology*. – 2013. – Vol. 360–361. – P. 241-251.

40. Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions / C. Parsons [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – Vol. 262. – P. 1213-1222.
41. Soil salinity measurement via portable X-ray fluorescence spectrometry / S. Swanhart [et al.] // *Soil Science*. – 2014. – Vol. 179, № 9. – P. 417-423.
42. Evaluating management-induced soil salinization in golf courses in semi-arid landscapes / J. Young [et al.] // *Solid Earth*. – 2015. – Vol. 6. – P. 393-402.
43. Hoelzmann, P. A new device to mount portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers (p-ED-XRF) for semi-continuous analyses of split (sediment) cores and solid samples / P. Hoelzmann, T. Klein, F. Kutz, B. Schütt // *Geoscientific Instrumentation Methods and Data System*. – 2017. – Vol. 6. – P. 93-101.
44. Comparison of field portable XRF and aqua regia / ICPAES soil analysis and evaluation of soil moisture influence on FPXRF results / A. R. Schneider [et al.] // *Journal of Soils and Sediments*. – 2016. – Vol. 16, № 2. – P. 438-448.
45. Алов, Н. В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение (обзор) / Н. В. Алов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2010. – Т. 76, № 1. – С. 4-14.
46. Ревенко, А. Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) / А. Г. Ревенко // *Аналитика и контроль*. – 2010. – Т. 14, № 2. – С. 42-64.
47. Klockenkämper, R. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications) / R. Klockenkämper and A. von Bohlen. – Wiley, 2015. – 552 p.
48. Определение Rb, Sr, Cs, Ba, Pb в калиевых полевых шпатах из малых навесок методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / Т. Ю. Черкашина [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2012. – Т. 16, № 3. – С. 305-311.

49. Determination of Rb, Sr, Cs, Ba, and Pb in K-feldspars in small sample amounts by total reflection X-ray fluorescence / T. Yu. Cherkashina [et al.] // *X-Ray Spectrometry*. – 2013. – Vol. 42. – P. 207-212.
50. Использование способа стандарта-фона при определении элементов в донных отложениях методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / Г. В. Пашкова [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2018. – Т. 22, № 2. – С. 136-146.
51. Рентгенофлуоресцентное определение брома в донных отложениях озер для палеоклиматических исследований / Г.В. Пашкова [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2015. – Т. 19, № 4. – С. 340-346.
52. Analytical approaches for determination of bromine in sediment core samples by X-ray fluorescence spectrometry / G. V. Pashkova [et al.] // *Talanta*. – 2016. – Vol. 160. – P. 375-380.
53. Álvarez-Vázquez, M. A. / Ultrasonic slurry sampling combined with total reflection X-ray spectrometry for multi-elemental analysis of coastal sediments in a ria system / M. A. Álvarez-Vázquez, C. Bendicho, R. Prego // *Microchemical Journal*. – 2014. – Vol.112. – P. 172-180.
54. Characterisation of ^{210}Pb dated peat core by various X-ray fluorescence techniques / B. Holynska [et al.] // *Science of The Total Environment*. – 1998. –Vol. 218. –P. 239-248.
55. Croudace I. W., Rothwell, R. G. *Micro-XRF Studies of Sediment Cores: A Perspective on Capability and Application in the Environmental Sciences* / R. G. Rothwell, I. W. Croudace // *Micro-XRF Studies of Sediment Cores*. – Springer, 2015. – P. 1-25.
56. CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores / J. H. F Jansen [et al.] // *Marine Geology*. – 1998. –Vol.151, № 1–4. – P. 143-153.
57. The Avaatech XRF Core Scanner: Technical description and applications to NE Atlantic sediments / T. O. Richter [et al.] // *Geological Society London Special Publications*. – 2006. –Vol. 267, № 1. – P. 39-50.

58. Tracing bottom water oxygenation with sedimentary Mn/Fe ratios in Lake Zurich, Switzerland / S. Naeher [et al.] // *Chemical Geology*. – 2013. – Vol. 352. – P. 125-133.
59. Late Cretaceous paleoenvironmental evolution of the Tarfaya Atlantic coastal Basin, SW Morocco / M Aquit [et al.] // *Cretaceous Research*. – 2013. – Vol. 45. – P. 288-305.
60. Natural and human induced environmental changes preserved in a Holocene sediment sequence from the Etoliko Lagoon, Greece: New evidence from geochemical proxies / E. Haenssler [et al.] // *Quaternary International*. – 2013. – Vol. 308-309. – P. 89-104.
61. Late Glacial to mid-Holocene palaeoclimate development of Southern Greece inferred from the sediment sequence of Lake Stymphalia (NE-Peloponnese) / C. Heymann [et al.] // *Quaternary International*. – 2013. – Vol. 302. – P. 42-60.
62. A deadly cocktail: How a drought around 4200 cal. yr BP caused mass mortality events at the infamous ‘dodo swamp’ in Mauritius / E. J de Boer [et al.] // *The Holocene*. – 2015. – Vol. 25, № 5. – P. 758-771.
63. Solar imprints on Asian inland moisture fluctuations over the last millennium / M. Song [et al.] // *The Holocene*. – 2015. – Vol. 25, № 12. – P. 1935-1943.
64. Cross calibration between XRF and ICP-MS for high spatial resolution analysis of ombrotrophic peat cores for palaeoclimatic studies / L. Poto [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 407. – P. 379-385.
65. Norwegian fjord sediments reveal NAO related winter temperature and precipitation changes of the past 2800 years / J. C. Faust [et al.] // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2016. – Vol. 435. – P. 84-93.
66. New insight into Saanich Inlet varved sediments (British Columbia, Canada) from micro-scale analysis of sedimentary facies and micro-XRF core scanning analyses / K. Kanamaru [et al.] // *Journal of the Geological Society of Sweden*. – 2013. – Vol. 135, № 3–4. – P. 316-339.

67. Reconstruction of glacier variability from lake sediments reveals dynamic Holocene climate in Svalbard / W. G. M. Bilt [et al.] // *Quaternary Science Reviews*. – 2005. – Vol. 126. – P. 201-218.
68. Croudace, I. W. ITRAX: description and evaluation of a new multi-function x-ray core scanner / I. W. Croudace, A. Rindby, R. G. Rothwell // *New techniques in sediment core analysis*. Geological Society, London, Special Publications. –2006. – Vol. 267. – P. 51–63.
69. Rodríguez-Germade, I. XRF scanners as a quick screening tool for detecting toxic pollutant elements in sediments from Marín harbour in the Ría de Pontevedra (NW Spain) / I. Rodríguez-Germade, B. Rubio, D. Rey // *Marine Pollution Bulletin*. – 2014. – Vol. 86. – P. 458-467.
70. Multiproxy (micro-XRF, pollen, chironomid and stable isotope) lake sediment record for the Lateglacial to Holocene transition from Thomastown Bog, Ireland / J. N. Turner [et al.] // *Journal of quaternary science*. –2015. – Vol. 30, № 6. – P. 514-528.
71. Evidences for centennial dry periods at ~3300 and ~2800 cal. yr BP from microfacies analyses of the Dead Sea sediments / I. Neugebauer [et al.] // *The Holocene*. – 2015. – Vol. 25, № 8. – P 1358-1371.
72. Hendy, I. L. From extreme rainfall to drought: 250 years of annually resolved sediment deposition in Santa Barbara Basin, California / I. L. Hendy, T. J. Napier, A. Schimmelmann // *Quaternary International*. – 2015. – Vol. 387. – P. 3-12.
73. Investigating the maximum resolution of μ XRF core scanners: A 1800 year storminess reconstruction from the Outer Hebrides, Scotland, UK / L. C. Orme [et al.] // *The Holocene*. – 2016. – Vol. 26, № 2. – 235-247.
74. Sediment cores as archives of historical changes in floodplain lake hydrology / A. Lintern [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2016. – Vol. 544 – P. 1008-1019.
75. Damci, E. An automated algorithm for dating annually laminated sediments using X-ray radiographic images, with applications to Lake Van (Turkey), Lake

Nautajarvi (Finland) and Byfjorden (Sweden) / E. Damci, M. N. Çağatay // Quaternary International. – 2016. – Vol. 401. – P. 174-183.

76. Haschke, M. Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy: Instrumentation and Applications / M. Haschke. – Switzerland: – Springer International Publishing AG, 2016. – 356 p.

77. Unravelling zinc and lead distributions in dolomitic and metapelitic soils of the Brazilian Central Plateau: insight from physical fractionation, optical microscopy and X-ray microfluorescence / D. L. Burak [et al.] // European Journal of Soil Science. – 2013. – Vol. 64. – P. 131-144.

78. Evaluation of platinum distribution between different soil components / L. Jean-Soro [et al.] // Journal of Soils and Sediments. – 2012. – Vol. 13. – P. 569-574.

79. Geochemistry and thermodynamics of an earthquake: A case study of pseudotachylites within mylonitic granitoid / H. Jiang [et al.] // Earth and Planetary Science Letters. – 2015. – Vol. 430. – P. 235-248.

80. Mid- to late Holocene flood frequency changes in the northeastern Alps as recorded in varved sediments of Lake Mondsee (Upper Austria) / T. Swierczynski [et al.] // Quaternary Science Reviews. – 2013. – Vol. 80. – P. 78-90.

81. SR-XFA as a method of choice in the search of signals of changing palaeoclimates in the sediments of Lake Baikal, compared to INAA and ICP-MS / M. A. Phedorin [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2000. – Vol. 448. № 1-2. – P. 394-399.

82. Дарьин, А. В. Применение метода РФА СИ для определения микроэлементного состава донных осадков оз. Хубсугул (Монголия). Поиск геохимических индикаторов осадконакопления и вариаций палеоклимата в Байкальской рифтовой зоне / А. В. Дарьин, К. В. Золотарев, И. А. Калугин, Н. В. Максимова // Поверхность. – 2003. – № 12. – С. 45-48.

83. Phedorin, M. A. Prediction of absolute concentrations of elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments / M. A. Phedorin, E. L. Goldberg // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators,

Spectrometers, Detectors and Associated Equipmen. – 2005. – Vol. 543, № 1. –P. 274-279.

84. Use of scanning XRF analysis on SR beams from VEPP–3 storage ring for research of a cores bottom sediments Teletskoe Lake with the purpose of high resolution quantitative reconstruction of last millennium paleoclimate / A. V. Dariyn [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2005. – Vol. 543. – P. 255-258.

85. 800-yr-long records of annual air temperature and precipitation over southern Siberia inferred from Teletskoye Lake sediments / I. Kalugin [et al.] // Quaternary Research. – 2007. – Vol. 67. – P. 400-410.

86. Маркова Ю.Н. Геохимические индикаторы условий осадконакопления в озерах Центральной Азии в позднем плейстоцене и голоцене: Автореф. дис. канд. канд. геол.-минерал. наук: 25.00.09 / Маркова Юлия Николаевна; ИГХ СО РАН. – Иркутск, 2012. – 21 с.

87. Reconstruction of glacier fluctuation (East Siberia, Russia) during the last 160 years based on highresolution geochemical proxies from proglacial lake bottom sediments of the Baikalsky Ridge / A. P. Fedotov [et al.] // International Journal of Environmental Studies. – 2012. – Vol. 69, № 5. – P. 806-815.

88. Сидорина, А. В. Учет изменения интенсивности пучка синхротронного излучения при регистрации спектров биологических образцов методом РФА-СИ / А. В. Сидорина, В. А. Трунова // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 1. – С. 4-9.

89. Оценка пригодности методики измерений состава горных пород для анализа растительных материалов рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения / Ю. Н. Маркова [и др.] // Стандартные образцы. – 2013. – № 4. – С. 19-24.

90. Исследования донных осадков прогляциального озера Эхой (Восточный Саян) методом РФА-СИ / О. Г. Степанова [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. – Т. 79, № 1. – С. 132-136.

91. Динамика ледника Перетолчина (Восточный Саян) в XX веке по донным осадкам прогляциального озера Эхой / О. Г. Степанова [и др.] // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 9. – С. 1621-1629.
92. Revenko, A. G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation / A. G. Revenko // Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy. – 2007. – Vol. 62. – P. 567-576.
93. Вологина, Е. Г. Типизация голоценовых отложений и районирование бассейна озера Байкал / Е. Г. Вологина, М. Штурм // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50, № 8. – С. 933-940.
94. Осадконакопление в заливе Провал (озеро Байкал) после сейсмогенного опускания участка дельты Селенги / Е. Г. Вологина [и др.] // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51, № 12. – С. 1640-1651.
95. Первые данные геохимического исследования донных отложений озера Баунт (Восточная Сибирь) методом РФА СИ / Ю. Н. Маркова [и др.] // Евразия в кайнозое. Стратиграфия, палеоэкология, культуры. – 2015. – № 4. – С. 136-139.
96. Предварительные результаты изучения распределения химических элементов в верхнем слое осадков озера Хубсугул методом рентгенофлуоресцентного анализа с применением синхротронного излучения / Ю. Н. Маркова [и др.] // Развитие жизни в процессе абиотических изменений на Земле. – 2011. – № 2. – С. 125-135.
97. Калугин, И. А. 3000-летняя реконструкция среднегодовых температур алтайского региона по литолого-геохимическим индикаторам донных осадков оз. Телецкое / И. А. Калугин, А. В. Дарьин, В. В. Бабич // Доклады академии наук. – 2009. – Т. 426, № 4. – С. 520-522.
98. Детальная летопись климата голоцена из карбонатного разреза соленого озера Цаган-Тырм / Е. В. Склярков [и др.] // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51, № 3. – С. 303-328.
99. Исследование распределения элементов между компонентами системы соленого озера методом РФА-СИ / Е. В. Лазарева [и др.] // Поверхность.

Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 12. – С. 70-80.

100. Изменение условий среды внутриконтинентальной Азии за последние 1 млн. лет в высокоразрешающих геохимических летописях из донных осадков оз. Хубсугул (Монголия) / М. А. Федорин [и др.] // Доклады академии наук. – 2007. – Т. 417, № 5. – С. 677-681.

101. Геохимическая характеристика современного состояния соленых озер Алтайского края / Г. А. Леонова [и др.] // Геохимия. – 2007. – № 10. – С. 1114-1128.

102. Arsenic in framboidal pyrite from recent sediments of a shallow water lagoon of the Baltic Sea / T. Neumann [et al.] // Sedimentology. – 2013. – Vol. 60. – 1389-1404.

103. Hydrogen generation from low-temperature water–rock reactions / L. E. Mayhew [et al.] // Nature geoscience. – 2013/ – Vol. 6. – P. 478-484.

104. Микроэлементный состав донных отложений Магнитогорского водохранилища: методические аспекты и парагенетические ассоциации / Д. Ю. Нохрин [и др.] // Сибирский экологический журнал. – 2010. – № 4. – С. 671-680.

105. Reconstruction of glacier fluctuations in the East Sayan, Baikalsky and Kodar Ridges (East Siberia, Russia) during the last 210 years based on high-resolution geochemical proxies from proglacial lake bottom sediments / O.G. Stepanova [et al.] // Environmental Earth Sciences. – 2015. – Vol. 74, № 3. – P. 2029- 2040.

106. Декадно-разрешенная летопись отклика Восточной Сибири на резкие климатические изменения в Атлантике за последний ледниково-межледниковый цикл / Е. Л. Гольдберг [и др.] // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 421, № 4. – С. 542-545.

107. Исследование элементного состава образцов сапропеля озера Кирек (Западная Сибирь) методом РФА СИ / В. А. Бобров [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 5. – С. 90-96.

108. Phedorin, M. A. Peat archives from Siberia: Synchrotron beam scanning with X-ray fluorescence measurements / M. A. Phedorin, V. A. Bobrov, K. V. Zolotarev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A. – 2007. – Vol. 575. – P. 199-201.

109. Дарьин, А. В. Методика выполнения измерений при определении элементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 / А. В. Дарьин, Я. В. Ракшун // Научный вестник НГТУ. – 2013. – Т. 2, № 51. – С. 112-118.

110. Дарьин, А. В. Применение сканирующего рентгенофлуоресцентного микроанализа с использованием синхротронного излучения для изучения вариаций элементного состава годовых слоев в шлифах донных осадков оз. Телецкое / А. В. Дарьин, И. А. Калугин, Я. В. Ракшун // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 2. – С. 210-211.

111. Природная периодичность системы седиментации озера Телецкое (Горный Алтай) за последние 2000 лет по данным высокоразрешающего сканирующего микроанализа на пучках синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН) / А. В. Дарьин [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 9. – С. 1359-1362.

112. Скорость седиментогенеза в озере Арахлей (Центральное Забайкалье) по радиогеохимическим и палинологическим данным / А.Б. Птицын [и др.] // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55, № 3. – С. 473-480.

113. Связь метеорологических данных с геохимическими характеристиками современных донных осадков оз. Донгуз-Орун, Кавказ / А. В. Дарьин [и др.] // Доклады Академии Наук. – 2015. – Т. 463, № 5. – С. 602-606.

114. Исследование сезонного геохимического сигнала в годовых слоях донных осадков оз. Донгуз-Орун методом сканирующего РФА с использованием микрокапиллярной рентгеновской оптики / А. В. Дарьин [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. – Т. 79, № 1. – С. 137-140.

115. Using Synthetic Models to Simulate Aging of Cu Contamination in Soils / S. Proffit [et al.] // *Environmental science and pollution research*. – 2015. – Vol. 22, № 10. – P. 7641-7652.
116. Micro-investigation of EPICA Dome C bottom ice: evidence of long term in situ processes involving acid-salt interactions, mineral dust, and organic matter / M. de Angelis [et al.] // *Quaternary Science Reviews*. – 2013. – Vol. 78. – P. 248-265.
117. Knowles, E. Geochemical characterization of tubular alteration features in subseafloor basalt glass / E. Knowles, H. Staudigel, A. Templeton // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2013. – Vol. 374. – P. 239-250.
118. Revenko, A.G. An application of synchrotron X-ray fluorescence analysis and microfluorescence using capillary x-ray optics: present and perspectives / A. G. Revenko // *Proc. Intern. Conf. "International School on Contemporary Physics - ISCP-III"*. Ulaanbaatar: МУИС-ийн Хэвдэх уйлдвэрт хэвлэв. – 2005. – P. 224-237.
119. Научно-технический энциклопедический словарь : магматические породы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ntes/2547/МАГМАТИЧЕСКИЕ>, свободный. – Загл. с экрана.
120. Заварицкий, А. Н. Изверженные горные породы / А. Н. Заварицкий. – М. : Издательство Академии Наук СССР, 1955. – 479 с.
121. Кузнецов, В. Г. Литология. Осадочные горные породы и их изучение: учебное пособие для вузов / В. Г. Кузнецов.– М. : Недра-Бизнесцентр, 2007. – 511 с.
122. Heiri, O. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results / O. Heiri, A. F. Lotter, G. Lemcke // *Journal of Paleolimnology*. – 2001. – Vol. 25. – P. 101-110.
123. Смагунова, А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. – 346 с.
124. 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.

125. Арнаутов, Н. В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ / Н. В. Арнаутов. – Новосибирск : Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1990. – 219 с.

126. Database geological and environmental reference materials GeoReM [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>, свободный. – Загл. с экрана.

127. SPECTRAplus. Программное обеспечение для рентгеновских спектрометров. Версия 2.2.3.1. Карлсруэ, Bruker AXS GmbH, 2010. – 495 с.

128. Молчанова, Е. И. Сопоставление различных вариантов уравнений связи при рентгеноспектральном анализе материалов широко переменного состава / Е. И. Молчанова, А. Н. Смагунова, О. Ф. Розова // Журнал аналитической химии. – 1986. – Т. 41, № 7. – С. 1183–1191.

129. Thompson, M. The GeoPT proficiency testing scheme for laboratories routinely analysing silicate rocks: A review of the operating protocol and proposals for its modification / M. Thompson, P. C. Webb, P. J. Potts // Geostandards and Geoanalytical Research. – 2015. – Vol. 39. – P. 433-442.

130. Anderman, G. Scattered X-Rays as Internal Standards in X-Ray Emission Spectroscopy / G. Andermann, J. W. Kemp // Analytical Chemistry. – 1958. – Vol. 30, № 8. – P. 1306-1309.

131. Методика НСАМ 138-Х. Химические Методы. Методика количественного химического анализа. Ускоренные методы определения породообразующих элементов в горных породах и рудах. – М., 2005. – 57 с.

132. Методика НСАМ 172-С. Методика количественного химического анализа. Определение кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния, марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, объектах окружающей среды пламенным атомно-абсорбционным методом. – М., 2010. – 32 с.

133. Методика НСАМ 61-С. Химические и спектральные методы. Определение лития, натрия, калия, рубидия, цезия в силикатных горных породах и минералах-силикатах пламенно-спектрофотометрическим методом. – М., 2006. – 21 с.

134. Wathne, B. M. MOLAR final Report. Measuring and modelling the dynamic response of remote mountain Lake systems to environmental change: A programme of Mountain Lake Research / B. M. Wathne, B. O. Rosseland // MOLAR. NIVA Report. – 2000.

135. Roux, G. L. Deposition of artificial radionuclides from atmospheric Nuclear Weapon Tests estimated by soil inventories in French areas low-impacted by Chernobyl / G. L. Roux, C. Duffa, F. Vray, P. Renaud // Journal of Environmental Radioactivity. – 2010. – Vol. 101, № 3. – P. 211-218.

136. Бахтиаров, А. В. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья / А. В. Бахтиаров, С. К. Савельев. – СПб.: Из-во С.-Петербур. ун-та, 2014. – 132 с.

137. Дуймакаев, Ш. И. Гетерогенность анализируемых образцов в рентгеновской флуоресцентной спектрометрии (Обзор) / Ш. И. Дуймакаев, А. Я. Шполянский, Ю. А. Журавлев // Заводская лаборатория. – 1988. – Т. 54, № 12. – С. 24-34.

138. Лосев, Н. Ф. О влиянии крупности частиц порошковой пробы на интенсивность аналитических линий при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе / Н. Ф. Лосев, А. Н. Глотова, В. П. Афонин // Заводская лаборатория. – 1963. – Т. 29, № 4. – С. 421-426.

139. Lubecky, A. Grain Size Effect in Non-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis / A. Lubecky, B. Holynska, H. Wasilewska // Spectrochim. Acta. – 1968. – Vol. 23B. – P. 465-479.

140. Hunter, C. B. Particle size effects in X-Ray emission analysis: Formulae for continuous size distributions / C. B. Hunter, J. R. Rhodes // X-Ray Spectrometry. – 1972. – Vol. 1, № 1. – P. 107-111.

141. Rhodes, J. R. Hunter C.B. Particle size effects in X-Ray emission analysis: Simplified Formulae for certain practical cases / J. R. Rhodes, C. B. Hunter // *X-Ray Spectrometry*. – 1972. – Vol. 1, № 3. – P. 113-117.

142. Финкельштейн, А. Л. К расчету интенсивности рентгеновской флуоресценции и рассеянного первичного излучения при рентгенофлуоресцентном анализе пульп / А. Л. Финкельштейн // *Заводская лаборатория*. – 1990. – Т. 56, № 4. – С. 33-37.

143. Finkelshtein, A. L., Gunicheva T.N., Kalughin A.G., Afonin V.P. Calculation Of X-Ray-Fluorescence And Scattered Primary Radiation Intensities In X-Ray-Fluorescence Analysis Of Powder Slurry-Like Materials / A. L. Finkelshtein, T. N. Gunicheva, A. G. Kalughin, V. P. Afonin // *X-Ray Spectrometry*. – 1992. – Vol. 21, № 6. – P. 287-292.

144. Лосев, Н. Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова. – М. : Химия, 1982. – 208 с.

145. Финкельштейн, А. Л. Описание зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от размера частиц порошковых проб и пульпы при рентгенофлуоресцентном анализе / А. Л. Финкельштейн, Т. Н. Гуничева // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2007. – № 11, Том 73. – С. 21-24.

146. Borren, W. Holocene peat and carbon accumulation tares in the southern taiga of Western Siberia / W. Borren, W. Bleuten, E. D. Lapshina // *Quaternary Research*. – 2004. – Vol. 61. – P. 42-51.

147. Magnan, G. Holocene development of maritime ombrotrophic peatlands of the St. Lawrence North Shore in eastern Canada / G. Magnan, M. Garneau, S. Payette // *Quaternary Research*. – 2014. – Vol. 82, № 1. – P. 96-106.

148. Development and refinement of proxy-climate indicators from peats / F. M. Chambers [et al.] // *Quaternary International*. – 2012. – Vol. 268. – P. 21-33.

149. Ramsey, C. B. Bayesian analysis of radiocarbon dates / C. B. Ramsey // *Radiocarbon*. – 2009. – Vol. 51. – P. 337-360.

150. Nesbitt, H. W. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites / H. W. Nesbitt, G. M. Young // *Nature*. – 1982. – Vol. 299. – P. 715-717.
151. Harnois, L. The CIW index: A new chemical index of weathering / L. Harnois // *Sedimentary Geology*. – 1988. – Vol. 55, № 3–4. – P. 319-322.
152. Fedo, C. M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance / C. M. Fedo, H. W. Nesbitt, G. M. Young // *Geology*. – 1995. – Vol. 23, № 10. – P. 921-924.
153. An evaluation of geochemical weathering indices in loesspaleosol studies Buggle B. [et al.] // *Quaternary International*. – 2011. – Vol. 240, № 1-2. – P. 12-21.
154. Cox, R. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States / R. Cox, D. R. Lowe, R. L. Cullers // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – Vol. 59, № 14. – P. 2919-2940.
155. Yang, S. Pleistocene chemical weathering history of Asian arid and semi-arid regions recorded in loess deposits of China and Tajikistan / S. Yang, F. Ding, Z. Ding // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – Vol. 70, № 7. – P. 1695-1709.
156. Visser, J. N. J. Major element geochemistry and paleoclimatology of the Permo-Carboniferous glaciogenic Dwyka Formation and postglacial mudrocks in southern Africa / J. N. J. Visser, G. M. Young // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 1990. – Vol. 81, № 1-2. – P. 49-57.
157. Аненхонов, О. А. Растительность Баунтовской котловины (Северное Забайкалье) : дисс. ... канд. биол. наук : 03.00.05 / Аненхонов Олег Арнольдович. – Новосибирск, 1995. – 263 с.
158. Mortlock, R. A. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments / R. A. Mortlock, P. N. Froelich // *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. – 1989. – Vol. 36, № 9. – P. 1415-1426.
159. Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments / N. Fagel [et al.] // *Global and Planetary Change*. – 2005. – Vol. 46, № 1-4. – P. 315-336.

160. Минюк, П. С. Геохимические характеристики осадков оз. Эльгыгытгын (Чукотка) как показатели климатических изменений за последние 350 тыс. лет / П. С. Минюк, В. Я. Борходоев, Н. А. Горячев // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 436, № 2. – С. 239-242.

161. Minyuk, P. S. Inorganic geochemistry data from Lake El'gygytgyn sediments: marine isotope stages 6-11 / P. S. Minyuk, V. Y. Borkhodoev, V. Wennrich // *Climate of the Past*. – 2014. – Vol. 10. – P. 467-485.

162. Global temperature change / J. Hansen [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2006. – Vol. 103, № 39. – P. 14288-14293.

163. Vinther, B. M. The Medieval Climate Anomaly in Greenland ice core data / B. M. Vinther // *PAGES news*. – 2011. – Vol. 19, № 1. – P. 26.

164. Geochemistry of sediments from Barkol Lake in the westerly influenced northeast Xinjiang: Implications for catchment weathering intensity during the Holocene / W. Zhong [et al.] // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2012. – Vol. 50. – P. 7-13.

165. Гравис, Г. Ф. Палинологические исследования в геокриологии / Г. Ф. Гравис, А. М. Лисун // *Методические вопросы палинологии*. – Тр. 3 междунар. палинолог. конф. М., 1973. – С. 74-77.

166. Berger, A. Insolation values for the climate of the last 10 million years / A. Berger, M. F. Loutre // *Quaternary Science Reviews*. – 1991. – Vol. 10, № 4. – P. 297-317.

**СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ
ДИССЕРТАЦИИ**

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

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

3. 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.

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. 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.

6. 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.

7. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Спектры образцов в области длин волн аналитических линий основных породообразующих элементов

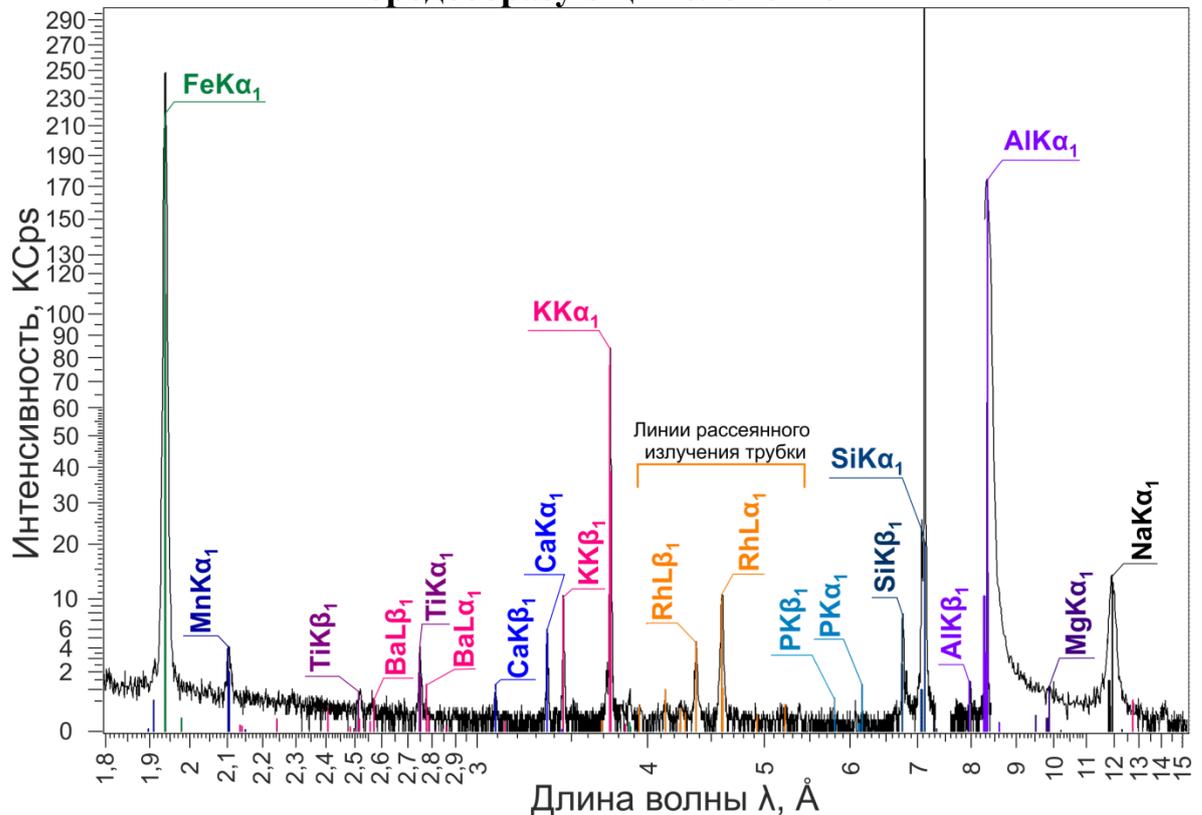


Рисунок А.1 – Рентгеновский спектр в области аналитических линий петрогенных элементов СО изверженной горной породы СГ-4

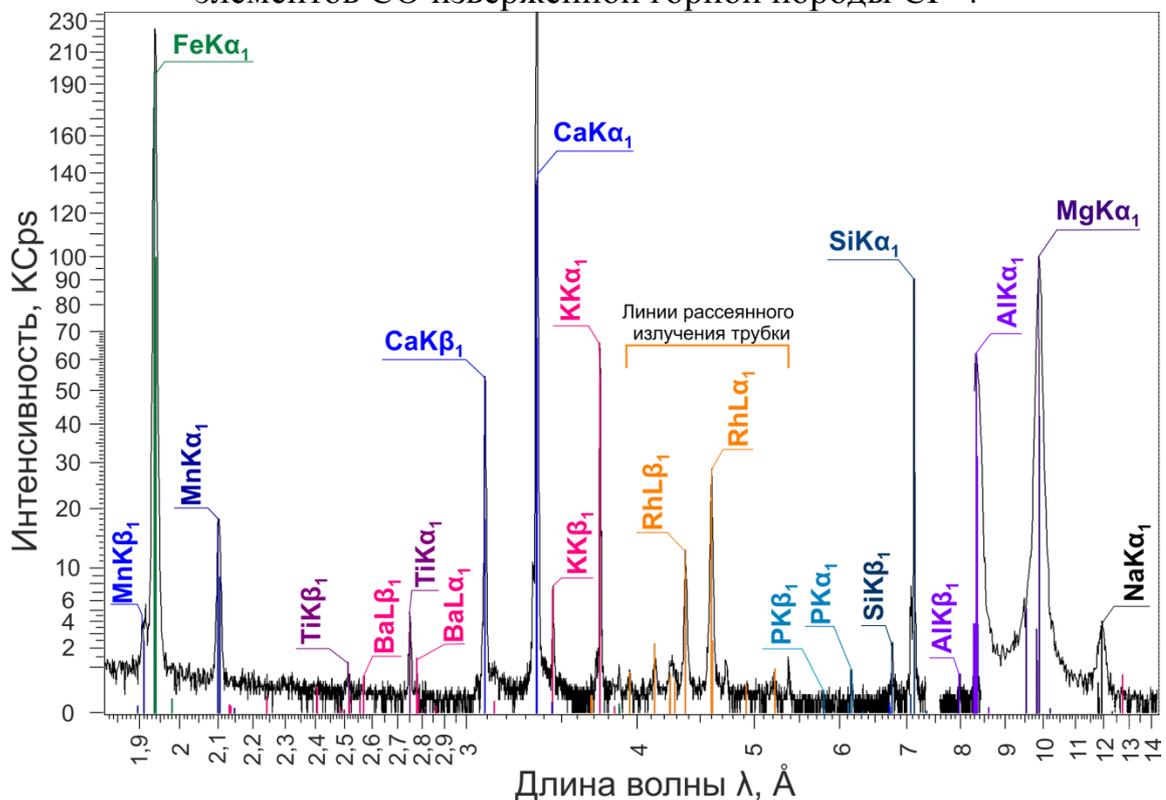


Рисунок А.2 – Рентгеновский спектр в области аналитических линий петрогенных элементов СО доломитизированного известняка (СИ-2)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Положения измерений пика и фона для аналитических линий

Аналитическая линия	Кристалл-монокроматор	Положение пика, 2θ	Положение фона, 2θ		Матричная коррекция
			1	2	
Na $K\alpha$	OVO-55	24.734	26.763	– ¹	– ²
Mg $K\alpha$		20.563	21.987	–	–
Al $K\alpha$	PET	144.639	148.117	–	–
Si $K\alpha$		109.031	–	–	–
P $K\alpha$		89.354	93.712	–	VA
K $K\alpha$	LiF (200)	136.721	140.157	–	VA
Ca $K\alpha$		113.092	–	–	VA
Ti $K\alpha$		86.125	85.048	–	VA
Mn $K\alpha$		62.993	64.593	–	VA
Fe $K\alpha$		57.518	–	–	VA
Ba $L\alpha$		87.195	88.083	–	наложение Ti $K\alpha$ линии ³
Sr $K\alpha$		25.134	24.486	25.826	СФ
Zr $K\alpha$		22.595	21.727	23.492	СФ, наложение Sr $K\beta$ линии ³
Rh $K\alpha$ Compton		18.499	–	–	–

Примечания:

OVO-55 – синтетический многослойный монокроматор;

PET – синтетический кристалл пентаэритритол;

LiF (200) – кристалл фторида лития;

2θ – угол гониометра;

¹ – фон не измерялся;

² – матричная коррекция не приводила к значимому уменьшению стандартного отклонения градуировочной функции;

³ – наложение аналитических линий учитывалось по уравнению:

$$I_i^* = I_i + a_j I_j,$$

где I_i^* – интенсивность аналитической линии, откорректированная на наложение линии j -го элемента;

I_i – интенсивность аналитической линии определяемого элемента i ;

I_j – интенсивность линии элемента j ;

a_j – эмпирический коэффициент.

СФ – способ стандарта фона по отношению интенсивности аналитической линии к линии Rh Ka Compton:

$$C_i = a_0 + a_1 \frac{I_i}{I_{Rh\ Compton}},$$

где C_i – концентрация i -го элемента;

a_0 и a_1 – эмпирические коэффициенты;

I_i – интенсивность аналитической линии определяемого элемента i ;

$I_{Rh\ Compton}$ – линия некогерентно рассеянного излучения рентгеновской трубки.

VA – «variable alphas», опция программного обеспечения, основанная на теоретических α -коэффициентах:

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

где

$$R_i = a_0 + a_1 I_i + a_2 I_i^2$$

I_i – экспериментально измеренная интенсивность аналитической линии определяемого элемента i с поправкой на фон; I_j и C_j – интенсивность линии и концентрация влияющего элемента матрицы j ; a_0 , a_1 , a_2 – коэффициенты калибровочной кривой; α_{ij} – коэффициенты матричной коррекции.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Оценка погрешности подготовки проб СО изверженных горных пород

СО пород ультраосновного состава (MGL-GAS, СДУ-1)												
Компонент	V _Σ , %				V _{III} , %				V _B , %			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
SiO ₂	1.2	0.8	0.7	0.8	н/з	н/з	0.6	0.7	1.2	0.8	0.3	0.5
MgO	0.9	0.6	0.8	1.0	0.9	0.5	0.7	н/з	0.3	0.3	0.3	1.0
Al ₂ O ₃	6.5	6.4	3.7	2.2	5.3	5.7	н/з	н/з	3.8	2.8	3.7	2.2
CaO	4.3	3.0	1.4	0.9	н/з	н/з	н/з	н/з	4.3	3.0	1.4	0.9
Fe ₂ O ₃	1.0	1.5	0.6	0.7	н/з	1.3	0.6	0.7	1.0	0.7	0.3	0.2
СО пород основного и среднего состава (СГД-2, СТ-2, ССН-1, СКД-1, СА-1, ГБПГ-1)												
Компонент	V _Σ , %				V _{III} , %				V _B , %			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
SiO ₂	0.8	0.8	0.7	0.4	0.6	0.5	0.6	0.2	0.5	0.6	0.3	0.3
MgO	5.0	2.9	5.5	4.6	н/з	н/з	н/з	4.5	5.0	2.9	5.5	1.0
Al ₂ O ₃	1.1	0.7	0.8	0.3	0.7	н/з	0.6	н/з	0.8	0.7	0.6	0.3
CaO	1.8	3.1	2.3	1.0	н/з	н/з	1.8	н/з	1.8	3.1	1.4	1.0
Fe ₂ O ₃	0.7	0.9	2.5	0.4	0.6	н/з	1.6	н/з	0.4	0.9	1.9	0.4
СО пород кислого состава (СГ-3, СГ-4, MGL-OShBO)												
Компонент	V _Σ , %				V _{III} , %				V _B , %			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
SiO ₂	0.6	0.8	1.7	0.6	н/з	н/з	1.7	0.5	0.6	0.8	0.3	0.3
Al ₂ O ₃	1.0	0.7	1.6	0.6	0.7	н/з	1.5	н/з	0.7	0.7	0.6	0.6
CaO	7.5	4.3	2.4	1.6	н/з	н/з	н/з	н/з	7.5	4.3	2.4	1.6
Fe ₂ O ₃	2.7	1.2	2.3	1.2	н/з	н/з	2.2	0.9	2.7	1.2	0.7	0.8
Na ₂ O	4.1	1.2	2.3	1.3	3.8	0.9	н/з	1.3	1.5	0.8	2.3	0.4
K ₂ O	0.9	0.6	1.3	0.4	н/з	н/з	1.2	0.3	0.9	0.6	0.7	0.3

Примечания: н/з – коэффициент вариации не значим; V_{III} – коэффициент вариации, характеризующий нестабильность физико-химических свойств излучателей; V_B – коэффициент вариации, характеризующий погрешность измерения интенсивности аналитических линий, включая установку излучателей в спектрометр; V_Σ – суммарный коэффициент вариации.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Корреляции между аттестованными значениями и аналитическими данными, полученными методом РФА для сплавленных стандартных образцов изверженных горных пород

Для регрессионного уравнения вида $y=A+Bx$, при условии незначимой систематической погрешности, коэффициент A не значимо отличен от 0, а коэффициент B от 1.

Обозначения на рисунках:

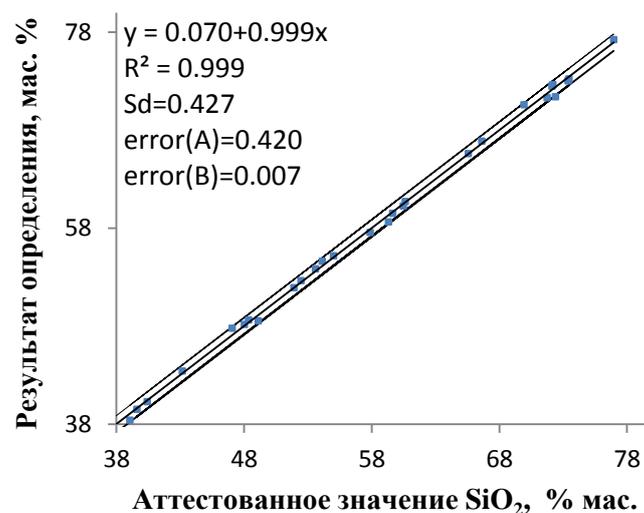
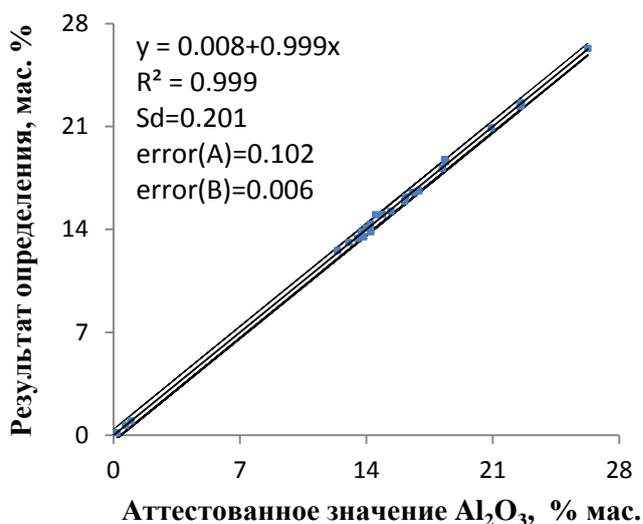
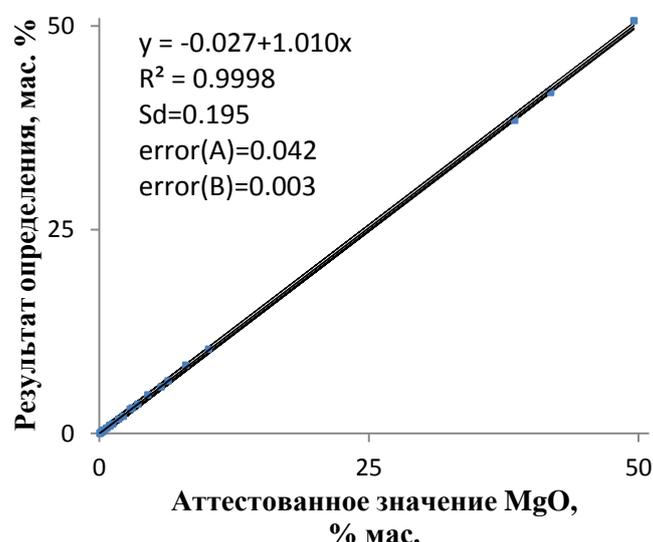
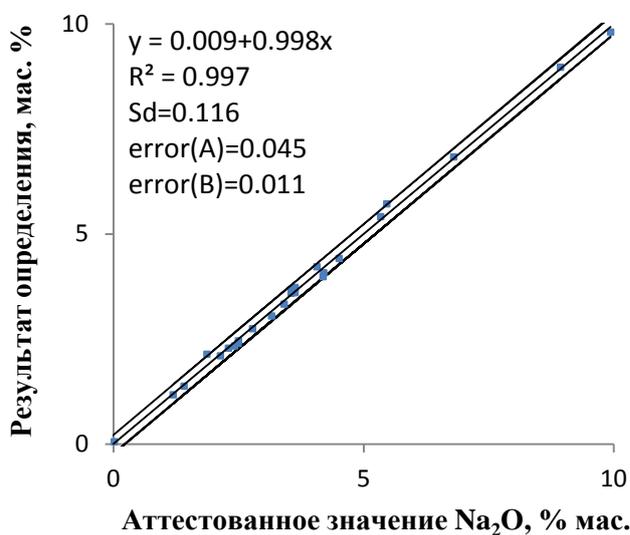
регрессионное уравнение вида $y=A+Bx$, где A и B – постоянные;

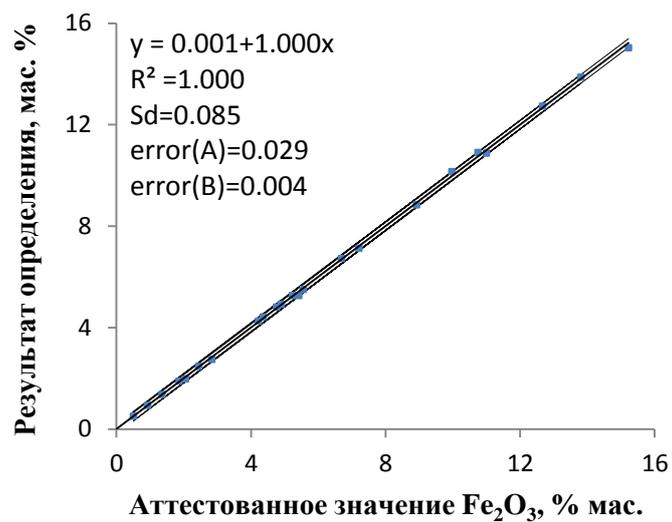
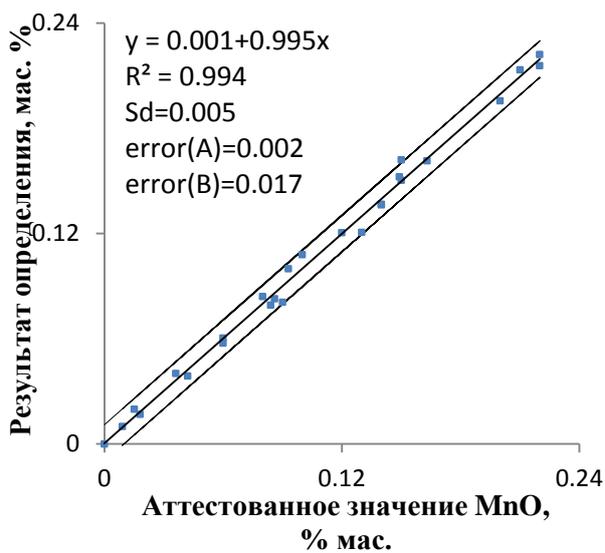
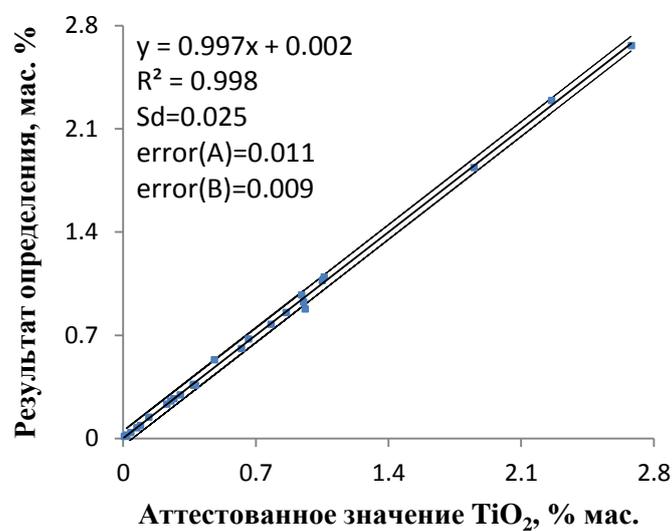
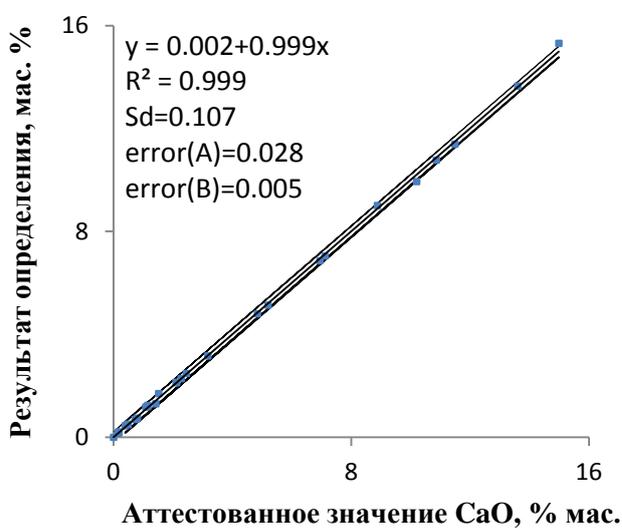
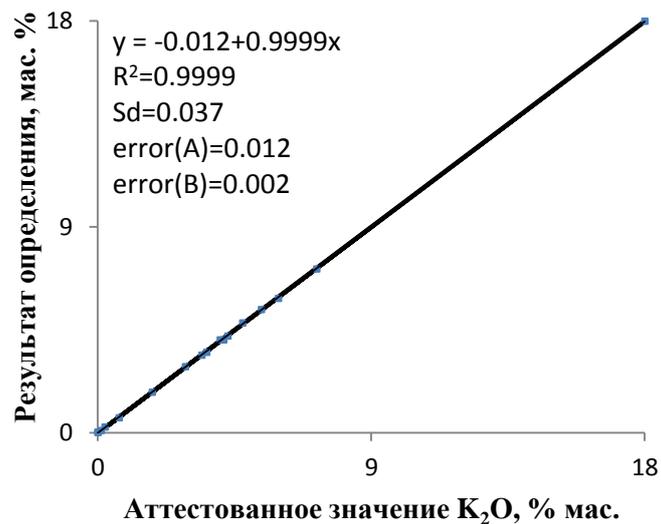
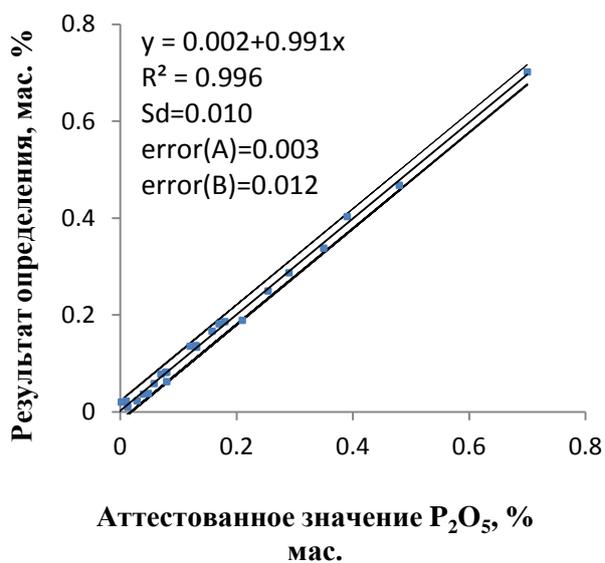
Sd – регрессионное стандартное отклонение;

R^2 – множественный коэффициент детерминации;

$error(A)$ – стандартное значение ошибки для постоянной A ;

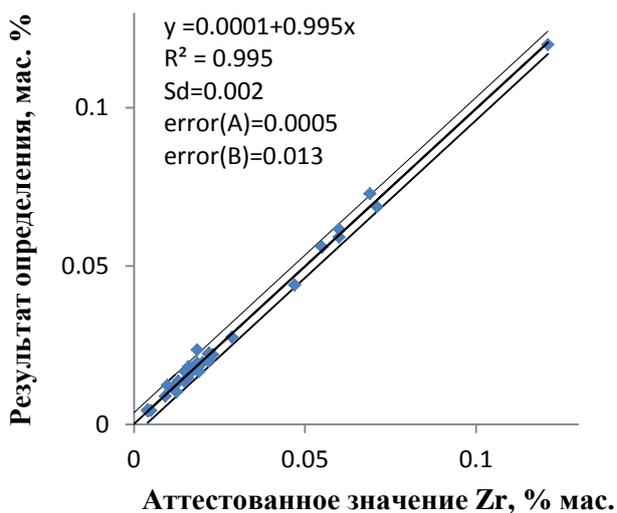
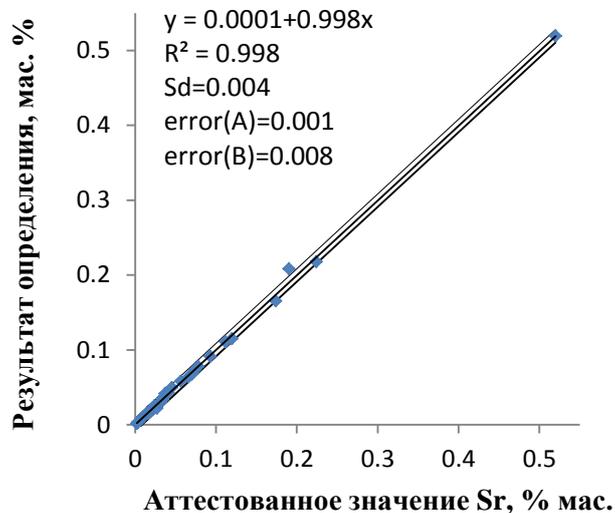
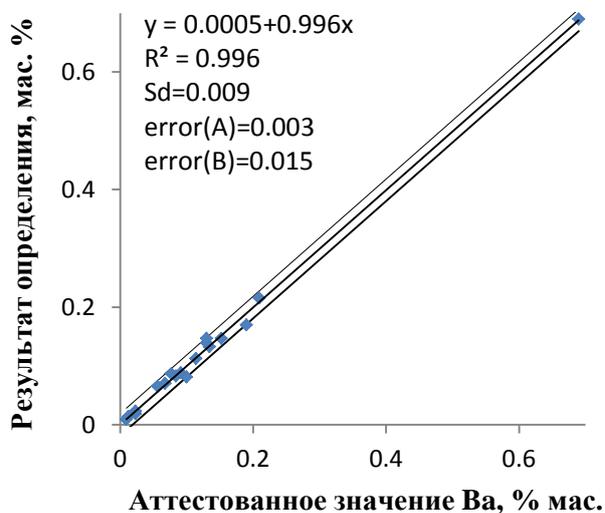
$error(B)$ – стандартное значение ошибки для постоянной B .





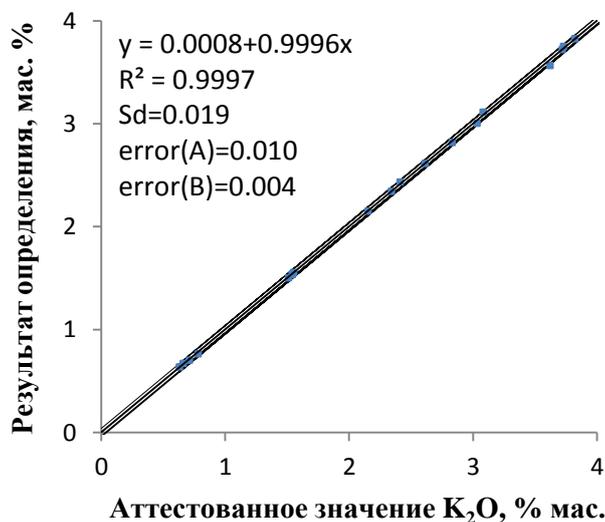
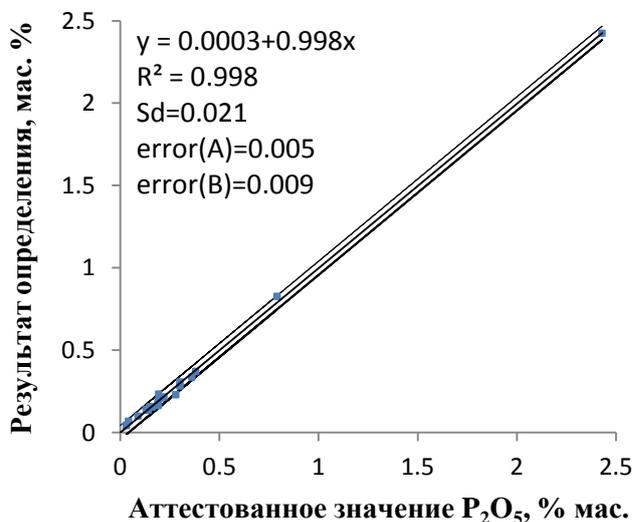
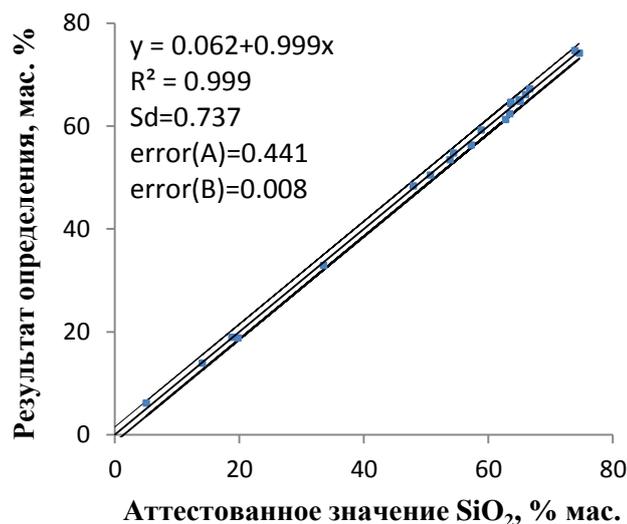
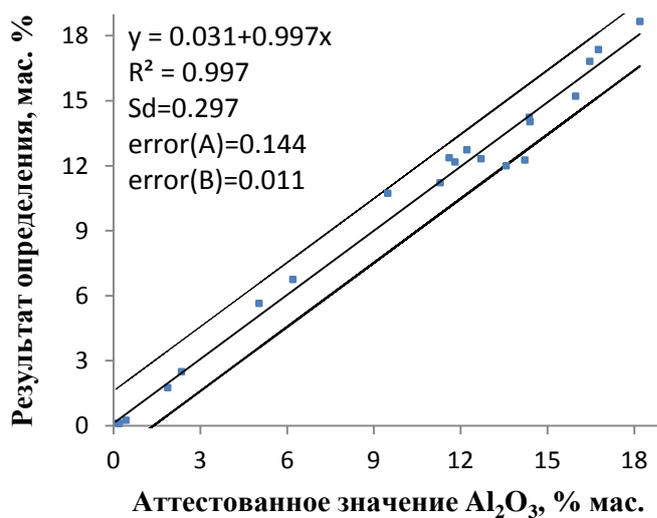
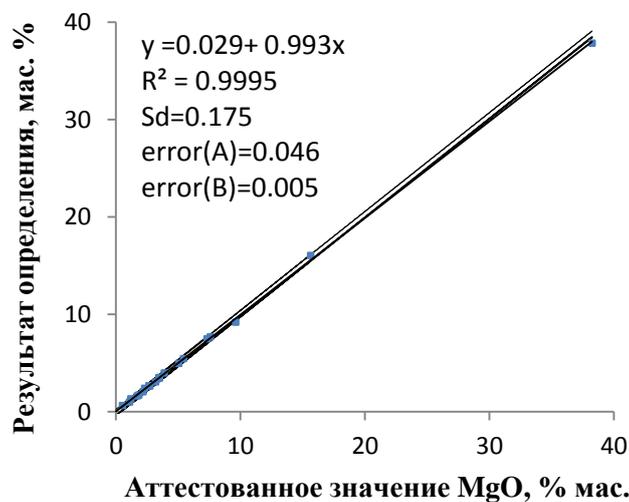
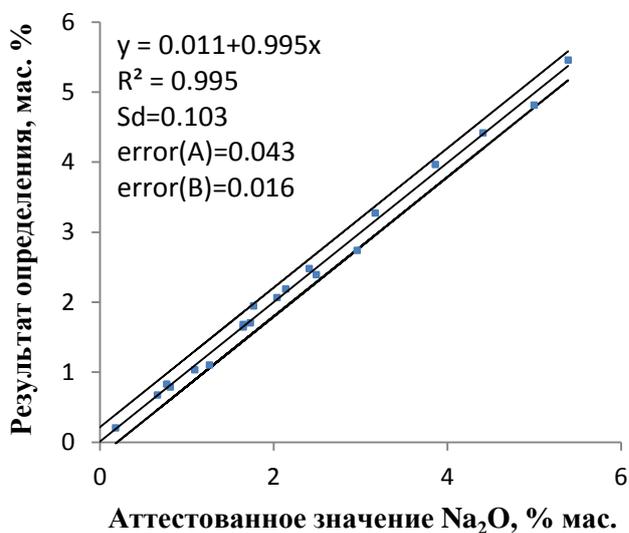
ПРИЛОЖЕНИЕ Д

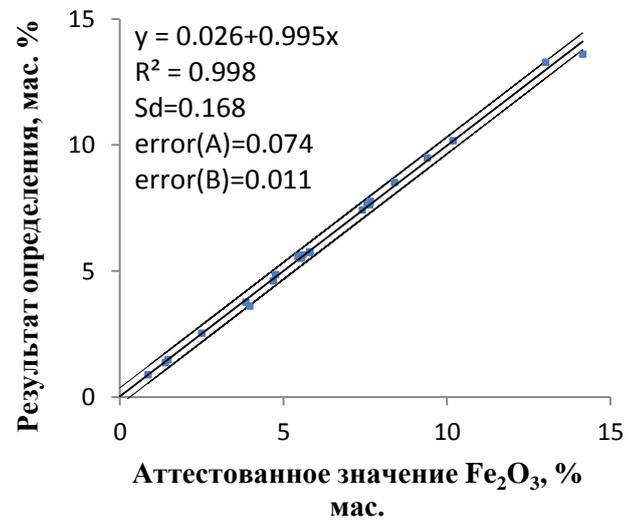
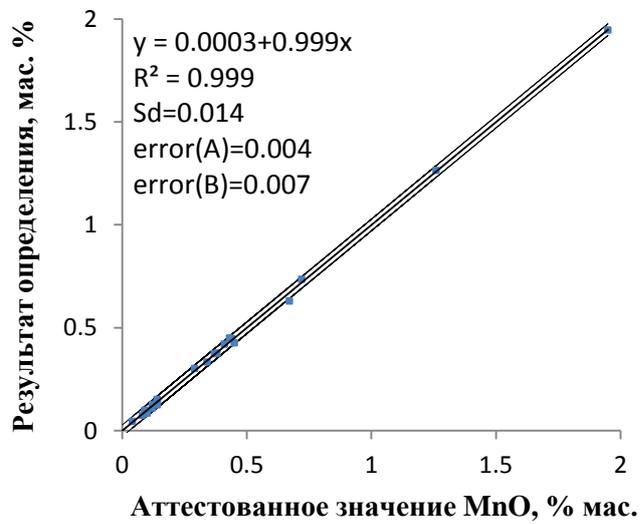
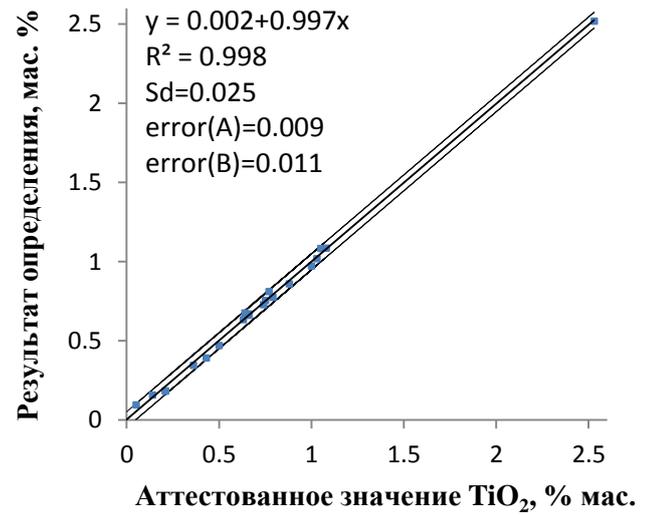
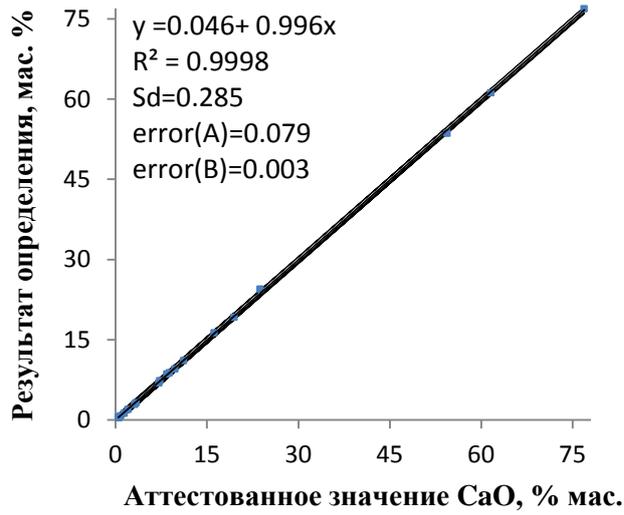
Корреляции между аттестованными значениями Ва, Sr, Zr и аналитическими данными, полученными методом РФА для стандартных образцов изверженных горных пород



ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Корреляции между аттестованными значениями и аналитическими данными, полученными методом РФА для сплавленных проб стандартных образцов осадочных горных пород





ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Протокол измерения гранулометрического состава проб торфяных отложений поймы реки Енгарги



FRITSCH

"analysette22" Compact

Meas. No. 46 SOP 38 Date 23.08.2018

Operator Николай Брянский

Material: торф Енгарга

5 1 исх

Description:

Instrument parameter

Mode	Wet	Serial No.	22.3500/00957
Beam absorption	10,4 %	Stirrer	3,00 %
Meas. range	0,30 μm - 300,00 μm	Ultrasonic	On
Channels	62	Prot.-No.:	
Scans	3		

5 - 95%, 99% Step 5

0-200 in 20 parts

Arithmetic Mean	44,44 μm
Geometric Mean	27,44 μm
Harmonic Mean	10,80 μm
Median	33,31 μm
Quadr Mean	61,46 μm
Coeff Var	96,03 %
Экв. по объёму сфера	
	44,44 μm
Сфера с экв. площадью	
	10,80 μm

Size Class	Q3(x) [%]
2,512	5,000
5,386	10,000
9,238	15,000
13,457	20,000
17,254	25,000
20,660	30,000
23,844	35,000
26,950	40,000
30,090	45,000
33,357	50,000
36,844	55,000
40,700	60,000
45,128	65,000
50,347	70,000
56,726	75,000
65,144	80,000
76,767	85,000
94,628	90,000
129,154	95,000

Size Class	Q3(x) [%]
0,000	0,074
10,526	16,508
21,053	30,594
31,579	47,309
42,105	61,608
52,632	71,866
63,158	78,975
73,684	83,843
84,211	87,388
94,737	90,024
105,263	92,012
115,789	93,540
126,316	94,747
136,842	95,686
147,368	96,403
157,895	97,022
168,421	97,511
178,947	97,920
189,474	98,273

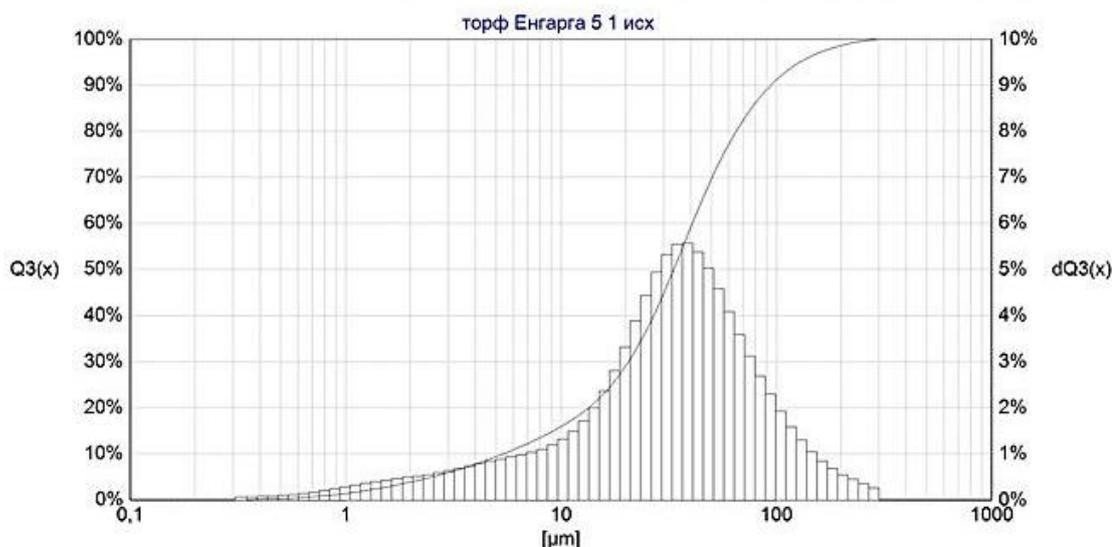


Рисунок Е.1 – Протокол измерения гранулометрического состава пробы торфяных отложений поймы реки Енгарги после однократного истирания в яшмовой ступке (проба 5)


FRITSCH
"analysette22" Compact

Meas. No. 41 SOP 38 Date 23.08.2018

Operator Николай Брянский

Material: торф Енгарга

5 1 ист

Description:

Instrument parameter

Mode	Wet	Serial No.	22.3500/00957
Beam absorption	9,0 %	Stirrer	3,00 %
Meas. range	0,30 μm - 300,00 μm	Ultrasonic	On
Channels	62		
Scans	3	Prot.-No.:	

	5 - 95%, 99% Step 5	0-200 in 20 parts
Arithmetic Mean	14,30 μm	
Geometric Mean	9,17 μm	
Harmonic Mean	4,66 μm	
Median	11,92 μm	
Quadr Mean	18,22 μm	
Coeff Var	79,40 %	
Экв. по объёму сфера	14,30 μm	
Сфера с экв. площадью	4,66 μm	
	Size Class	Q3(x) [%]
	1,200	5,000
	1,811	10,000
	2,485	15,000
	3,288	20,000
	4,256	25,000
	5,397	30,000
	6,724	35,000
	8,260	40,000
	10,006	45,000
	11,922	50,000
	13,934	55,000
	15,970	60,000
	18,014	65,000
	20,090	70,000
	22,256	75,000
	24,601	80,000
	27,271	85,000
	30,589	90,000
	35,443	95,000
	44,540	99,000
		100,000
	Size Class	Q3(x) [%]
	0,000	0,124
	10,526	46,394
	21,053	72,293
	31,579	91,245
	42,105	98,403
	52,632	99,813
	63,158	99,925
	73,684	99,925
	84,211	99,925
	94,737	99,925
	105,263	99,925
	115,789	99,927
	126,316	99,931
	136,842	99,937
	147,368	99,945
	157,895	99,954
	168,421	99,963
	178,947	99,973
	189,474	99,983
	200,000	99,993

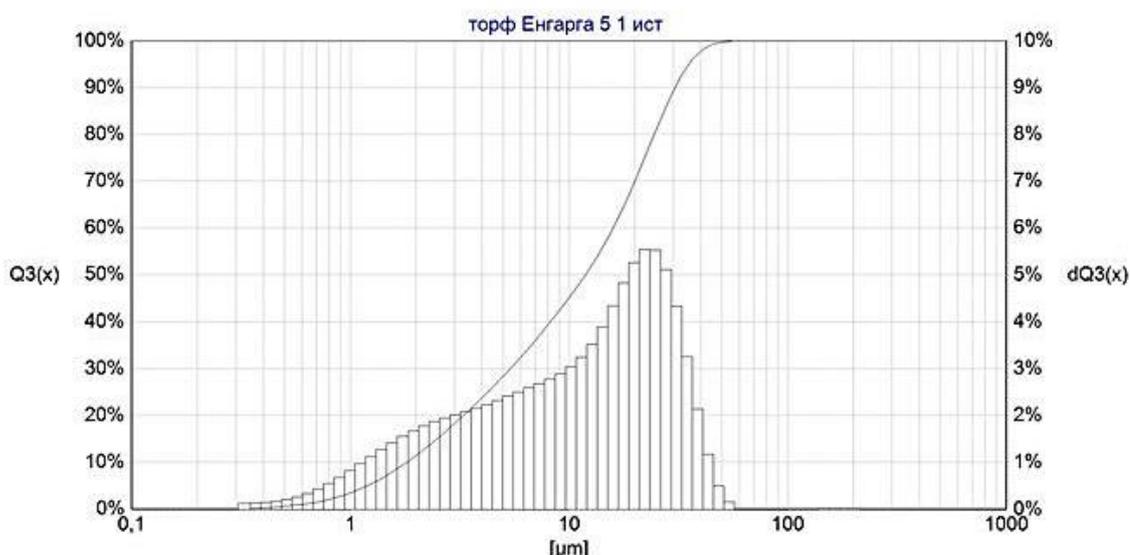
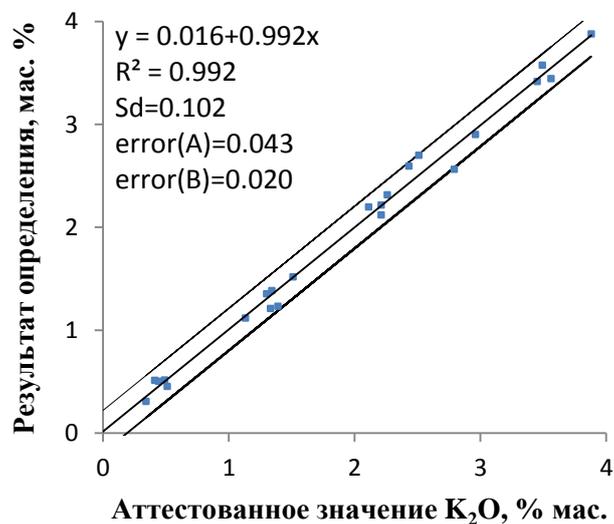
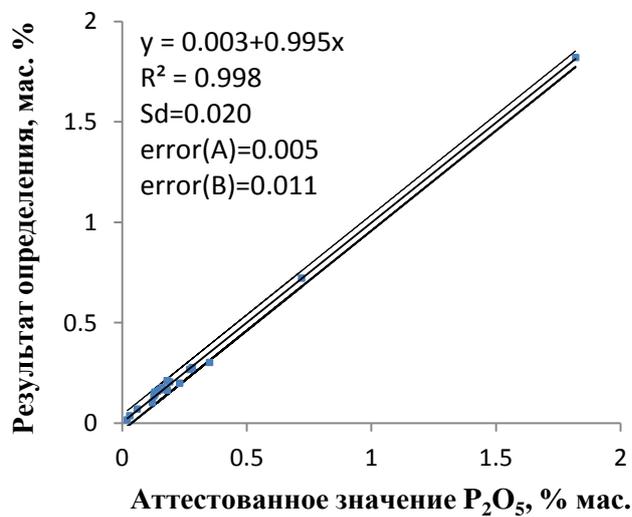
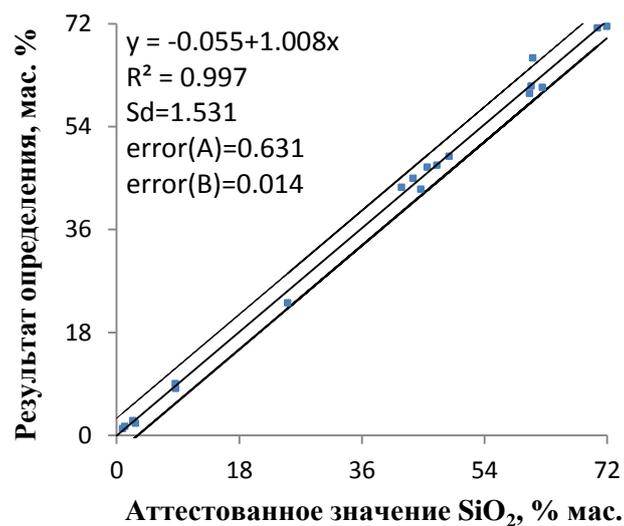
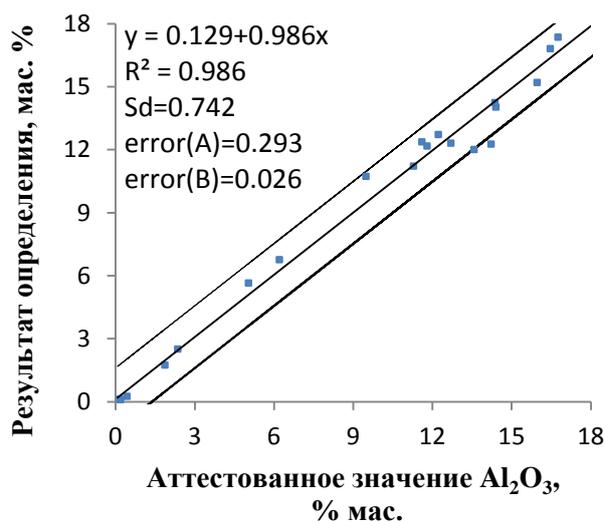
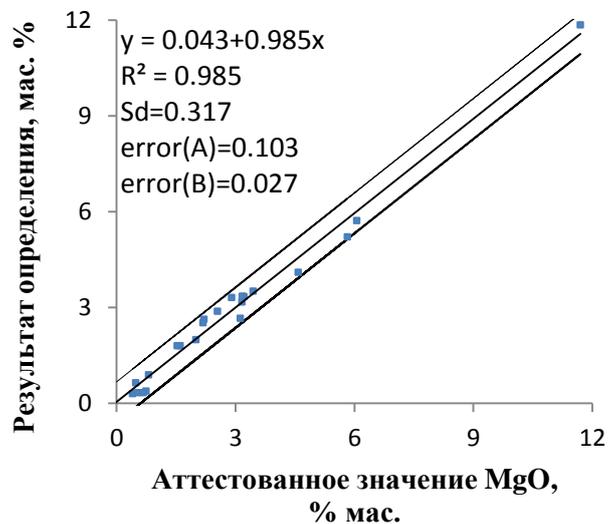
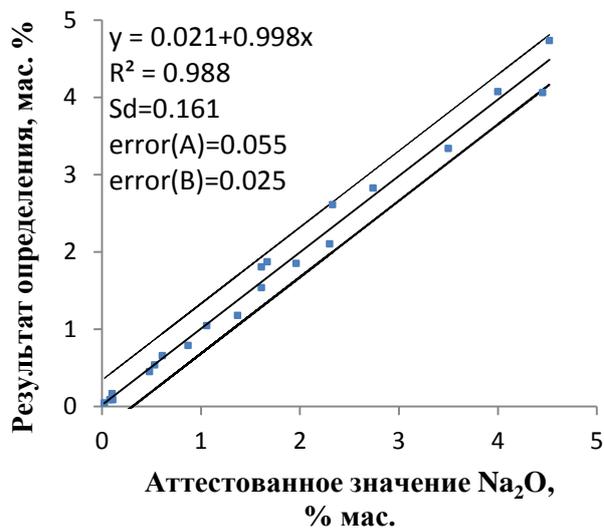
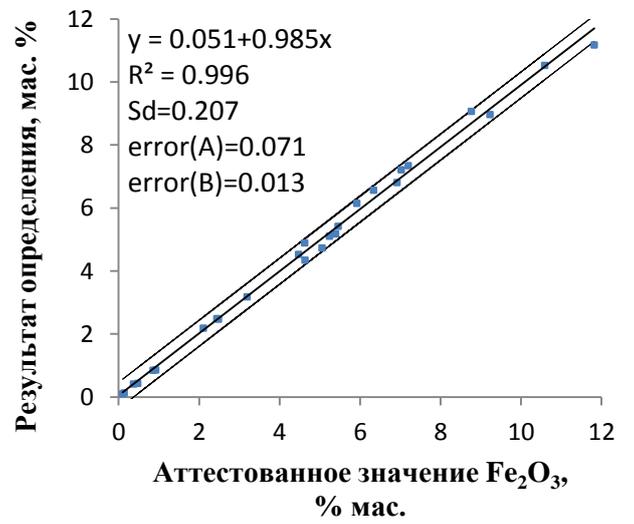
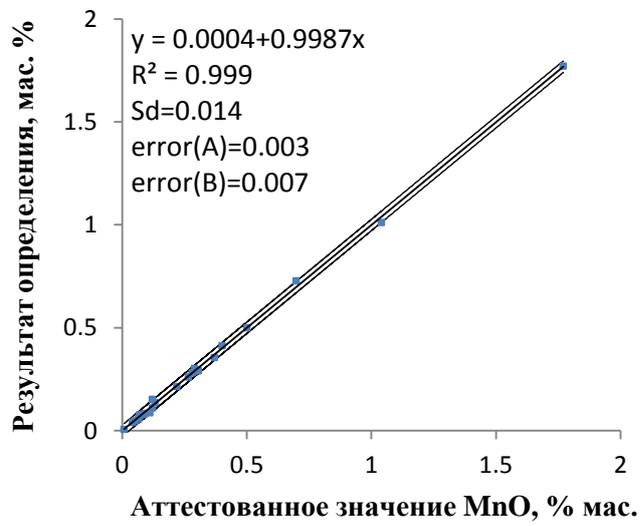
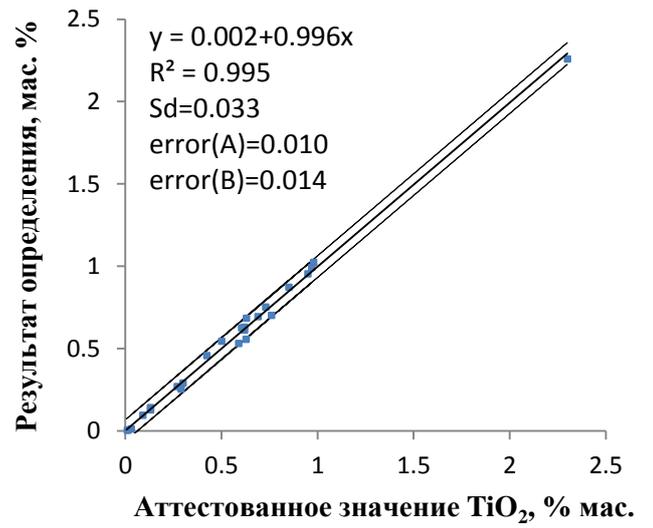
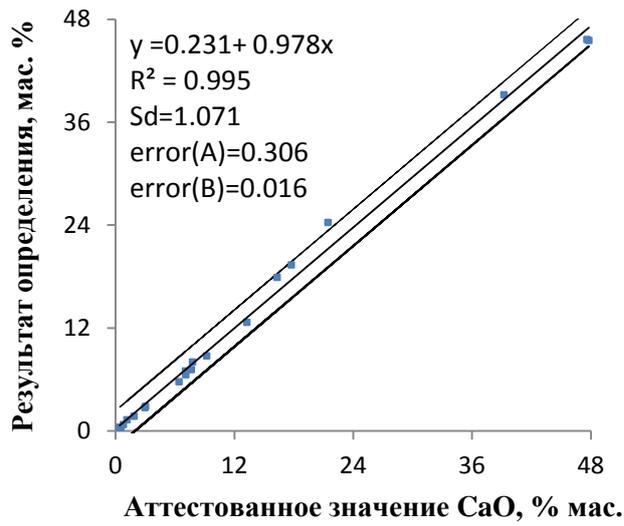


Рисунок Е.2 – Протокол измерения гранулометрического состава торфяных отложений поймы реки Енгарги после дополнительного истирания в планетарной мельнице PULVERISETTE 5 (проба 5)

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Корреляции между аттестованными значениями и аналитическими данными, полученными методом РФА для прессованных проб стандартных образцов осадочных горных пород





ПРИЛОЖЕНИЕ К

Протокол рентгеновского дифракционного фазового анализа проб торфяных отложений поймы реки Сенцы

Образцы:

1. 01-Сенца-2013-0-1
2. 02-Сенца-2013-3-4
3. 03-Сенца-2013-6-7
4. 04-Сенца-2013-9-10

Цель исследования: Получить рентгенограмму и определить минеральный состав проб разреза торфяных отложений поймы реки Сенцы.

Методика: Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенном позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1, при автоматическом режиме сбора данных.

Условия съемки:

Источник излучения	CuK α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$)
Режим работы трубки	40 кв, 40 μ a
Метод съемки	Параллельно-лучевой
Зеркало Gubel 60 мм	Да
Режим съемки	Пошаговый
Держатель образца	Кювета стеклянная
Движение образца	-
Диапазон сканирования по 2Θ	3 - 70°
Шаг сканирования $\Delta 2\Theta$	0,02 °
Скорость сканирования сек/шаг	1
Температурная приставка	Нет
Интервал температур	-

Дальнейшая обработка результатов производилась с помощью пакета программных средств DIFFRAC^{plus} (Eva).

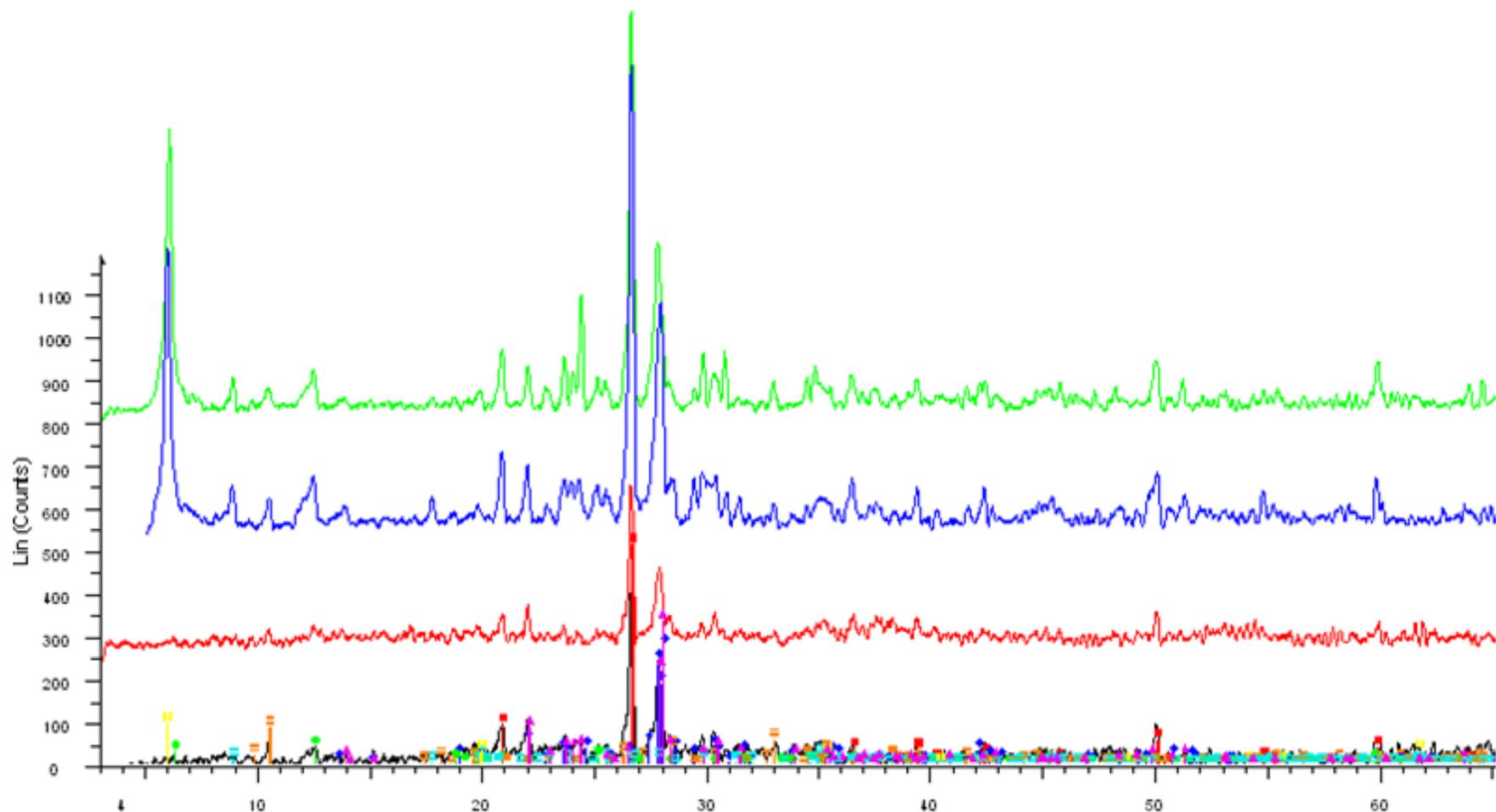
Результаты идентификации фаз:

Образец	Преобладающие фазы
01-Сенца-2013-0-1	Кварц, альбит, анортит, клинохлор, актинолит, мусковит
02-Сенца-2013-3-4	Кварц, альбит, анортит, клинохлор, актинолит, мусковит
03-Сенца-2013-6-7	Кварц, альбит, анортит, клинохлор, актинолит, мусковит, монтмориллонит
04-Сенца-2013-9-10	Кварц, альбит, анортит, клинохлор, актинолит, монтмориллонит, мусковит

На Рисунке И.1 представлены наложенные друг на друга дифрактограммы образцов. Отличие заключается в наличии/отсутствии некоторых фаз (в частности, монтмориллонита, мусковита) и интенсивности некоторых пиков (монтмориллонита, клинохлора, мусковита), что может указывать на разное относительное содержания данных фаз в пробе.

Анализ выполнен:
«21» октября 2016

К.Г.-М.Н., н.с. лаб. 25.1
ИГХ СО РАН Каневой Е.В.



File: 01_Seniza_2013_0_1.raw - Type: 2 θ / λ locked - Start: 3.000 ° - End: 70.000 °
 Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Strip K α / λ 2 0.500 | In port
 Y + 20.0 mm - File: 02_Seniza_2013_3_4.raw - Type: 2 θ / λ locked - Start: 3.000 ° -
 Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Strip K α / λ 2 0.500 | In port
 Y + 40.0 mm - File: 03_Seniza-2013_prol_6-7.raw - Type: 2 θ / λ locked - Start: 5.0
 Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Strip K α / λ 2 0.500 | In port
 Y + 60.0 mm - File: 04_Seniza_2013_9_10.raw - Type: 2 θ / λ locked - Start: 3.000 °
 Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Strip K α / λ 2 0.500 | In port

01-070-7344 () - Quartz - SiO₂ - Y: 47.80 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hex.
 00-041-1480 () - Abite, calcite, ordered - (Na,Ca)Al₃(Si₃O₈) - Y: 31.22 %
 00-041-1486 () - Anorthite, ordered - CaAl₂Si₂O₈ - Y: 25.97 % - d x by: 1. -
 01-079-1270 () - Chlorite - (Mg_{2.96}Fe_{1.55}Fe_{1.36}Al_{1.27}Si_{2.62}Al_{1.3})
 01-089-5368 () - Actinolite - (Fe_{1.54}Mn_{0.07}Mg_{3.35}Al_{0.08}Ca_{1.92}Na_{0.05})
 01-072-1503 (A) - Muscovite - KAl₃(Si₃O₁₀(OH)₂) - Y: 2.20 % - d x by: 1.
 00-003-0015 (D) - Montmorillonite (pearlstone) - (Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂

Рисунок И.1 – Дифрактограммы образцов торфяных отложений поймы реки Сенцы (пробы 1-4)

ПРИЛОЖЕНИЕ Л

Протокол рентгеновского дифракционного фазового анализа проб донных отложений озера Байт

Образцы:

1. But_2013_2
2. But_2013_15
3. But_2013_59
4. But_2013_117

Цель исследования: Получить рентгенограмму и определить минеральный состав проб донных отложений оз. Байт

Методика: Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенном позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1, при автоматическом режиме сбора данных.

Условия съемки:

Источник излучения	CuK α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$)
Режим работы трубки	40 кв, 40 μ а
Метод съемки	Параллельно-лучевой
Зеркало Gubel 60 мм	Да
Режим съемки	Пошаговый
Держатель образца	Кювета стеклянная
Движение образца	вращение
Диапазон сканирования по 2θ	3 - 80°
Шаг сканирования $\Delta 2\theta$	0,02 °
Скорость сканирования сек/шаг	1
Температурная приставка	Нет
Интервал температур	-

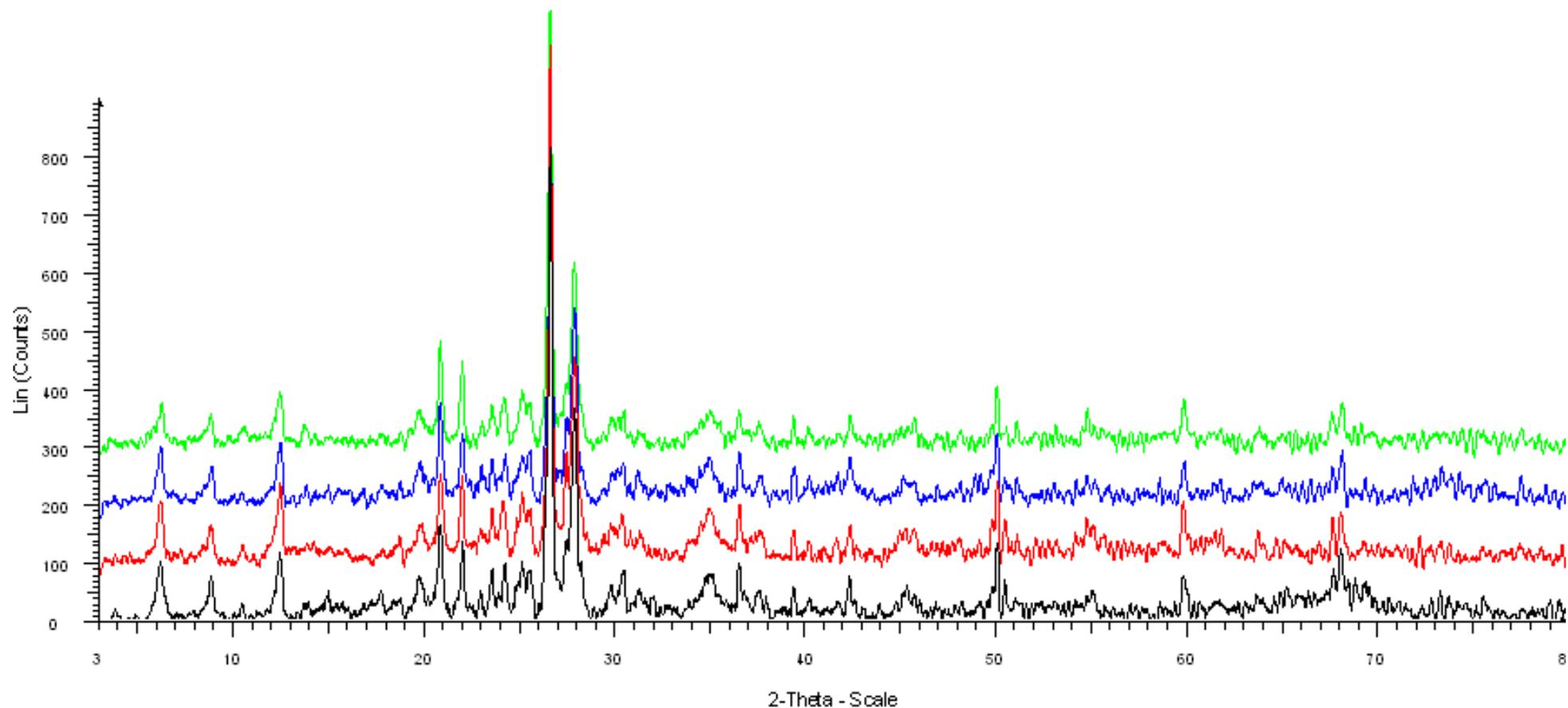
Дальнейшая обработка результатов производилась с помощью пакета программных средств DIFFRACplus (Eva)

Результаты:

Образцы имеют идентичный минеральный состав (Рисунок К.1): кварц, альбит, ортоклаз, клинохлор, мусковит, кордиерит (Рисунок К.2 – образец But_2013_2).

Анализ выполнен:
«24» декабря 2015

к.г.-м.н., м.н.с. лаб. 25.1
ИГХ СО РАН Каневой Е.В.



■ File: But_2013_2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 12 s - 2-Theta: 3.0
 Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Strip kAlpha2 0.500 | Import

■ Y + 10.0 mm - File: But_2013_15.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 9
 Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Strip kAlpha2 0.500 | Import

■ Y + 20.0 mm - File: But_2013_59.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 1
 Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Strip kAlpha2 0.500 | Import

■ Y + 30.0 mm - File: But_2013_117.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started:
 Operations: Smooth 0.150 | Strip kAlpha2 0.500 | Background 1.000,1.000 | Import

Рисунок К.1 – Дифрактограммы четырех образцов донных отложений озера Байкал

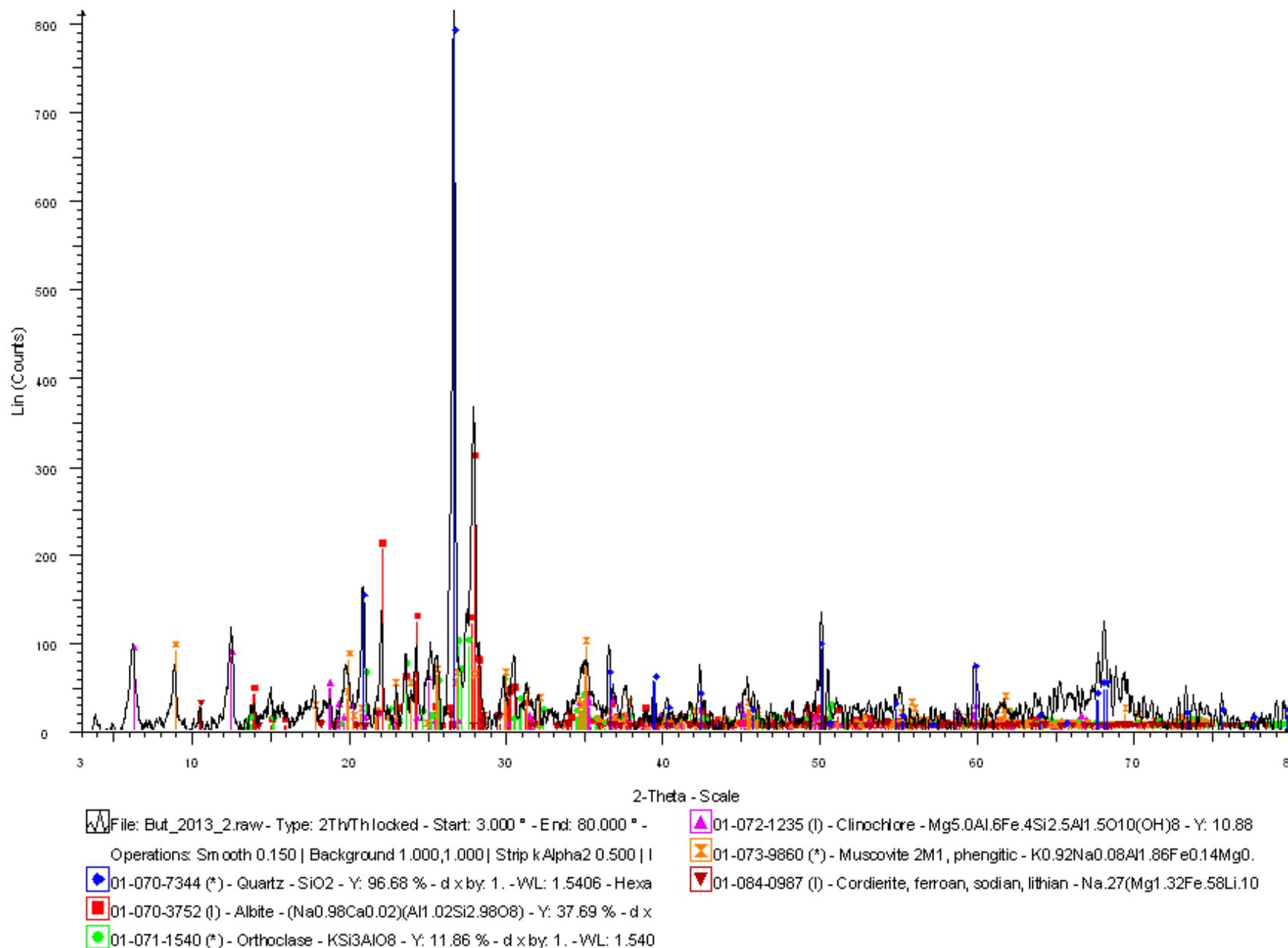


Рисунок К.2 – Дифрактограмма образца донных отложений озера Баунт But_2013_2