



PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS OF RESEARCHING ROCKS AND MINERALS IN THE ANALYTICAL CENTRE OF THE INSTITUTE OF THE EARTH'S CRUST, SB RAS

A. G. Revenko

Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia

Abstract: The article presents the information on organizing the studies of chemical and mineral compositions of rocks at the Analytical Centre of the Institute of the Earth's Crust, SB. It describes its main scientific fields and capabilities of laboratory equipment available in the Centre to study rock samples. The past major scientific achievements are given in brief. Scientific results from 2009 to 2013 are presented in a more detail, and a corresponding list of publications is included.

Key words: atomic absorption, atomic emission, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, spectrophotometric and thermal methods of analysis, inductively coupled plasma-mass spectrometry.

Citation: Revenko A.G. 2014. Physical and chemical methods of researching rocks and minerals in the Analytical Centre of the Institute of the Earth's Crust, SB RAS. *Geodynamics & Tectonophysics* 5 (1), 101–114. doi: 10.5800/GT-2014-5-1-0119.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ В АНАЛИТИЧЕСКОМ ЦЕНТРЕ ИЗК СО РАН

А. Г. Ревенко

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия

Аннотация: Представлена информация об организации исследований химического и минерального состава горных пород в ИЗК СО РАН. Охарактеризованы научные направления, развиваемые в Аналитическом центре. Рассмотрены возможности аппаратуры, используемой в настоящее время для изучения геологических образцов. Кратко изложены основные научные достижения прошлых лет и более подробно – научные достижения за период с 2009 по 2013 г., перспективы развития лаборатории. Приведен список основных публикаций сотрудников АЦ.

Ключевые слова: атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, рентгеноструктурный, рентгенофлуоресцентный, спектрофотометрический и термический методы анализа.

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение вещественного состава геологических образцов – горных пород, руд и минералов, природных вод – требует привлечения комплекса химических и физических методов. Для решения этой задачи в Институте земной коры СО РАН в 50-е годы прошлого века были созданы группы аналитической химии (рук. В.С. Лебедева) и физических методов анализа (атомно-эмиссионный спектральный анализ и рентгенография, рук. А.И. Черненко [Скляр, Дорофеева, 2009]), первоначально при отделе петрографии (рук. И.В. Белов [Скляр, Дорофеева, 2009]). В 1962 г. создан отдел аналитических лабораторий (лаборатория физических методов исследования, зав. А.И. Черненко, и химико-аналитическая лаборатория, зав. Г.Н. Кащеев [Скляр, Дорофеева, 2009]). В 1972 г. организована лаборатория изотопии и геохронологии (зав. С.Б. Брандт [Скляр, Дорофеева, 2009]), вошедшая в 1974 г. в состав объединенной лаборатории физических методов исследования, изотопии и геохронологии (зав. до 1988 г. С.Б. Брандт, с 1988 г. – А.Г. Ревенко). Лаборатория химических методов исследования (зав. с 1971 г. по 1995 г. Ю.И. Сизых [Скляр, Дорофеева, 2009]) в 1995 г. вошла в состав лаборатории физических и химических методов исследования горных пород и минералов (зав. А.Г. Ревенко). В 1996 г. из последней выделена в качестве самостоятельного структурного подразделения лаборатория изотопии и геохронологии (зав. С.В. Расказов [Скляр, Дорофеева, 2009]).

В 1998 г. на базе аналитических подразделений института создан единый Аналитический центр (зав. А.Г. Ревенко). Опыт применения некоторых физических и химических методов для исследования горных пород и минералов, а также полученные результаты исследований представлены в обзорных работах и монографиях [Васильев, 1969; Васильев, Нахмансон, 1986; Ревенко, 1994, 1996; Ревенко и др., 1996]. В настоящей работе рассмотрено современное состояние Аналитического центра и важнейшие результаты, полученные с 2009 г. по настоящее время.

2. ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ, РАЗВИВАЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОМ ЦЕНТРЕ

Научное направление: разработка комплексных аналитических методов для решения фундаментальных геологических и экологических задач и обеспечение геологических исследований аналитическими данными.

Основные задачи АЦ – определение элементного и минерального состава горных пород, руд, осадков и других природных и техногенных материалов. Для этих целей применяются методики количественного анализа, разработанные в АЦ, методики НСАМ, а также методики, опубликованные в научной литературе.

Контроль правильности применяемых методик обеспечивается использованием стандартных образцов химического состава (СО). АЦ располагает большой коллекцией СО геологических материалов (более 150 наименований).

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ПРЕДСТАВЛЕННЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОМ ЦЕНТРЕ

- Рентгеноструктурный метод анализа (РСА)
- Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)
- Атомно-абсорбционный метод анализа (ААА)
- Спектрофотометрический метод анализа
- Атомно-эмиссионный анализ (АЭА)
- Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП)
- Термический анализ
- Гравиметрический, титриметрический и потенциометрический методы.

В настоящее время (начало 2014 г.) в Аналитическом центре работают 26 человек, в том числе 2 доктора и 4 кандидата наук (фото).

3.1. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В начальный период эти работы имели чисто аналитические цели, а именно идентификацию минералов по порошковым дифракционным дебаеграммам путем сопоставления полученных рентгенографических данных со справочными. Однако уже в ту пору были публикации о рентгеновских исследованиях минералов и велась целенаправленная работа по применению методов рентгеновской дифракции (Е.К. Васильев).

Начало систематическим рентгеноструктурным исследованиям было положено алмазной тематикой, интенсивно разрабатываемой в институте. В этой связи в 1954 г. начаты рентгенографические исследования и массовые анализы спутников алмазов: гранатов, оливинов, пикроильменитов и др. Для выполнения массовых анализов гранатов разработана экспрессная методика определения параметров элементарной ячейки гранатов, обеспечивающая достаточную точность. С этой целью была сконструирована специальная приставка – держатель образцов, которая устанавливалась в стандартную рентгеновскую камеру. Были построены графики для определения параметров ячейки и усовершенствованы диаграммы, позволяющие оценивать изоморфный состав гранатов по совокупности показателей преломления, удельного веса и параметров элементарной ячейки анализируемого образца. Благодаря этим методическим разработкам из общей массы проанализированных образцов выделялись те, в которых преобладающим минералом был пироп.

На базе накопленных и систематизированных результатов анализов гранатов и их статистической обработки Е.К. Васильевым была подготовлена и в



Коллектив Аналитического центра.

Слева направо, верхний ряд: к.г.-м.н. Н.Н. Ухова, М.М. Самойленко, Т.С. Андреева, А.В. Наумова, В.В. Щербань, С.Н. Роголева, Г.И. Юсупова. Средний ряд: Т.В. Попова, к.г.-м.н. Т.Ю. Черкашина, Е.Г. Колтунова, М.Н. Рубцова, Л.В. Воротынова, Н.Н. Володина. Нижний ряд: С.В. Пантеева, Т.А. Ташлыкова, к.г.-м.н. С.И. Штельмах, Н.В. Нартова, Г.В. Бондарева, д.т.н. А.Г. Ревенко – зав. Аналитическим центром, Н.Ю. Царева.

The staff of the Analytical Centre (left to right).

1st row – S.V. Panteeva, T.A. Tashlykova, S.I. Shtel'makh, N.V. Nartova, G.V. Bondareva, A.G. Revenko (Head of the Analytical Centre), N.Yu. Tsareva; 2nd row – T.V. Popova, T.Yu. Cherkashina, E.G. Koltunova, M.N. Rubtsova, L.V. Vorotynova, N.N. Volodina; 3rd row – N.N. Ukhova, M.M. Samoilenko, T.S. Andreeva, A.V. Naumova, V.V. Shcherban', S.N. Rogoleva, G.I. Yusupova.

1966 г. защищена кандидатская диссертация: «Применение корреляционного анализа при изучении изоморфизма в оливинах и гранатах» (позже изданная в виде монографии [Васильев, 1969]).

Рентгенографическое изучение изоморфных смесей получило дальнейшее развитие в работах рентгенографической группы, которая сформировалась во второй половине 1960 г. с приходом З.Ф. Ущাপовской. Основная задача группы – проведение массовых анализов природных минеральных смесей, качественного рентгенофазового анализа и идентификации минералов по порошковым дифракционным данным. Освоенные и усовершенствованные методики позволили определять степень упорядоченности атомов в полевых шпатах и ее связь с генезисом образцов, параметры

ячейки карбонатов, диагностировать разновидности некоторых минералов в пределах группы.

Важнейшее направление – рентгенографическое изучение новых минералов, которые открывают геологи института. Их порошковые дифракционные диаграммы и параметры элементарной ячейки, отражающие уникальность кристаллической структуры, являются фундаментальными данными и выступают в качестве характеристики справочного стандарта. В этой работе ведущая роль принадлежит З.Ф. Ущাপовской. С ее участием открыто около двух десятков новых минералов. В 2009–2013 гг. это оксиванит V_3O_5 и его изоморфный ряд оксиванит-бердесинскит V_2TiO_5 [Резницкий и др., 2009], купрокалининит $CuCr_2S_4$ – новая сульфошпинель из метаморфических пород Слюдян-

ского комплекса [Резницкий и др., 2010]. Большой объем работ выполняется по диагностике новых образований, получаемых при проведении экспериментальных исследований в лаборатории петрологии, геохимии и рудогенеза.

Успешное рентгенографическое изучение вещественного состава природных и синтетических смесей невозможно без базы данных справочных стандартов – порошковых дифракционных спектров чистых кристаллических фаз. Работа по ее созданию велась с момента образования рентгенографической группы, в ней участвовали практически все ее сотрудники. Так, при изучении редкометалльных пегматитов Восточного Саяна было изучено более 30 фосфатов. Для их идентификации в 1974 г. сформирован «Рентгеновский определитель фосфатов» [Васильев и др., 1974]. Ведущая роль в этой работе принадлежала Г.М. Кашаевой, которая впервые в СССР установила новые фосфаты: лаузит, штрунцит и митридатит. Создание «Рентгенографического определителя оловосодержащих минералов» [Васильев, Васильева, 1977] обусловлено работами геологов института по оловянной тематике. Эти определители были первыми ласточками, затем такая работа стала проводиться систематически. Начиная с 1956 г. сотрудники группы собирали, обрабатывали и систематизировали порошковые дифракционные данные минералов, которые извлекались из текущей литературы, а также аналогичные данные, полученные в лаборатории. Эти материалы с 1982 г. ежегодно сводились в обзоры-отчеты «Рентгенографический определитель минералов». Было подготовлено 22 таких обзора, в т.ч. [Васильев, Васильева, 1980; Васильев, Евсюнин, 1997]. В определителях обеспечена полнота и унификация приводимых сведений. Е.К. Васильев обеспечивал подготовку и представление порошковых дифракционных данных, главным образом новых минералов, в Международную картотеку порошковых данных чистых кристаллических фаз (PDF). По неполным данным в Международную (Американскую) картотеку было включено более сотни подготовленных им наименований порошковых дифракционных стандартов. С 1987 г. Международный центр дифракционных данных подтверждал включение стандартов в картотеку сертификатами.

Следует выделить работы по рентгенографии глинистых минералов и их смесей. Эта работа первоначально проводилась в рамках лаборатории литологии и осадочных месторождений Г.М. Кашаевой, которая внесла значительный вклад в методические и прикладные исследования этой специфической группы силикатов. Длительное время рентгенографическим изучением глинистых минералов грунтов занималась также Т.А. Сутурина. В настоящее время рентгенографические исследования глинистых минералов продолжают Т.С. Филева, М.Н. Рубцова и Д.С. Суворова, используя новые методики [Акулов и др., 1996; Кашик и др., 2001; Рященко и др., 2002; Рубцова, Акулова, 2013а;

Рубцова, 2013б; Suvorova, Rubtsova, 2013].

В разное время сотрудники группы занимались монокристалльными структурными исследованиями. Эти исследования получили новый импульс и привлекли внимание специалистов с приходом в группу в 1993 г. В.Г. Евсюнина. Ему совместно с А.А. Кашаевым, А.Н. Сапожниковым и др. удалось определить кристаллические структуры трех минералов – одинцовита, триклинного и ромбического лазурита, являющихся новыми структурными типами неорганических соединений, и уточнить параметры пяти кристаллических структур новых и малоизученных минералов: хромфиллита, Тиделиита, К-баритолампрофиллита, калиевого батисита и гаюина [Расцветова и др., 1995а, 1995б, 1997; Евсюнин и др., 1996, 1997; Конев и др., 1996]. Анализ кристаллических структур вышеперечисленных минералов позволил сделать следующие выводы:

- в структуре одинцовита обнаружена уникальная упаковка одиночных шестичленных $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ колец симметрии в двух взаимно перпендикулярных направлениях; кольца вместе с Ве-тетраэдрами и Тi-октаэдрами образуют трехмерный каркас с каналами, по осям которых располагаются катионы К, между каналами – катионы Na и Ca;

- в структуре триклинного лазурита обнаружена модуляция атомов Al и Si, так что эти атомы смещаются из содалитовых положений, образуя вдоль оси Z две поперечные и одну продольную волны модуляции. Смещение по оси X хорошо описывается синусоидальной функцией. Триклинная симметрия обусловлена разворотом тетраэдров, упорядочением Al и Si, катионным и анионным упорядочением, систематическим искажением длин связей;

- в хромфиллите, изоструктурном мусковиту, вхождение в октаэдрическую позицию Сг вызывает увеличение размера заполненного октаэдра и уменьшение размера пустого октаэдра. Тетраэдрическая сетка образована двумя типами близких друг к другу по форме и размерам тетраэдров, вытянутых вдоль нормали к плоскости спайности;

- размер межпакетного катиона в лампрофиллитах оказывает влияние только на межслоевое расстояние, оставляя практически неизменными характеристики трехслойного пакета;

- в ряду делиит $\text{K}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ – даванит $\text{K}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$ среднее расстояние катион-анион в октаэдре и параметр ячейки *b* прямо пропорционально зависят от содержания титана в этой октаэдрической позиции.

По материалам проведенных исследований В.Г. Евсюниным в 1997 г. защищена кандидатская диссертация на тему: «Кристаллические структуры новых и малоизученных силикатов со слюдо-, пиросмалито- и армстронгитоподобными мотивами».

Подводя итог ретроспективному обзору деятельности рентгенографической группы, отметим следующие результаты.

1. Создана база данных порошковых дифракцион-

ных стандартов «Минералы», включающая три монографии-справочника и 22 машинописных обзора «Рентгенографический определитель минералов» для идентификации минералов и поиска/выбора вероятных кристаллических фаз при ручном и автоматизированном рентгенофазовом анализе.

2. Осуществлена расшифровка и уточнение кристаллических структур ряда минералов, в том числе и открытых геологами института новых минеральных видов. В ходе работ с участием сотрудников лаборатории выявлены новые минералы: тажеранит, азопроит, калининит, наталиит, земкорит, флоренсовит, хлормалюминит, олекминскит, ольхонскит, магнизиокулсонит, одинцовит, хромфиллит, «Бирайт-Се», ванадиодравит, батисивит, оксиванит, купрокалининит. Также идентифицирован ряд редчайших, представляющих вторую-третью находку в мире, например, гарронит, фресноит, паральстонит, перлиалит, денисовит и др. Два минерала названы в честь выдающихся ученых Н.А. Флоренсова (флоренсовит) и М.М. Одинцова (одинцовит). Минерал земкорит назван в честь нашего института.

3. Выполняются текущие рентгенофазовые анализы в интересах лабораторий института (проанализировано более 12 000 проб). Результаты исследований опубликованы в различных отечественных и зарубежных изданиях и докладывались на всероссийских и международных конференциях и конгрессах.

Оборудование. Рентгеновский дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия), позволяющий обрабатывать рентгенограммы в программах Eva, Topas, входит в состав ЦКП Иркутского научного центра СО РАН, установлен в ИГХ СО РАН; дифрактометр ДРОН-3 с персональным компьютером (автоматизированы измерения и расшифровка рентгенограмм); рентгеновские аппараты УРС-55а.

3.2. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Применение рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) в институте началось после ввода в эксплуатацию в марте 1989 г. рентгеновского аналитического комплекса: сканирующего рентгеновского спектрометра VRA-30 фирмы Карл Цейсс, Германия. На первом этапе были разработаны методики определения 11 элементов: V, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb и Ba. Основное внимание уделялось выбору способа пробоподготовки, оптимальных условий измерения интенсивностей аналитических линий (изменяли потенциал рентгеновской трубки от 20 до 50 кВ и материал ее анода – Cr, Rh, W; время и кратность измерения интенсивностей линий и фона) и способам оценки и учета взаимных влияний элементов [Ревенко, 1989]. В представленную на анализ первую партию проб (110 образцов) входили ультраосновные (дуниты, горнблендиты и серпентиниты), основные (габбро, диабазы) и кислые (граниты) горные породы, а также песчаники

и хлорититы. Оперативное проведение анализа проб, отобранных геологами в мае 1989 г., позволило учесть полученные результаты и скорректировать программу исследований повторного выезда на полевые работы в августе того же года. Большой вклад в разработку методик РФА на начальном этапе исследований внесли В.М. Новиков, Г.П. Петрова и Е.В. Худогова [Ревенко, 1989, 1994, 1996а, 1996б; Ревенко и др., 1990].

Рентгенофлуоресцентным методом в конце 90-х годов прошлого века определяли содержания следующих элементов: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni (спектрометр СРМ-25); P, S, Cl, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pb, Th, U (спектрометр VRA-30). При выборе способа анализа для отдельных элементов в конкретных типах горных пород использовали возможности теоретического моделирования взаимных влияний элементов на ЭВМ. Для оценки взаимных влияний элементов и выбора стандартных образцов (СО), для калибровки теоретически оценивали интенсивности рентгеновской флуоресценции используемых для анализа линий и рассеянного излучения. Расчет выполнялся с помощью программы, опробованной ранее в работах А.Л. Финкельштейна и др. В качестве стандарта использован образец эссекитового габбро СГД-1А. В период до 2000 г. были рассчитаны поправочные коэффициенты для ряда аналитических линий в некоторых магматических, метаморфических и осадочных горных породах [Ревенко, 1994]. В дальнейшем такие оценки потребовались при разработке методики рентгенофлуоресцентного определения содержания ряда элементов в фосфоритах и вмещающих породах, так как исследуемым образцам свойственны очень широкие диапазоны изменения содержаний (в %): SiO₂ 1.3–89.0, CaO 1.9–45.1, P₂O₅ 0.1–31.9, MgO 1.2–21.2, Al₂O₃ 0.1–10.5, Fe₂O₃ 0.1–5.9. Для большинства аналитических линий отмечено существенное влияние химического состава проб, значения I^{отн} для AlK_α лежат в пределах между I^{отн} для MgK_α и SiK_α; I^{отн} для L_{β1}-линий Ba и Ce, а также L_α для La и Nd близки к I^{отн} для VK_α, I^{отн} для K_α-линий Rb, Y, Zr, Nb и PbL_{β1} близки к I^{отн} ZnK_α и SrK_α [Худогова и др., 2001; Cherkashina et al., 2009]. Аналогичные оценки выполнены для растительных материалов и угля, редкоземельных руд, новых стандартных образцов горных пород, почв и отложений, флюоритов, обсидианов и материалов культурного наследия из стекла и керамики [Revenko, 2002, 2010; Ревенко, 2009, 2013; Zuzaan et al., 2013].

По материалам проведенных исследований А.Г. Ревенко в 1994 г. опубликована монография [Ревенко, 1994], а в 1995 г. защищена докторская диссертация на тему: «Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов».

За период с 2009 г. по настоящее время выполнены следующие разработки:

– Для рентгеновского спектрометра S8 TIGER фирмы Bruker разработаны методики количественного

рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний 20 элементов в горных породах разнообразного состава. В качестве излучателей применяли прессованные таблетки с подложкой из борной кислоты и таблетки, для которых анализируемый материал перед прессованием смешивали со связующим веществом (ваксой) в соотношении 5:1. При определении содержаний ряда элементов вносились поправки на наложение излучения линий, имеющих длины волн, близкие к длинам волн определяемых элементов. В методиках реализован способ стандарта фона в сочетании с уравнением линейной множественной регрессии (использовали интенсивности K_{α} -линий породообразующих элементов Si, Fe и Ca). Сделана оценка метрологических характеристик разработанных методик. Пределы обнаружения для выбранных условий анализа составили (ppm): для Co, Ga, Ni, Cu – 0.6–1.0; для S, Cl, K, Sc, Ti, V, Cr, Zn, Sn, Nd – 1.4–5.0; для P, Mn, Ba, La, Ce – 5.5–8.0.

– Разработана методика количественного рентгенофлуоресцентного определения Sr, Rb, U, Th и Pb в горных породах карбонатного состава. Измерения выполнены с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией S8 TIGER (Bruker Nano GmbH, Германия). Излучатели прессовали из порошковой пробы массой 5 г с использованием связующего вещества (воск) в соотношении 5:1. Время измерения интенсивностей излучения аналитических линий и фона для Sr и Rb составило (с) 60 и 30, для U – 350 и 300, для Th – 200 и 100, для Pb – 100 и 50, соответственно. В качестве аналитических использовались K_{α} -линии Sr и Rb и L_{α} -линии U, Th и Pb. Значения пределов обнаружения элементов C_{\min} оценены с помощью 3σ -критерия. Величину $\sigma_{\text{хол}}$, характеризующую разброс результатов определения интенсивности фона от холостой пробы, рассчитывали по результатам повторных измерений 10 излучателей, полученных путем прессования диоксида кремния на подложке из борной кислоты. Пределы обнаружения составили (ppm): для Rb и Sr – 3, Pb – 0.8, Th – 1.5 и U – 2. Коэффициенты вариации, характеризующие внутрилабораторную прецизионность, составили (в %) 2.5, 11, 11.2, 3.4 и 6.3 для Rb, Sr, U, Pb и Th, соответственно.

– Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний тантала для горных пород различного типа. Измерения выполнены с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией S8 TIGER. Излучатели прессовали из порошковой пробы массой 1-2 г с использованием полуавтоматического гидравлического пресса HERZOG НТР-40. Выбраны оптимальные условия для возбуждения и регистрации характеристического излучения Ta и фоновых позиций: потенциал – 50 кВ, сила тока – 55 мА, Al-фильтр на пути первичного излучения толщиной 500 мкм, кристалл-анализатор LiF (220), коллиматор с угловой расходимостью – 0.17°, время измерения аналитической линии и фона 200 и

100 с, соответственно. Пределы обнаружения Ta, рассчитанные с использованием интенсивностей рассмотренных линий TaL_{α} и TaL_{β} , составили 3.1 и 2.6 ppm, соответственно. В качестве аналитической линии использована $TaL_{\beta 1}$ -линия. Для точного определения содержания Ta учтен вклад постороннего излучения в экспериментальную интенсивность аналитической линии. Проведенные метрологические исследования для разработанной методики показали, что систематическая составляющая погрешности оказалась незначимой, а точность определения содержаний Ta соответствует требованиям, предъявляемым к методикам III категории точности. Выполнено количественное определение концентрации Ta в гранитных пегматитовых образцах [Суворова и др., 2014].

– Разработана методика определения Rb, Sr, Cs, Ba и Pb в полевых шпатах из малых навесок массой 50 мг методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). Предварительно 0.05 г порошка горной породы смешивали с 2.5 мл 1 % водного раствора Triton X-100, добавляли стандартный раствор Se и готовили суспензии с последующим нанесением их на кварцевый отражатель и высушиванием. Рассчитанные значения пределов обнаружения определяемых элементов для спектрометра S2 PICOFOX составили 1–15 мг/кг [Черкашина и др., 2012; Cherkashina et al., 2013].

– Разработана методика РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО) для определения содержаний элементов в суспензиях из порошковых геологических образцов. Процедура приготовления излучателей в форме суспензии проста и не требует использования реактивов, которые могут вносить дополнительные погрешности в подготовку проб. В качестве подложки выбраны кварцевые отражатели. Проведены исследования по выбору оптимальных условий приготовления и измерения излучателей. Для выбранных условий значения пределов обнаружения в суспензиях CO горных пород для спектрометра S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH) составили 1–6 ppm, что сопоставимо с C_{\min} , полученными для спектрометра с волновой дисперсией S4 Pioneer. Выполнен эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа для оценки отдельных составляющих погрешности методики анализа. Погрешность приготовления излучателей ($V_{\text{пл}}$) оказалась незначимой на фоне погрешностей измерения и обработки спектров. Коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения интенсивностей аналитических линий, составляет 2–12 % для Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Ce, Pb, Th, U [Пантеева и др., 2011].

– Разработана методика определения S, Cl, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Ba и Pb в пресных водах на рентгеновском спектрометре с ПВО S2 PICOFOX. Для приготовления излучателя в пробу объемом 1 мл вводили 20 мкл стандартного раствора Ga (Merck) с концентрацией 10 мг/л, перемешивали, а

затем аликвоту 10 мкл наносили на кварцевую подложку-отражатель диаметром 30 мм, после высушивания которой выполняли измерение спектра (1000 с). Для улучшения однородности распределения материала пробы поверхность отражателя покрывали гидрофобной жидкостью – раствором силикона в изопропанол (Serva), что снижало погрешность приготовления излучателей для элементов с $Z \leq 20$ в 2–5 раз. Пределы обнаружения для Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, и Pb – 0.5–2.0 мкг/л; для S, Cl, K, Ca и V – 2–4 мкг/л; Ba – 5–10 мкг/л. Коэффициент вариации, характеризующий внутрилабораторную прецизионность, в зависимости от содержания аналита, составляет для S, Cl, Zn, As, Se, Br – 3–10 %; K, Ca, Sr – 2–5 %; V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rb, Ba, Pb – 6–25 %. Для контроля правильности результатов анализа использовали многоэлементный стандартный раствор поверхностных вод. Для ряда проб результаты РФА сопоставлены с данными, полученными методами «мокрой» химии и ИСП-МС [Пашкова, Ревенко, 2013а; Pashkova et al., 2013].

– Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения Cl, K, Ca, Br и Sr в рассолах (минерализация 200–350 г/л) на спектрометре РФА ПВО S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH). Показано, что при РФА ПВО высокоминерализованных проб излучатель не соответствует критерию «тонкого» слоя, поэтому перед проведением анализа пробы разбавляли в 100 раз 1%-ным раствором поверхностно-активного вещества Triton X-100, что снизило влияние поверхностной плотности излучателя на результаты РФА ПВО, а также позволило избежать неравномерного распределения аналитов и внутреннего стандарта из-за кристаллизации солей. Для приготовления излучателей от разбавленной пробы отбирается аликвота 1 мл, добавляется 10 мкл раствора Ga (1 г/л). После перемешивания 10 мкл полученного раствора наносится на кварцевый отражатель, поверхность которого покрыта раствором силикона в изопропанол, и высушивается. Для выбранных условий пробоподготовки рассчитанный по схеме однофакторного дисперсионного анализа коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения аналитического сигнала, составил 1–2 %; коэффициент вариации, характеризующий погрешность приготовления излучателей, – 3–5 %. Для контроля правильности результатов РФА ПВО использовали результаты химического анализа с титриметрическим и спектрофотометрическим окончанием. Расхождения между результатами определения Cl, K, Ca, Br и Sr методиками РФА ПВО и химического анализа составили менее 10 % [Пашкова, Ревенко, 2013б; Pashkova et al., 2013].

В отчетный период сотрудниками АЦ подготовлены и защищены кандидатские диссертации: С.И. Штельмах (2010 г.) на тему «Распределение микроэлементов в дисперсных грунтах ключевых участков юга Восточной Сибири (инженерно-геологические и

геоэкологические аспекты)», Т.Ю. Черкашиной (2010 г.) на тему «Геохимия фосфоритов юга Сибири и севера Монголии» и Г.В. Пашковой (2011 г.) на тему «Изучение источников погрешностей и разработка неdestructивных методик рентгенофлуоресцентного анализа молочных продуктов».

В период с 2009 г. по настоящее время опубликован ряд обзорных работ, в которых рассмотрены особенности применения РФА для исследования различных материалов [Игнатова и др., 2011; Пашкова, 2010; Пашкова и др., 2011; Ревенко, 2010, 2011а, 2011б, 2012, 2013а, 2013б; Смагунова и др., 2014; Шишелова и др., 2009; Revenko, 2012; Smagunova, Pashkova, 2013]. Публикация [Ревенко, Евсюнин, 2013] посвящена юбилею Е.К. Васильева.

Оборудование. Рентгеновский спектрометр с волновой дисперсией S8 TIGER (Bruker, Германия), входит в состав ЦКП Иркутского научного центра СО РАН, установлен в ИЗК СО РАН; рентгеновский спектрометр с волновой дисперсией S4 PIONEER (Bruker, Германия), входит в состав ЦКП Иркутского научного центра СО РАН, установлен в ИГХ СО РАН; рентгеновский спектрометр с ПВО настольного типа S2 PICOFOX (Bruker, Германия), входит в состав ЦКП Иркутского научного центра СО РАН, установлен в ИЗК СО РАН; полуавтоматический гидравлический пресс HERZOG НТР-40 (Германия).

3.3. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ

Основная задача группы атомно-эмиссионного анализа – проведение массовых качественных и количественных анализов образцов различных горных пород и минералов. Помимо этого, активно разрабатывались новые методики для геологов института. Так, в связи с алмазной тематикой института в 1957–1958 гг. разработана методика диагностики пиропов и пикроильменитов по количественному содержанию Mg и Sr (А.И. Черненко, Т.И. Елизарьева). В это же время разработаны методики определения Rb и Cs в различных породах и минералах (Т.И. Елизарьева), элементов группы Fe (А.И. Кузнецова) и Pb, Sn, Zn (Э.Я. Огнева) и др.

При исследовании в институте закономерностей формирования месторождений Au остро встал вопрос об определении малых содержаний Au ($10^{-7} \div 10^{-8}$ %) в образцах горных пород. Разработка спектрохимической методики количественного определения содержания Au в осадочно-метаморфических породах велась сотрудниками трех лабораторий: лаборатории рудных формаций и металлогении, физических методов исследования горных пород и минералов, а также аналитической химии минералов и горных пород (В.А. Буряк, А.И. Черненко, Ю.И. Сизых, Л.Д. Русина, Р.М. Клячина, Т.П. Волынец, Т.И. Елизарьева). Полученные данные использовались в изучении закономерностей формирования золотоносных месторождений и геохимии Au. На базе полученных результатов анализов ос-

Число элементоопределений, выполненных различными методами в Аналитическом центре ИЭК СО РАН

Statistics of determinations of elements by various methods in the Institute of the Earth's Crust, SB RAS

Период	ХА	ЭСА	РФА	ICP-MS	Всего
1991–1995 гг., среднее за год, в %	8970 37.7	3627 14.9	11534 47.4	–	24331 100
1996–2000 гг., среднее за год, в %	12633 47.9	6727 25.5	7011 26.6	–	26371 100
2001	10868	8744	6310	5454	31376
2002	12656	8360	6150	10014	37180
2003	22580	8948	5347	7125	44000
2004	19019	12690	11399	11600	54708
2005	16107	7723	20640	10400	54870
Среднее за год, в %	16246 36.6	9293 20.9	9969 22.4	8919 20.1	44427 100
2006 в %	14142 27.7	5946 11.6	22634 44.3	8350 16.4	51070 100
2007 в %	18371 31.7	2914 5.0	23770 41.0	12860 22.2	57915 100
2008 в %	20538 29.7	4000 5.8	29026 42.0	15594 22.5	69158 100
2009 в %	18162 31.6	5746 10.0	27478 47.9	6010 10.5	57396 100
2010 2010, в %	20330 30.9	5102 7.6	35080 53.4	5320 8.1	65832 100
Среднее за год, в %	18309 30.4	4742 7.9	27598 45.7	9627 16.0	60274 100
2011 в %	21974 35.2	5339 8.5	22862 36.6	12318 19.7	62493 100
2012 в %	23576 43.8	4748 8.8	10782 20.0	14696 27.3	53802 100
2013 в %	22196 42.65	6744 13.0	15950 30.7	7120 13.65	52010 100

новых и ультраосновных пород [Грудинин и др., 1974; Грудинин и др., 1977] Т.И. Елизарьевой в 1978 г. защищена кандидатская диссертация на тему «Закономерности распределения элементов группы железа (Ni, Co, Cr, V, Ti) в базитах и гипербазитах Байкальской горной области».

Новые задачи возникли в связи с анализом пиритов, кальциевых минералов и карбонатных пород, а также в связи с необходимостью определения кларковых содержаний Au, Pt и Pd. В этот период в лаборатории разработаны следующие методики [Брандт и др., 1981; Фефелов и др., 1989; Шаров и др., 1991, 1995]: химико-спектральное определение малых содержаний Au, Pt и Pd (Т.И. Елизарьева, Ю.И. Сизых, Р.М. Клячина, Л.Г. Ефремова); определение элементов группы железа и Pb в пиритах, определение Pb в апатитах и элементов группы Fe, Cu и Zr в гранатах и биотитах для изучения минерального состава монофракций (В.А. Русакова); определение Cu и элементов группы

Fe в карбонатах и фосфоритах (В.В. Щербань).

Помимо выполнения текущих анализов группа постоянно участвовала в аттестации СО горных пород, почв, илов.

В 2012–2013 гг. в группе ЭСА проведена модернизация спектрографа ДФС-13 – установлен многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров МАЭС, заменивший фотокассету и выполняющий преобразование оптического изображения спектра в электрические сигналы с последующим преобразованием в цифровые коды и вводом в компьютер.

Преимущества анализатора МАЭС: более широкий диапазон спектральной чувствительности; более широкий динамический диапазон; получение результатов анализа в реальном времени; развитый программный сервис, позволяющий исключить ошибки, возникающие при ручной обработке результатов измерения, облегчить труд аналитиков и повысить производительность анализов примерно на 20 %.

Группа АЭА в настоящее время выполняет количественное определение Be, Pb, Sn, Zn, Ba, Sr, Co, Ni, Sc, V, Cr, Cu и Mo в горных породах и минералах с использованием методик НСАМ. Элементы разделены на три группы для совместного определения по наличию удобных аналитических линий и особенностям их атомизации в дуговом источнике: 1) Ba, Sr, Co, Ni, Sc, V, Cr, Mo, Cu; 2) Pb, Sn, Zn и 3) Be. На анализ принимаются истертые до -200 меш ($0,074$ мм) пробы. При определении элементов одной группы навеска должна быть не менее 150 мг, а для определения всех 13 элементов – не менее 450 мг. Диапазон определяемых концентраций (ppm): Ba, Sr – $50-3000$, Co, Sc – $2-500$, Ni, Cu – $1-4000$, V – $2-1000$, Cr – $6-4000$, Mo – $1-500$, Be – $0,3-200$, Pb, Sn – $1-1000$, Zn – $10-1000$. Допустимые среднеквадратичные относительные отклонения S_{\max} не более 30% .

Оборудование. Дифракционные спектрографы ДФС-8 и модернизированный ДФС-13 (установлены многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров МАЭС (ВМК – Оптоэлектроника, г. Новосибирск) и универсальный генератор «Везувий-3»).

3.4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Систематическое выполнение анализов началось в 1954 г. Анализы выполняли аналитики В.С. Лебедева, Т.А. Лахно, А.Г. Таскина. В разное время в химгруппе работали такие первоклассные аналитики, как Л.В. Комарова, Л.Д. Русина, Р.М. Клячина, К.Ф. Дмитриева, Г.В. Бондарева, В.М. Новиков, Ю.И. Сизых, А.И. Курбатова. В настоящее время их эстафету приняли М.М. Самойленко, Н.Н. Ухова, Н.Ю. Царева, Т.В. Попова, Е.Г. Колтунова. Более 30 лет поддерживают жизнедеятельность химгруппы лаборанты Г.И. Юсупова и С.Н. Роголева. В практической деятельности группы кроме текущих анализов всегда уделялось большое внимание освоению и внедрению современных методов анализа, направленных на решение следующих проблем: повышение точности и экспрессности анализа [Юферова и др., 1997]; анализ новых объектов [Конов и др., 1969, 1970; Егоров и др., 1988; Летников и др., 1996; Скляр и др., 2007]; расширение круга определяемых элементов; освоение современных методов анализа [Ухова и др., 2010].

В общей сложности аналитиками химгруппы разработано и освоено более 50 аналитических методик. С приходом В.М. Новикова (1975 г.) в группе интенсивно внедрялись методы эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрофотометрии пламени. Освоены и успешно применяются методики атомно-абсорбционного определения Ca, Mg, Mn, Sr, Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Au. На базе спектрометра ДФС-12 собрана высокочувствительная установка для определения щелочных элементов. По чувствительности определения Li, Rb и Cs она превосходила многие заводские приборы.

Удачное сочетание обычных спектрофотометрических методов с методами атомной абсорбции позволило усовершенствовать схему полного химического анализа горных пород и минералов [Сизых, 1985]. В отработке схемы принимали участие В.М. Новиков, Г.В. Бондарева, Г.А. Кравченко, А.И. Курбатова, О.В. Агалакова. Эта схема оказалась экспрессной и требовала существенно меньшую навеску, а главное, обладала большей точностью определения содержаний ряда элементов. Метрологическая оценка разработанной схемы показала, что при соблюдении рекомендованных условий анализа сумма определяемых компонентов находится в пределах $(100 \pm 0.5)\%$, что соответствует уровню высокоточного арбитражного анализа.

Важное место в деятельности химгруппы занимают работы, связанные с определением благородных металлов. Ю.И. Сизых и А.И. Черненко с соавторами разработали (1971 г.) спектрохимический метод определения кларковых содержаний Au в горных породах. Данным методом аналитики Р.М. Клячина, Л.Д. Русина, Т.И. Елизарьева и Т.П. Волынец выполнили несколько тысяч определений Au, которые легли в основу аналитических данных, использованных в докторской диссертации В.А. Буряка, лауреата Ленинской премии за открытие золоторудного месторождения «Сухой Лог». В дальнейшем методика определения Au была усовершенствована. В 1977 г. вместо концентрирования Au соосаждением на теллуре применили более простой экстракционный способ концентрирования органическим сульфидом. Необходимость определения кроме Au других благородных металлов привела к разработке новой комбинированной методики, основанной на сорбционном концентрировании Au, Pt и Pd кремнийорганическим сорбентом ПСТМ-3.

В настоящее время химгруппа состоит из 8 человек, обеспечена необходимым оборудованием и способна решать сложные аналитические задачи. Основной специализацией группы с самого ее основания является силикатный анализ – определение содержаний SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , H_2O^- , CO_2 , ППП (потери при прокаливании). Кроме этого определяются содержания F, S, Sr, Li, Rb в горных породах, минералах, рудах, почвах. Применяемая в настоящее время схема силикатного анализа является сочетанием классических и физико-химических методов определения порообразующих оксидов с применением атомно-абсорбционного и спектрофотометрического анализа. Результаты исследования некоторых типов горных пород представлены в работах [Кузнецова и др., 2004; Кузнецова, Сизых, 2004; Сизых Вал.И. и др., 2004а, 2004б; Шаров, Сизых 2007а, 2007б; Рященко и др., 2011а, 2011б; Гладкочуб и др., 2010; Скляр и др., 2010; Ryashchenko et al., 2011; Солотчина и др., 2013].

С использованием результатов анализов образцов грунта Байкальского региона Н.Н. Уховой в 2007 г. защищена кандидатская диссертация на тему «Хими-

ческий состав и физико-химические свойства дисперсных грунтов как критерий их инженерно-геологической оценки (на примере опорных разрезов юга Восточной Сибири)». Совместно с научным руководителем по материалам проведенных исследований ею опубликована монография [Ряценко, Ухова, 2008].

Оборудование. Атомно-абсорбционный спектрофотометр SOLAAR M6 (Thermo Elemental, INTERTECH Corporation, США), применяется для определения $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$, MnO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , Li , Rb и Sr , и спектрофотометрический комплекс Genesys 10S (Thermo Fisher Scientific, США) – определение SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , P_2O_5 .

3.5. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Главными достоинствами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) как метода для геохимического анализа являются его многоэлементность, высокая чувствительность, скорость, широкий диапазон измерения концентраций элементов, возможность определения до 40 элементов из малой навески образца.

С 2001 г. в АЦ внедрена методика количественного определения содержаний Sc, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Ba, PЗЭ, Hf, Ta, W, Pb, Th, U в минералах и горных породах различного состава с помощью метода МС ИСП [Panteeva et al., 2003; Савельева и др., 2003; Пантеева и др., 2008; Пантеева, 2009]. Пределы обнаружения определяемых элементов находятся в диапазоне 0.0001–1 ppm. Для выполнения анализа требуется не менее 100 мг истертой в порошок пробы с размером частиц – 200 меш (0.074 мм).

Выбор способа разложения исследуемых образцов зависит от их предполагаемого химического и минералогического состава. Для горных пород ультраосновного, основного и среднего состава, а также осадочных пород используется методика открытого кислотного разложения. Для подготовки к анализу кислых и трудноскрываемых горных пород и минералов применяется усовершенствованная методика сплавления с металлом лития.

Оборудование. Квадрупольный масс-спектрометр Agilent 7500ce (Agilent Technologies Inc., США), входит в состав ЦКП Иркутского научного центра СО РАН, установлен в Лимнологическом институте СО РАН.

3.6. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термический анализ используется для следующих целей [Ревенко и др., 1996б; Савельева и др., 1992; Базарова и др., 2011]:

- 1) для определения качественного фазового состава минеральных смесей и горных пород;
- 2) для идентификации минералов по термическим

эффектам;

3) для определения потери веса образцов при нагревании до 1000–1200 °С.

Оборудование. Дериватограф Q-1500, Венгрия.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Динамика выполнения анализов образцов горных пород различными методами за период с 1991 г. иллюстрируется данными, приведенными в таблице. Первые результаты для рентгенофлуоресцентного метода анализа получены в 1989 г. (1100 эл./опр.), а уже в 1990 г. выполнено 10 000 эл./опр. Общий спад 1993–1994 гг. обусловлен известными причинами (резкое уменьшение финансирования экспедиционных работ, что привело к существенному снижению количества исследуемых проб; сокращение штата, неполный рабочий день, отсутствие финансирования комплектующих и расходных материалов, разработка и освоение методик исследования не анализируемых ранее в лаборатории типов горных пород). Общее улучшение показателей в 1996–2000 гг. и в последующие годы показывает возможности Аналитического центра адаптироваться и выполнять свои основные задачи в сложных и постоянно изменяющихся условиях «окружающей среды». Тем не менее необходимо обратить внимание на существенное снижение числа элементопределений, выполняемых рентгенофлуоресцентным методом анализа начиная с 1997 г. Основная причина этого спада – износ спектрометров (год выпуска VRA-30 – 1988, СРМ-25 – 1990), что в условиях отсутствия бюджетного финансирования приобретения комплектующих и расходных материалов не позволяло оперативно их ремонтировать.

С 1970 г. и по настоящее время АЦ является участником аттестационных исследований вновь создаваемых в нашей стране стандартных образцов химического состава горных пород и других природных образований. В общей сложности проанализировано более 80 образцов. Предполагается и в дальнейшем принимать активное участие в аттестационных анализах, так как это уникальная возможность объективно оценивать качество своей работы, сопоставляя результаты получаемых аналитиками АЦ аттестационных анализов с паспортными (аттестованными) содержаниями.

Высокий профессиональный уровень специалистов и надежность выполняемых, с использованием разработанных методик, анализов неоднократно подтверждены участием аналитиков в выполнении аттестационных определений химического состава новых СО горных пород, золы каменного угля, донных отложений и почв. С 2001 г. АЦ участвует в программе Международного профессионального тестирования аналитических геохимических лабораторий GeoPT «An International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories» [Пантеева, 2008, 2009].

5. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Акулов Н.И., Кашик С.А., Мазилев В.Н., Филева Т.С. Коры выветривания южного побережья озера Байкал // *Геология и геофизика*. 1996. Т. 37. № 10. С. 82–87.
- Базарова Е.П., Гутарева О.С., Кононов А.М., Уцаповская З.Ф., Нартова Н.В., Осинцев А.В. Минералы пещеры Охотничья (Байкальский регион, Иркутская область) // *Спелеология и карстология*. 2011. № 7. С. 5–14.
- Брандт С.Б., Елизарьева Т.И., Конев А.А. и др. Об изотопном составе Nd и Sr в щелочно-ультраосновных карбонатных комплексах Сибири и МНР // *Доклады АН СССР*. 1981. Т. 260. № 2. С. 466–469.
- Васильев Е.К. Применение корреляционного анализа при изучении изоморфизма в оливинах и гранатах. М.: Наука, 1969. 104 с.
- Васильев Е.К., Васильева Н.П. Рентгенографический определитель оловосодержащих минералов. Новосибирск: Наука, 1977. 77 с.
- Васильев Е.К., Васильева Н.П. Рентгенографический определитель карбонатов. Новосибирск: Наука, 1980. 143 с.
- Васильев Е.К., Евсюнин В.Г. Рентгенографический определитель минералов (по данным 1995–1996 годов). Отчет ИЗК СО РАН. Иркутск, 1997. 112 с.
- Васильев Е.К., Кашаева Г.М., Уцаповская З.Ф. Рентгенографический определитель минералов (класс фосфатов). М.: Наука, 1974. 206 с.
- Васильев Е.К., Нахмансон М.С. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 195 с.
- Васильев Е.К., Сизых Ю.И., Черненко А.И. Исследования горных пород и минералов физическими и химическими методами // *Геология и геофизика Восточной Сибири (Информационный сборник № 2)*. Иркутск, 1971. С. 205–213.
- Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Эрнст Р., Мазукабзов А.М., Писаревский С.А., Ухова Н.Н. Фанерозойский базитовый магматизм южного фланга Сибирского кратона и его геодинамическая интерпретация // *Геология и геофизика*. 2010. Т. 51. С. 1223–1239.
- Грудинин М.И., Елизарьева Т.И., Забоева Н.В. Особенности химизма основных и ультраосновных пород Байкальской горной области // *Геохимия*. 1977. № 4. С. 542–549.
- Грудинин М.И., Прудовский Э.Л., Елизарьева Т.И. Формации основных и ультраосновных пород Байкальской горной области // *Известия АН СССР, серия геологическая*. 1974. № 10. С. 40–48.
- Евсюнин В.Г., Сапожников А.Н., Расцветаева Р.К., Кашаев А.А. Кристаллическая структура высококалиевого гаюина из Ариссия (Италия) // *Кристаллография*. 1996. Т. 41. № 4. С. 659–662.
- Евсюнин В.Г., Сапожников А.Н., Кашаев А.А., Расцветаева Р.К. Кристаллическая структура триклинного лазурита // *Кристаллография*. 1997. Т. 42. № 6. С. 1014–1021.
- Егоров К.Н., Уцаповская З.Ф., Сизых Ю.И. и др. Земкорит – новый карбонат из кимберлитов Якутии // *Доклады АН СССР*. 1988. Т. 301. № 1. С. 188–193.
- Игнатова Ю.А., Еритенко А.Н., Ревенко А.Г., Цветянский А.Л. Рентгенофлуоресцентный анализ твердотельных пленок и покрытий // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 2. С. 126–140.
- Кашик С.А., Ломоносова Т.К., Филева Т.С. Генетические типы глинистых минералов в донных отложениях южной котловины озера Байкал // *Геология и геофизика*. 2001. Т. 42. № 1–2. С. 164–174.
- Конев А.А., Кашаев А.А., Лебедева В.С., Уцаповская З.Ф. Азопроит – новый минерал из группы людвигита // *ЗВМО*. 1970. Т. 99. Вып. 2. С. 225–232.
- Конев А.А., Кашаев А.А., Уцаповская З.Ф., Лебедева В.С. Тажеранит – новый кальций-титан-циркониевый минерал // *Доклады АН СССР*. 1969. Т. 186. № 4. С. 917–920.
- Конев А.А., Расцветаева Р.К., Евсюнин В.Г. и др. Титанистый делиит с Мурунского массива // *ЗВМО*. 1996. № 1. С. 81–88.
- Кузнецова О.В., Коржова Е.Н., Смагунова А.Н., Мухетдинова А.В., Томилова О.А., Сизых Ю.И. Сопоставление результатов атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного определения металлов в атмосферных аэрозолях // *Журнал аналитической химии*. 2004. Т. 59. № 1. С. 46–51.
- Кузнецова Л.Г., Сизых Ю.И. К вопросу о природе скаполита в редкометалльных пегматитах Сангилены // *Доклады АН*. 2004. Т. 395. № 5. С. 655–660.
- Летников Ф.А., Савельева В.Б., Аникина Ю.В., Смагунова М.М. Высокоуглеродистые тектониты – новый тип концентрирования золота и платины // *Доклады АН*. 1996. Т. 347. № 6. С. 795–798.
- Пантеева С.В. Особенности определения содержаний ряда элементов в горных породах различного состава методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа // *Аналитика и контроль*. 2009. Т. 13. № 4. С. 184–192.
- Пантеева С.В., Черкашина Т.Ю., Ревенко А.Г., Финкельштейн А.Л. Оценка возможности применения рентгеновского спектрометра с полным внешним отражением S2 PICOFOX для анализа горных пород // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 3. С. 344–352.

- Пантеева С.В., Черкашина Т.Ю., Худоногова Е.В., Ревенко А.Г. Определение содержаний редкоземельных и ряда рассеянных элементов в монгольских стандартных образцах программы GeoPT при помощи методов ИСП МС и РФА // *Вестник ИргТУ*. 2008. № 3 (35). С. 167–174.
- Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ молока и основанных на нем продуктов // *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14. № 1. С. 4–15.
- Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. Выбор условий проведения анализа природных вод на рентгеновском спектрометре с полным внешним отражением // *Аналитика и контроль*. 2013а. Т. 17. № 1. С. 10–20.
- Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием спектрометра с полным внешним отражением // *Аналитика и контроль*. 2013б. Т. 17. № 2. С. 122–140.
- Пашкова Г.В., Смагунова А.Н., Финкельштейн А.Л. Возможности рентгенофлуоресцентного анализа молочных продуктов с помощью спектрометра с полным внешним отражением // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. № 3. С. 295–304.
- Расцветоваева Р.К., Евсюнин В.Г., Кашаев А.А. Кристаллическая структура нового природного К, Na, Са - титанобериллосиликата // *Кристаллография*. 1995а. Т. 40. № 2. С. 253–257.
- Расцветоваева Р.К., Евсюнин В.Г., Конев А.А. Кристаллическая структура К-баритолампрофиллита // *Кристаллография*. 1995б. Т. 40. № 3. С. 517–519.
- Расцветоваева Р.К., Пуцаровский Д.Ю., Конев А.А., Евсюнин В.Г. Кристаллическая структура К-содержащего батистита // *Кристаллография*. 1997. Т. 42. № 5. С. 837–840.
- Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний следовых элементов в образцах горных пород // Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по РСА. Иркутск, 1989. С. 190.
- Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. издательская фирма, 1994. 264 с.
- Ревенко А.Г. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в геологии // Применение рентгеновских лучей в науке и технике. Иркутск: ИГУ, 1996. С. 68–77.
- Ревенко А.Г. Учет взаимных влияний элементов при рентгеноспектральных исследованиях материалов культурного наследия из стекла // *Аналитика и контроль*. 2009. Т. 13. № 1. С. 4–22.
- Ревенко А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) // *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14. № 2. С. 42–64.
- Ревенко А.Г. Развитие рентгенофлуоресцентного анализа в России в 1991–2010 годах // *Журнал аналитической химии*. 2011а. Т. 66. № 11. С. 1174–1187.
- Ревенко А.Г. К 40-летию журнала «X-Ray Spectrometry» // *Аналитика и контроль*. 2011б. Т. 15. № 4. С. 370–377.
- Ревенко А.Г. Развитие рентгенофлуоресцентного анализа в России в 1991–2010 годах // Очерки Российской аналитической химии / Авторы-составители Ю.А. Золотов, В.К. Карандашев. Гл. 6 «Методы анализа». М.: Курс, 2012. С. 372–399.
- Ревенко А.Г., Брандт С.Б., Лепин В.С., Фефелов Н.Н., Тьков А.В., Васильев Е.К., Уцаповская З.Ф., Сизых Ю.И., Брандт И.С., Петрова Г.П., Заруднева Н.В., Тихонова Г.А., Сутурина Т.А., Филева Т.С., Масловская М.Н., Евсюнин В.Г., Нартова Н.В., Русакова В.А., Щербань В.В., Ясныгина Т.А. Исследование и выбор оптимальных условий реализации физических и химических методов изучения горных пород и минералов // Литосфера Центральной Азии. Новосибирск: Наука, 1996. С. 99–107.
- Ревенко А.Г., Евсюнин В.Г. Юбилей учёного // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 4. С. 447–448.
- Ревенко А.Г. Публикации по рентгенофлуоресцентному анализу в журнале «Аналитика и контроль» // *Аналитика и контроль*. 2013а. Т. 17. № 1. С. 27–32.
- Ревенко А.Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб // *Стандартные образцы*. 2013б. № 4. С. 3–11.
- Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Армбрустер Т., Уцаповская З.Ф. и др. Новый минерал оксиванит V_3O_5 и его изоморфный ряд оксиванит-бердесинскит V_2TiO_5 в метаморфических породах Слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // *ЗРМО*. 2009. № 3. С. 70–81.
- Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Армбрустер Т., Суворова Л.Ф., Уцаповская З.Ф., Канакин С.В. Кызылкумит: находка в Южном Прибайкалье (Россия), уточнение кристаллохимической формулы // *Записки РМО*. 2013. № 2. С. 107–120.
- Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Уцаповская З.Ф., Суворова Л.Ф., Полевоский Ю.С., Держановский П., Бараш И.Г. Купрокалининит $CuCr_2S_4$ – новая сульфопшинель из метаморфических пород Слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // *ЗВМО*. 2010. № 6. С. 65–75.
- Рубцова М.Н. Инженерно-геологическая оценка эоловых отложений Прибайкалья // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXV Всерос. молод. конф. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2013б. С. 128–129.
- Рубцова М.Н., Акулова В.В. Эоловые отложения Чарской впадины: инженерно-геологические и геоэкологические аспекты // Сергеевские чтения. Вып. 15. М.: РУДН, 2013а. С. 80–84.
- Рященко Т.Г., Ухова Н.Н. Химический состав дисперсных грунтов: возможности и прогнозы (юг Восточной Сибири). Иркутск: ИЗК СО РАН, 2008. 131 с.

- Рященко Т.Г., Ухова Н.Н., Штельмах С.И. Сравнительный анализ геохимических особенностей лёссовых пород юга Восточной Сибири и Беларуси // *Отечественная геология*. 2011а. № 2. С. 82–87.
- Рященко Т.Г., Ухова Н.Н., Штельмах С.И., Белянина Н.И., Белянин П.С. Гипотезы формирования бурых суглинков Приморья: ретроспектива и новый взгляд (Дальний Восток России) // *Тихоокеанская геология*. 2011б. Т. 30. № 3. С. 81–94.
- Рященко Т.Г., Хмелевская И.М., Ухова Н.Н., Данилова М.В., Филева Т.С. Комплексные исследования состава, микростроения и свойств тиксотропных глин (площадка нефтегазоносной скважины в районе г. Биробиджана) // *Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и мет. геол. иссл-й: Сб. избр. трудов н.-т. конф. Иркутск: Изд-во ИргТУ*. 2002. С. 80–85.
- Савельева В.Б., Зырянов А.С., Пантеева С.В. Редкоземельные элементы в кварц-мусковитовых метасоматитах Приморского разлома (Западное Прибайкалье) // *Геохимия*. 2003. № 1. С. 70–82.
- Савельева В.Б., Медведева Т.И., Нартова Н.В., Русакова В.А. Везувианы Озерского массива // *ЗВМО*. 1992. № 5. С. 72–81.
- Савельева В.Б., Медведева Т.И., Петрова Г.П., Русакова В.А. Мелилитовые скарны Крестовского массива (Западное Прибайкалье) // *ЗВМО*. 1996. № 3. С. 24–37.
- Секерин А.П., Меньшагин Ю.В., Лепин В.С., Ревенко А.Г. Высококальциевые пикритобазальты Иркутского Присяянья // *Доклады АН*. 1992. Т. 325. № 4. С. 799–802.
- Сизых Вал.И., Сизых Вит.И., Сизых Ю.И. Новый прожилково-вкрапленный золото-медно-молибден-порфиновый тип оруденения на Алиинском рудном участке в Забайкалье // *Доклады АН*. 2004а. Т. 395. № 2. С. 236–240.
- Сизых Вал.И., Сизых Вит.И., Сизых Ю.И., Еришов В.В. Прожилково-вкрапленный золото-медно-молибден-порфиновый тип оруденения на Алиинской рудоносной площади, Восточное Забайкалье // *Руды и минералы*. 2004б. № 3. С. 45–50.
- Сизых Ю.И. Комплексная схема химического анализа горных пород и минералов. Отчет. Иркутск: ИЗК СО АН СССР, 1985. 61 с.
- Склярёв Е.В., Дорофеева Р.П. Институт земной коры. Люди, события, даты (1949–2009) / Отв. ред. В.Г. Беличенко. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2009. 672 с.
- Склярёв Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Изох О.П., Кулагина Н.В., Орлова Л.А., Склярёва О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н. Климатическая история голоцена Западного Прибайкалья в карбонатной осадочной летописи озера Холбо-Нур // *Геохимия*. 2010. Т. 431. № 5. С. 668–674.
- Склярёв Е.В., Федоровский В.С., Склярёва О.А., Сквитина Т.М., Данилова Ю.В., Орлова Л.А., Ухова Н.Н. Гидротермальная активность в Байкальской рифтовой зоне: горячие источники и продукты отложений палеотерм // *Доклады АН*. 2007. Т. 412. № 2. С. 1–5.
- Смагунова А.Н., Ревенко А.Г. Развитие отечественного рентгенофлуоресцентного анализа (по материалам совещаний) // *Журнал аналитической химии*. 2014. Т. 69. № 3. С. 316–332.
- Солотчина Э.П., Склярёв Е.В., Солотчин П.А., Вологина Е.Г., Склярёва О.А., Ухова Н.Н. Голоценовая осадочная летопись озера Большое Алгинское, Западное Забайкалье: связь с палеоклиматом // *Доклады АН*. 2013. Т. 449. № 1. С. 80–86.
- Суворова Д.С., Худогонова Е.В., Ревенко А.Г. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения содержания Та в горных породах разнообразного состава // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. № 1. С. 23–30.
- Ухова Н.Н., Сизых Ю.И., Ревенко А.Г. Метрологическая оценка методики определения содержания щелочных элементов в образцах горных пород на атомно-абсорбционном спектрофотометре «SOLAAR M» // *Тез. докл. Съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности»*, М.: НСАХ РАН, 2010. С. 301–302.
- Фефелов Н.Н., Антипин В.С., Заруднева Н.В., Елизарьева Т.И., Брандт С.Б. Изотопный состав свинца калишпатов мезозойских интрузий Забайкалья // *Доклады АН СССР*. 1989. Т. 305. № 2. С. 434–438.
- Худогонова Е.В., Черкашина Т.Ю., Ревенко А.Г. Опыт применения РФА при определении следовых элементов в фосфоритах // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. № 4. С. 409–416.
- Черкашина Т.Ю., Летникова Е.Ф. Применение аналитических методов для геохимических исследований фосфоритов севера Монголии // *Вестник ИргТУ*. 2012. № 6. С. 59–65.
- Черкашина Т.Ю., Пантеева С.В., Финкельштейн А.Л., Макагон В.М. Определение Rb, Sr, Cs, Ba, Pb в калиевых полевых шпатах из малых навесок методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 3. С. 305–311.
- Шаров В.Н., Сизых Ю.И. Метапелиты Валюхтинской свиты-индикаторы рифейской остаточной коры выветривания (Патомское нагорье) // *Литология и полезные ископаемые*. 2007а. № 1. С. 18–24.
- Шаров В.Н., Сизых Ю.И. Петрохимия метаморфизованных песчаных пород Патомского нагорья и реконструкция их первичного состава // *Литология и полезные ископаемые*. 2007б. № 3. С. 321–332.
- Шаров В.Н., Фефелов Н.Н., Заруднева Н.В., Русакова В.А., Брандт С.Б. Pb-Pb датирование кристаллических сланцев Мамского синклинария (Байкало-Патомское нагорье) // *Доклады АН СССР*. 1991. Т. 319. № 1. С. 209–212.
- Шаров В.Н., Фефелов Н.Н., Заруднева Н.В., Снытко А.В., Русакова В.А. Pb-Pb датирование высокоглиноземистых

- кристаллических сланцев и возраст пуриольской свиты (Патомское нагорье, Сибирь) // *Доклады АН*. 1995. Т. 341. № 1. С. 524–526.
- Шишелова Т.И., Ревенко А.Г., Созинова Т.В. Рентгеновские лучи. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. 112 с.
- Юферова Е.В., Смагунова А.Н., Сизых Ю.И. Вариации сигнала контрольного опыта при атомно-абсорбционном определении Zn в слабоминерализованных водах // *Журнал аналитической химии*. 1997. Т. 52. № 9. С. 905–907.
- Akulov N.I., Rubtsova M.N. Aeolian deposits of rift zones // *Quaternary International*. 2011. V. 234. № 1–2. P. 190–201.
- Cherkashina T.Yu., Khudonogova E.V., Revenko A.G., Letnikova E.F. Application of the background standard method for the determination of Rb, Sr, Y, Zr, and Nb contents in phosphorites by x-ray fluorescence // *X-Ray Spectrometry*. 2009. V. 38. № 2. P. 144–151.
- Cherkashina T.Yu., Panteeva S.V., Finkelshtein A.L., Makagon V.M. Determination of Rb, Sr, Cs, Ba, and Pb in K-feldspars in small sample amounts by total reflection X-ray fluorescence // *X-Ray Spectrometry*. 2013. V. 42. № 4. P. 207–212.
- Panteeva S.V., Gladkochoub D.P., Donskaya T.V., Markova V.V., Sandimirova G.P. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion // *Spectrochimica Acta*. 2003. V. 58B. № 2. P. 341–350.
- Pashkova G.V., Revenko A.G., Finkelshtein A.L. Study of factors affecting the results of natural water analyses by total reflection X-ray fluorescence // *X-Ray Spectrometry*. 2013. V. 42. № 6. P. 524–530.
- Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments // *X-Ray Spectrometry*. 2002. V. 31. № 3. P. 264–273.
- Revenko A.G. Estimation and account for matrix effects in studying glass materials of cultural heritage by X-ray spectral analysis // *X-Ray Spectrometry*. 2010. V. 39. № 1. P. 63–69.
- Revenko A.G. On the 40th anniversary of the journal X-Ray Spectrometry // *X-Ray Spectrometry*. 2012. V. 41. № 3. P. 117–124.
- Revenko A., Hoffmann P. Editorial Russian/Mongolian Special issue of XRS // *X-Ray Spectrometry*. 2010. V. 39. № 1. P. 1–2.
- Revenko A.G., Petrova G.P., Novikov V.M. Determination of minor and trace element in geological samples by x-ray fluorescence spectrometry // Proc. 11 CANAS conf. on anal. atomic spectr. Moscow, 1990. P. 421.
- Ryashchenko T.G., Akulova V.V., Ukhova N.N. Processes of loess lithogenesis during the Pleistocene – Holocene, southeast Siberia // *Quaternary International*. 2011. V. 240. № 1–2. P. 150–155.
- Smagunova A.N., Pashkova G.V. Choice of optimal conditions for X-ray fluorescence analysis of milk products with varying fat content // *X-Ray Spectrometry*. 2013. V. 42. № 6. P. 546–551.
- Suvorova D., Rubtsova M. Clay minerals as a stability criterion of soils // Глины, глинистые минералы, слоистые материалы – CMLM2013. СПб.: «Фалкон Принт», 2013. С. 77.
- Zuzaan P., Bolortuya D., Davaa S., Revenko A.G. Estimation of applicability of scattered radiation for XRF // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17. № 4. С. 376–381.



Ревенко Анатолий Григорьевич, докт. техн. наук, зав. Аналитическим центром
Институт земной коры СО РАН
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия
✉ e-mail: xray@crust.irk.ru

Revenko, Anatoliy G., Doctor of Technical Sciences, Head of the Analytical Centre
Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of RAS
128 Lermontov street, Irkutsk 664033, Russia
✉ e-mail: xray@crust.irk.ru