



## INTERDISCIPLINARY SHARED RESEARCH FACILITIES "GEOANALYST" UB RAS: OPERATING EXPERIENCE AND PROSPECTS

S.L. Votyakov  , Yu.V. Shchapova 

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15 Academician Vonsovsky St, Ekaterinburg 620016, Russia

**ABSTRACT.** The article presents general information about the interdisciplinary Shared Research Facilities "Geoanalyst" of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, the main directions of its work, analytical equipment and types of work that allow obtaining quantitative information on the chemical (elemental and isotopic) and phase composition, parameters of the crystal and electronic structure, type and concentration of the lattice defects, optical properties of samples including minerals, rocks, bottom sediments, ores, products of their enrichment and processing, natural and drinking water, as well as synthetic compounds, techno- and biogenic objects. Consideration is being given to the techniques involved in the Shared Research Facilities such as electron probe microanalysis and electron microscopy; X-ray fluorescence, atomic emission and atomic absorption analysis; X-ray structural and thermal analysis; microelement mass spectrometric analysis; isotope mass spectrometric analysis and geochronology; physics and spectroscopy of minerals. Emphasis has been placed on the fundamental and applied sciences based on the Shared Research Facilities, its scientific and educational activities and the experience of working with users. Details have been provided for the formulation, testing and use of microanalytical methods for in situ study of the composition, structure and properties of minerals-concentrators of transition, rare-earth and radioactive d- and f-elements (zircon, titanite, etc.) with a spatial resolution from units to tens of micrometers. There have been analyzed the application and development of research methods; their metrological parameters; the procedure for selection and certification of internal laboratory reference samples; the possibilities for solving problems of fundamental and applied physics and chemistry of mineral matter, as well as geochronological problems.

**KEYWORDS:** Shared Research Facilities "Geoanalyst"; physicochemical technique; elemental, isotopic and phase composition; rock; mineral

**FUNDING:** Retrofitting and integrated development of Shared Research Facilities "Geoanalyst" of the IGG UB RAS are done with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for 2021–2023. Agreement 075-15-2021-680.

### REVIEW

Received: December 7, 2021

Revised: March 18, 2022

Accepted: March 21, 2022

**Correspondence:** Sergey L. Votyakov, [vsl.yndx@yandex.ru](mailto:vsl.yndx@yandex.ru)

**FOR CITATION:** Votyakov S.L., Shchapova Yu.V., 2022. Interdisciplinary Shared Research Facilities "Geoanalyst" UB RAS: Operating Experience and Prospects. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2), 0580. doi:10.5800/GT-2022-13-2-0580

## МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ЦКП УрО РАН «ГЕОАНАЛИТИК»: ОПЫТ РАБОТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова

Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, Россия

**АННОТАЦИЯ.** В статье представлены общие сведения о междисциплинарном ЦКП УрО РАН «Геоаналитик», об основных направлениях его работы, аналитическом оборудовании и видах работ, позволяющих получать количественную информацию о химическом (элементном и изотопном) и фазовом составе, параметрах кристаллической и электронной структуры, типе и концентрации дефектов решетки, оптических свойствах проб минералов, горных пород, донных отложений, руд, продуктов их обогащения и переработки, природных и питьевых вод, а также синтетических соединений, техно- и биогенных объектов. Сообщается о методиках, реализованных в ЦКП в области электронно-зондового микроанализа и электронной микроскопии; рентгенофлуоресцентного, атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа; рентгеноструктурного и термического анализа; микроэлементного масс-спектрометрического анализа; изотопного масс-спектрометрического анализа и геохронологии; физики и спектроскопии минералов. Отмечена тематика фундаментальных научных и прикладных исследований ЦКП, его научно-образовательная деятельность, опыт работы с пользователями. Детально рассмотрены вопросы, связанные с постановкой, апробацией и использованием микроаналитических *in situ* методик для исследования состава, структуры и свойств минералов-концентраторов переходных, редкоземельных и радиоактивных d- и f-элементов (циркон, титанит и др.) с пространственным разрешением от единиц до десятков микрометров. Освещены вопросы, связанные с применением и развитием методик исследования; описаны их метрологические параметры; рассмотрена процедура выбора и аттестации внутрилабораторных образцов сравнения; проанализированы возможности для решения задач фундаментальной и прикладной физики и химии минерального вещества, а также в области геохронологической проблематики.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ЦКП «Геоаналитик»; физико-химическая методика; элементный, изотопный, фазовый состав; горная порода; минерал

**ФИНАНСИРОВАНИЕ:** Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ на 2021–2023 гг., соглашение № 075-15-2021-680.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

ЦКП «Геоаналитик» (<http://geoanalyst.igg.uran.ru/>), созданный в 2009 г. на базе лаборатории физико-химических методов исследования минерального вещества ИГГ УрО РАН, – междисциплинарный многопрофильный исследовательский центр, оснащенный современным аналитическим оборудованием с применением разнообразных физико-химических методик, которые позволяют получать количественную информацию о химическом (элементном и изотопном) и фазовом составе, параметрах кристаллической и электронной структуры, типе и концентрации дефектов решетки, оптических свойствах проб – горных пород и минералов, почв, грунтов, донных отложений, руд, продуктов их обогащения и переработки, природных и питьевых вод, а также синтетических соединений, техно- и биогенных объектов. В ЦКП используется комплекс высокотехнологичного современного аналитического оборудования и методик, в том числе на основе термоионизационной масс-спектрометрии (МС) и МС с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), электронно-зондового микроанализа, рентгенофлуоресцентного спектрального и рентгеновского дифракционного анализа, сканирующей электронной микроскопии и

др. Оборудование размещено в специализированных помещениях площадью порядка 1000 м<sup>2</sup>; оборудование для хроматографического разделения и последующего анализа микроэлементного и изотопного состава проб находится в блоке чистых помещений класса ИСО 6 и 7 общей площадью порядка 600 м<sup>2</sup>. В ЦКП реализован комплексный подход, включающий (1) развитие аналитических методик изучения химического и изотопного состава, структуры и свойств минералов; (2) применение вычислительных методов и моделирования в физике минералов, развитие схем и алгоритмов обработки аналитических данных; (3) выполнение исследований комплексом методов, позволяющим в пределах одной лаборатории исследовать физико-химические (структурно-вещественные и изотопно-геохимические) характеристики минералов и синтетических материалов.

### 2. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ВИДЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ ЦКП

Деятельность ЦКП «Геоаналитик» направлена на аналитическое обеспечение фундаментальных и прикладных исследований в области наук о Земле и смежных дисциплинах, выполняемых институтами УрО РАН,

геологоразведочными и горно-добывающими предприятиями уральского региона; на выполнение международных, федеральных и региональных проектов и программ; на развитие существующих и создание новых аналитических методик; на образовательную деятельность – обучение аспирантов и студентов, проведение молодежных научных школ-конференций, на повышение квалификации аналитиков через систему школ-семинаров.

В составе ЦКП шесть групп, работающих в области электронно-зондового микроанализа и электронной микроскопии; рентгенофлуоресцентного, атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа; рентгеноструктурного и термического анализа; микроэлементного масс-спектрометрического анализа; изотопного масс-спектрометрического анализа и геохронологии; физики и спектроскопии минералов. В ЦКП подобран коллектив квалифицированных специалистов физиков и химиков-аналитиков, минералогов и геохимиков, работающих в различных областях наук о Земле, решающих ряд разноплановых междисциплинарных задач. В состав коллектива ЦКП входят как опытные, так и молодые сотрудники, средний возраст коллектива составляет 35 лет. Это обеспечивает эффективный обмен необходимыми навыками и знаниями.

Сотрудники ЦКП выполняли работы в рамках ряда инициативных проектов РНФ, в частности проектов № 16-17-10283 «Оптическая микроспектроскопия минералов-концентраторов редкоземельных и радиоактивных элементов: температурные эффекты лазероиндуцированной люминесценции и рамановского рассеяния, влияние структурного и химического беспорядка» (руководитель Вотяков С.Л.); № 18-77-10024 «Исследование геохимической трансформации урбанизированных ландшафтов в контексте современных седиментационных процессов» (руководитель Селезнев А.А.); в рамках ряда инициативных проектов РФФИ: № 14-05-00172 «Гетерогенные (гетерохронные) цирконы и монациты: электронно-микроскопические, спектроскопические и микрозондовые данные как основа для анализа их метамиктного состояния и использования в геохронометрии» (руководитель Вотяков С.Л.); № 17-05-00618 «Изотопные Lu-Hf- и U-Pb-системы, радиационно-термическая история и датирование гетерогенных цирконов по данным ЛА-ИСП-масспектрометрии и микрозонда: методические вопросы, использование при петрогенетических построениях» (руководитель Вотяков С.Л.); № 18-05-01153 «Структура и радиационные дефекты кислородной подрешетки U, Th-содержащих силикатных и фосфатных минералов: РФЭС, РЭС, рамановская и ЭПР-спектроскопия и оценки сохранности геохронологической информации» (руководитель Щапова Ю.В.); № 20-05-00403 «Кристаллохимия и изотопные U-Pb, Rb-Sr, Sm-Nd системы ряда фосфатов по данным спектроскопии рамановского рассеяния, люминесценции и ЛА-ИСП-масспектрометрии: методические вопросы in situ анализа,

использование при петрохронологических построениях» (руководитель Вотяков С.Л.); № 19-35-90020/19 «Статистические методы обработки массивов температурно-зависимых спектров рамановского рассеяния минералов-концентраторов переходных d- и f-элементов» (руководитель Вотяков С.Л.), а также в рамках научной школы Вотякова С.Л. № НШ-9723.2016.5 «Био-минеральные образования: развитие методов материаловедческих исследований, приложения в фундаментальной медицине и науках о Земле».

ЦКП оснащен испытательным оборудованием, аттестованными и поверенными средствами измерений, располагает фондом нормативных документов для проведения испытаний, включенных в область аккредитации. ЦКП входит в состав Испытательного центра веществ, материалов и продукции наноиндустрии ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии». С 2006 г. ЦКП принимает участие в Международной программе круговых лабораторных испытаний GeoPT Международной ассоциации геоаналитиков (IAG). ЦКП аккредитован на техническую компетентность при проведении качественного и количественного анализа горных пород и минералов, руд и продуктов их обогащения и переработки, почв, грунтов, донных отложений, кварцевого сырья, природных и питьевых вод и др. (аттестат признания компетентности испытательной лаборатории № РОСС RU.И750.НЖ01.21ИЛ30, действителен до 05.06.2023 г.).

Пользователи ЦКП – институты Уральского, Сибирского, Дальневосточного и центральных отделений РАН; Уральский федеральный университет, Уральский государственный горный университет, Уральский государственный медицинский университет, МГУ, Южно-Уральский государственный университет, Оренбургский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Новосибирский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный горный университет, Пермский государственный университет; федеральные государственные унитарные предприятия «Российский федеральный ядерный центр», Уральский научно-исследовательский институт метрологии, НИЦ «Курчатовский институт», Государственный исторический музей; проектные, изыскательские, производственные организации и др.

С 2004 г. сотрудниками ЦКП на физическом факультете УрГУ, а в последующем в Естественно-научном институте УрФУ организовано обучение студентов по специализации «физика и химия минералов»; его выпускники работают в ЦКП. Под руководством сотрудников ЦКП выполнено большое число курсовых и дипломных работ студентами уральских вузов; проходили стажировку аспиранты вузов. С 2015 г. ЦКП принимает участие в работе Уральского научно-образовательного консорциума биомедицины, фармации и медицинской инженерии. В 2007 и 2014 гг. ЦКП провел международные конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов». Начиная с 2009 г. ЦКП ежегодно

проводит Всероссийскую молодежную научную школу-конференцию «Минералы: строение, свойства, методы исследования», в 2021 г. проведен 7-й Урало-Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света.

В ЦКП «Геоаналитик» выполняются следующие аналитические работы:

- рентгенофлуоресцентный анализ содержания химических элементов в породах, рудах, минералах и др. – количественный, полуквадратный и оперативный качественный анализ твердофазных материалов с определением порообразующих и примесных элементов от Na до U с содержанием от 0.1 до 100 мас. % с локальностью до 1 мм (рентгенофлуоресцентные энергодисперсионные спектрометры EDX900-HS и EDX-8000, Shimadzu; спектрометры рентгенофлуоресцентные многоканальные CPM-25, Буревесник и CPM-35, Научприбор; спектрометры рентгенофлуоресцентные волновые XRF 1800, Shimadzu (рис. 1) и VRA-30, Carl Zeiss);

- сканирующая электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским энергодисперсионным анализом состава, анализом картин дифракции обратнорассеянных электронов и исследования спектров катодolumинесценции в диапазоне 200–2500 нм – полуквадратное (качественное) определение элементов от Na до U с содержанием от 0.1 до 100 мас. %; получение картин дифракции обратнорассеянных электронов; анализ псевдообъемных 3D-изображений объектов с использованием программного пакета Mex 5.1 (электронный сканирующий микроскоп JSM 6390LV, Jeol с системами анализа дифракции обратнорассеянных электронов EBSD NordlysNano, энергодисперсионного анализа EDS X-max 80, Oxford Instruments и приставкой Horiba H-CLUE iHR500 для исследования спектров катодolumинесценции (рис. 2));

- электронно-зондовый микроанализ химического состава – количественное определение (с содержанием от 0.01 до 100 мас. %) элементов до U, в том числе легких – O, F, Be и др. в пробах с локальностью до 1 мкм; элементное картирование зерен; регистрация SE, BSE и CL-изображений; локальное химическое датирование U-Th-содержащих минералов-геохронометров (электронно-зондовый микроанализатор Cameca SX100 с пятью волновыми спектрометрами и энергодисперсионным спектрометром Bruker XFlash 6 (рис. 2); установки для напыления углеродного и металлического покрытий Q150TES, Quorum Technologies);

- термогравиметрический, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, в том числе сложных смесей, содержащих глинистые минералы, исследование структуры кристаллических объектов, определение фазового состава поликомпонентных проб – количественный нестандартный полнопрофильный анализ дифрактограмм порошковых разориентированных проб с использованием программного комплекса SiroQuant с встроенной базой данных и пересчетом содержания минералов в оксиды с контролем

рентгенофлуоресцентным методом, анализ соотношения глинистых минералов на основе изучения ориентированных препаратов, анализ степени совершенства образцов и др. (термогравиметрический анализатор NETZSCH STA 449 F5 Jupiter; рентгеновский дифрактометр XRD 7000, Shimadzu с поликапиллярной оптикой и высокотемпературной приставкой НТК-1200N, Anton Paar для работы в диапазоне температур 25–1500 °C);

- подготовка проб для микроэлементного анализа в лабораторных помещениях класса чистоты ИСО 6 (рис. 3), оснащенных автоклавной и СВЧ техникой для вскрытия пород, минералов, руд, техногенных продуктов, металлов и сплавов с использованием сверхчистых реактивов (кислоты, очищенные при температуре ниже температуры кипения в специализированных аппаратах фирмы Berghof; деионизованная вода, полученная с использованием установки Sartorius) и лабораторной посуды из PTFE и полипропилена (СВЧ-печи ПЛП-01 Гефест, Урал-Гефест, системы микроволнового разложения Speedwave MWS-3+ и MWS-4+, Berghof, автоклавные модули пробоподготовки Berghof и МКП-05, Анкон-АТ и др.).

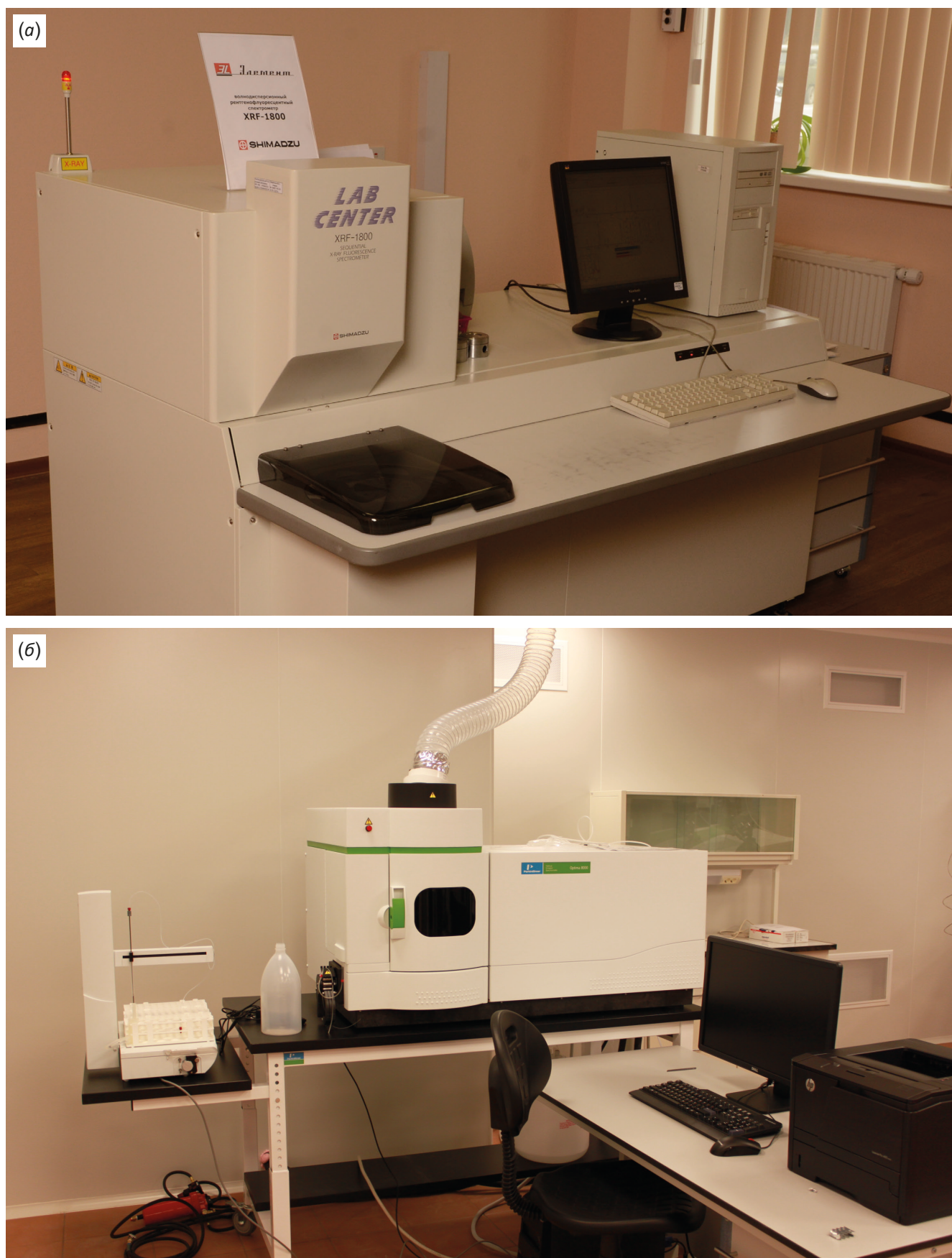
- подготовка проб для изотопного анализа в лабораторных помещениях класса чистоты ИСО 6 (рис. 4), оснащенных нагревательными плитами фирм Экрос и ТомьАналит, программируемым электрическим шкафом фирмы SNOL для вскрытия проб, антистатическим комплектом для весов Mettler Toledo и др., с использованием сверхчистых реактивов (вода и кислоты, очищенные дважды при температуре ниже температуры кипения в специализированных аппаратах фирмы Berghof и Savillex) и лабораторной посуды из PTFE и PFA, Nalgene и Savillex;

- атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный анализ – определение следовых (до  $n$  ppm) содержаний РЗЭ и рассеянных элементов в растворах пород и минералов (ИСП-атомно-эмиссионный спектрометр Optima 8000, Perkin Elmer (см. рис. 1) и атомно-эмиссионный спектрометр высокого разрешения с источником непрерывного спектра, пламенной и электротермической ионизацией атомов ContrAA 700, Analytik Jena);

- масс-спектрометрический анализ микроэлементного состава горных пород, минералов – определение следовых содержаний элементов с массой 2–270 а.е.м. в жидких и твердофазных пробах (квадрупольный ИСП-МС ELAN 9000 с ЛА приставкой UP266 Macro, New Wave Research);

- U-Pb-датирование и исследование Lu-Hf изотопного состава зерен циркона из кратера диаметром 25 мкм и выше (ИСП-МС NexION 300S с ЛА приставкой NWR213, New Wave Research (см. рис. 3); мультиколлекторный ИСП-МС Neptune Plus, Thermo Fisher Scientific с ЛА приставкой NWR213 (рис. 5));

- анализ Sm-Nd, Rb-Sr-изотопного состава пород и минералов с использованием метода изотопного разбавления (мультиколлекторный термоионизационный МС Triton Plus, Thermo Fisher Scientific (рис. 5));



**Рис. 1.** Спектрометры: рентгенофлуоресцентный XRF1800 (а) и ИСП-атомно-эмиссионный Optima 8000 (б).

**Fig. 1.** XRF 1800 X-ray fluorescence spectrometer (Shimadzu, Japan) (a) and Perkin Elmer Optima 8000 inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (б).



Рис. 2. Электронный микроскоп JSM 6390LV (а) и микроанализатор Cameca SX100 (б).

Fig. 2. Scanning electron microscope JSM-6390LV (Jeol) with an energy dispersing attachment INCA Energy 450 X-Max 80 and EBSD attachment (a) and microanalyzer Cameca SX100 (b).



**Рис. 3.** Рамановский спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution (а) и масс-спектрометр NexION 300S с приставкой для лазерной абляции NWR 213 (б).

**Fig. 3.** Horiba LabRam HR800 Evolution spectrometer with the Olympus BX-FM microscope (a) and NexION 300S inductively coupled plasma mass-spectrometer with New Wave Research NWR213 laser ablation system (b).



**Рис. 4.** Оборудование для химического автоклавного (микроволнового) разложения твердых проб, очистки воды и кислот в блоке чистых помещений класса 6.

**Fig. 4.** Equipment for chemical microwave decomposition of solid samples, and water and acid treatment in Class 1 000 (ISO 6) clean-room.



**Рис. 5.** Многоколлекторные масс-спектрометры Triton Plus (а) и Neptune Plus (б) в блоке чистых помещений класса 7.

**Fig. 5.** Thermo Fisher Scientific Triton Plus thermal ionization multicollector mass-spectrometer (a) and Thermo Fisher Scientific Neptune Plus inductively coupled plasma multicollector mass-spectrometer (b) in Class 7 cleanroom.

– анализ Sm-Nd, Sr и Pb-изотопного состава пород и минералов: для Sm-Nd-системы с использованием метода изотопного разбавления, для Sr – методом бреккетинга, для Pb – с применением Tl-нормализации (ИСП-МС Neptune Plus);

– исследование минералов с использованием методов твердотельной рамановской, катодолюминесцентной, инфракрасной и радиоспектроскопии: (1) анализ рамановских спектров минералов, материалов, минеральных и газовой-жидких включений с разрешением до 1 мкм при  $T=78-873$  К; идентификация фаз; исследование локальных особенностей структуры и состава минералов (деформации и напряжения, твердые растворы, структурное несовершенство, радиационные повреждения и др.), термических структурных преобразований и фазовых переходов; картирование зерен по параметрам рамановских спектров; (2) исследование спектров люминесценции при 78–873 К при возбуждении Ar и He-Ne-лазерами; анализ особенностей структуры и состава минералов; картирование зерен по параметрам спектров; изучение импульсной катодолюминесценции минералов; (3) исследование ИК-спектров минералов; качественная идентификация фаз; исследование локальных особенностей структуры и состава минералов; определение содержания ОН-групп в зернах номинально безводных силикатов (оливина, пироксенов) с пространственным разрешением 50 мкм и выше; (4) исследование спектров ЭПР минералов в исходном состоянии и после различных видов облучения и отжига; информация о микро- и наностроении, типе, локальной структуре и концентрации собственных и примесных парамагнитных дефектов, оценка межпозиционного распределения катионов в твердых растворах минералов, анализ радиационных явлений, палеодозиметрические реконструкции и др. (рамановский спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution, Horiba Scientific (см. рис. 3) с микроскопом Olympus BX-FM и термостатом Linkam THMS 600, He-Ne и Ar лазеры; инфракрасный Фурье-спектрометр Spectrum One с микроскопом Multiscope, PerkinElmer; катодолюминесцентный анализатор импульсный КлавиР с временным разрешением; радиоспектрометр ESR-70-03 DX/2 с термоприставкой для 77–400 К).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Увеличение спроса на природное сырье, содержащее редкие и редкоземельные металлы, предъявляет высокие требования к методам анализа его состава и свойств (оценки качества сырья) с низкими пределами обнаружения и высокой локальностью. В аналитических лабораториях, обеспечивающих потребности исследований в области наук о Земле, большое внимание уделяется постановке соответствующих методик. Сотрудниками ЦКП «Геоаналитик» отработаны, развиты и апробированы на серии международных стандартов и внутрилабораторных образцов сравнения следующие микроаналитические методики исследования состава, структуры и свойств минералов-концентраторов

переходных, редкоземельных и радиоактивных d- и f-элементов (циркон, титанит и др.) с пространственным разрешением от единиц до десятков микрометров [Pankrushina et al., 2020; Merkulov et al., 2021; Akse-nov et al., 2021; Shchapova et al., 2020a, 2020b; Agashev et al., 2020]:

– Методика электронно-зондового микроанализа легких элементов F, O и следовых содержаний d- и f-элементов в цирконе, включая оценки содержания воды и ОН-групп (микроанализатор Cameca SX100). Обоснованы высокие метрологические характеристики методики, учитывающей деградацию минерала под действием пучка электронов; показано, что относительное стандартное отклонение определения U, Th, Pb, F, O составляет 2.3, 1.3, 2.8, 2.5, 1.1 %, соответственно; пределы обнаружения U, Th, Pb, F – от 135, 112, 82, 250 ppm; Dy, Gd, Ce, Nd, Sm – 100–150 ppm; Yb, Ho, Pr – 150–200 ppm; Tb, Er, Eu, La, Lu – 200–300 ppm. Методика апробирована при неизотопном химическом in situ U-Pb-датировании проб высокоурановых цирконов из пегматитов Среднего Урала.

– Методика исследования валентного состояния Fe в хромшпинели и радиационных повреждений в цирконе на основе данных рентгеновской эмиссионной спектроскопии Fe  $L_{\alpha\beta}$  и Si  $K_{\beta}$  линий при электронном возбуждении (микрозонд Cameca SX100). Определение валентного состояния Fe в хромшпинели основано на регистрации РЭ-спектров Fe  $L_{\alpha\beta}$  с последующим унифицированным вычитанием фона, сглаживанием, разложением на составляющие и анализом их параметров в соответствии с калибровками по данным мессбауэровской спектроскопии; достигнутая погрешность локального определения FeO составила 2 %. Определение типа и степени структурных преобразований радиационно-поврежденного циркона основано на регистрации РЭ-спектров Si  $K_{\beta}$ , условия накопления которых оптимизированы с целью минимизации влияния электронного пучка на состояние радиационно-поврежденного циркона, и анализе полученных данных методом центральных моментов; показана высокая чувствительность параметров спектра к степени радиационного повреждения и гидратации с возможностью дискриминации вторично преобразованных зон циркона.

– Методика исследования фазового состава и пространственной ориентировки микровключений в минералах по данным дифракции отраженных электронов (СЭМ Jeol-6390LV с приставками EDS X-max80 и EBSD NordlysNano). Используемая схема пробоподготовки, регистрации и анализа дифракционных картин Кикучи с построением ориентационных и фазовых карт позволяет выполнять определение структуры, локальной ориентировки и их распределения по площади неоднородных полифазных и поликристаллических образцов с минеральными включениями.

– Методика идентификации и исследования структуры и свойств минералов по данным конфокальной рамановской спектроскопии (спектрометр Horiba Lab Ram HR800 Evolution). Определены метрологические

параметры измерений, корректировки/подавления сопутствующей ФЛ, анализа температурных зависимостей *in situ* рамановских спектров, обеспечения достоверности измерений при сдвигах колебательных мод, их уширениях, обусловленных изоморфизмом примесей, авторадационными, термическими эффектами.

– Температурно-зависимая рамановская спектроскопия для исследования динамики решетки минералов. Отработана методика регистрации и анализа температурно-зависимых рамановских спектров минералов, определения физических характеристик динамики решетки (изотермического модового параметра Грюнайзена, ангармонизма колебаний, роли фонон-фононного взаимодействия в зависимости от структуры), важных для определения механизмов преобразования минералов в различных РТ-обстановках и установления областей их фазовой стабильности.

– Статистические методы обработки больших массивов данных рамановской спектроскопии, основанные на алгоритмах расчета  $g$ -коэффициента Пирсона, автокорреляционной функции, параметров асимметрии и эксцесса по полному профилю или по фрагменту спектра, предложены для анализа 2D-массивов спектров, зависящих от внешнего параметра (температуры, координаты, химического состава, степени радиационного повреждения и пр.). Показана перспективность использования статистических методов для экспрессной диагностики областей фазовой стабильности и фазовых переходов в минералах в зависимости от внешнего параметра, особенно для анализа сложных плохо разрешенных спектров.

– Методика анализа солёности и состава флюидных включений в минералах на основе данных рамановской спектроскопии (спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution). Методика включает идентификацию компонентов включений, определение их мольной доли, оценку плотности флюида по параметрам спектра  $\text{CO}_2$ , расчет плотности и давления  $\text{CH}_4$  в гомогенных флюидных включениях. Предложено использование метода центральных моментов (коэффициентов асимметрии и эксцесса спектров) для оценки солёности включений в кварце, более перспективного, чем стандартная процедура разложения спектра на элементарные составляющие.

– Методика количественного определения содержания ОН-групп в номинально безводных минералах (на примере орто- и клинопироксена) на основе данных неполяризованной ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Spectrum One и микроскоп Multi Scope). Методика основана на статистической обработке данных поглощения неполяризованного излучения значительного количества случайно ориентированных зерен с контролем ориентировок методом дифракции отраженных электронов; она позволяет оценивать содержание ОН-групп по статистической выборке мелкозернистых образцов без изготовления ориентированных препаратов. Частичная корректировка поглощения субмикронных минеральных включений водных

минералов возможна вычитанием соответствующих вкладов в спектры, однако фазовая неоднородность минерала является ограничением методики.

– ЛА-ИСП-МС методики анализа изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  в цирконе (МС Neptune Plus, NexION 300S с приставками NWR 213). Определены оптимальные операционные параметры измерения изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ; выполнен анализ неопределенности их измерения; представлена сравнительная характеристика результатов использования многоколлекторного высокого разрешения (Neptune) и квадрупольного (NexION 300S) масс-спектрометров для U-Pb-датирования, и показана перспективность использования второго. Отработана схема определения изотопных отношений с последующим расчетом возраста циркона; выполнена ее апробация на международных стандартах циркона 91500, Mud Tank, GJ-1 и Plesovice; показано, что полученные датировки согласуются в пределах неопределенности с таковыми, выполненными в других сертифицированных лабораториях.

– ЛА-ИСП-МС методика анализа изотопных отношений  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ,  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  в цирконе (МС Neptune Plus с приставкой NWR 213). Проведена оптимизация операционных параметров, выполнен подбор стандартов, отработана процедура корректировки эффектов фракционирования, дискриминации ионов по массе и изобарических помех  $^{176}\text{Yb}$  и  $^{176}\text{Lu}$  на  $^{176}\text{Hf}$ , а также оптимизация процедуры обработки данных с использованием образцов сравнения циркона Mud Tank, GJ-1, 91500, Plesovice и Temora и макроса Hf-INATOR. Выполнена апробация методики на серии внутрилабораторных проб циркона; получено удовлетворительное согласие с данными по изотопным отношениям  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  и  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  других сертифицированных лабораторий. Обоснован вывод о возможности последовательного изучения изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  и  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ,  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  как из одного, так и из соседних кратеров в зернах циркона размером 50 мкм и более. Апробация методик выполнена при решении изотопно-геохимических и геохронологических задач на зернах циркона из кимберлитовых трубок и алмазных россыпей рек Молодо и Эбелях (Якутия), циркона из гранодиоритов Таловской интрузии Воронцовского террейна, из неогарейских риолитов и гранитов Курского блока, из метapelитовых гранулитов Курско-Бесединского домена Курского блока (Восточная Сарматия), а также на зернах циркона из высокомагнезильного диорита Челябинского массива (Южный Урал).

– ЛА-ИСП-МС методики анализа изотопных отношений  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  и  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в ряде фосфатов и силикатов (МС Neptune Plus и приставка NWR 213). Проведена оптимизация работы МС и приставки, подбор стандартов, отработка процедуры корректировки эффектов фракционирования, дискриминации ионов по массе и изобарических помех  $^{84}\text{Kr}$  на  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Kr}$  на  $^{86}\text{Sr}$  и  $^{87}\text{Rb}$  на  $^{87}\text{Sr}$ , а также  $^{144}\text{Sm}$  на  $^{144}\text{Nd}$  (при анализе изотопной

Sr и Sm-Nd-систем соответственно). Методики определения изотопных отношений  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  и  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  апробированы на образцах сравнения – апатитах Durango и Mun Mad, титаните Hongo Canyon, алланите Diabosatsu, монаците Trebilcock при диаметре кратера ЛА 50–80 и 13–50 мкм соответственно.

– Предложен алгоритм комплексного применения локальных спектроскопических методик для решения минералогических и геохронологических задач, позволяющий выявлять признаки вторичных изменений и количественно характеризовать метамиктное состояние циркона на локальном уровне, в том числе для существенно метамиктных образцов.

Сотрудниками ЦКП «Геоаналитик» проанализированы возможности использования развитых методик для решения задач фундаментальной и прикладной физики и химии минерального вещества, а также проблем в области геохронологической проблематики; выполнены исследования состава, структуры, зональности U, Th-содержащих циркона и титанита; получены новые данные о закономерностях их радиационного повреждения и вторичных преобразований. Полученные данные обобщены в монографии [Shchapova et al., 2020a].

Радиационное повреждение циркона исследовано на примере серии крупных монокристаллов ювелирного качества из вторичных россыпных месторождений, Ратнапур, Шри-Ланка. Методом рамановской спектроскопии выполнены количественные оценки степени повреждения; структура образцов в серии изменяется от слабо поврежденной кристаллической до практически полностью аморфной (эквивалентная доза  $D_{\alpha}^{\text{эк}}$  составляет от  $0.20 \cdot 10^{18}$  до  $\sim 5.1 \cdot 10^{18}$   $\alpha$ -расп./г). В рамках перколяционной модели радиационного повреждения образцы представляют все стадии автодеструкции – первую ( $D_{\alpha}^{\text{эк}} < p_1$ ,  $f_a < 30\%$ ), вторую ( $p_1 < D_{\alpha}^{\text{эк}} < p_2$ ,  $30\% < f_a < 70\%$ ) и третью ( $f_a > 70\%$ ), где  $f_a$  – доля аморфной фракции,  $p_1$ ,  $p_2$  – дозы, отвечающие первой и второй точкам перколяции. Метод РЭС  $\text{SiK}_{\beta 1}$  показал закономерное изменение распределения плотности валентных состояний  $\text{Si}3p$  в серии и отсутствие признаков гидратации. Методом РФЭС установлено усложнение структуры кислородной подрешетки образцов циркона с ростом дозы с образованием, наряду с регулярным трехкоординированным атомом  $\text{O}(\text{Si},^{[8]}\text{Zr},^{[8]}\text{Zr})$ , радиационно-индуцированных атомов  $\text{O}(\text{Si},\text{Si})$  и/или  $\text{O}(\text{Si},\text{Si},^{[8]}\text{Zr})$ , а также  $\text{O}(\text{Si},^{[7]}\text{Zr},^{[7]}\text{Zr})$ . Впервые в поврежденном цирконе обнаружены противоположно направленные тренды изменения эффективных зарядов Si и Zr с ростом дозы, что интерпретировано как рост концентрации фрагментов ближнего порядка, характерных для чистых оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . Анализ дозовых зависимостей положения и ширины остовных уровней  $\text{Si}2p$ ,  $\text{Zr}3d$  и  $\text{O}1s$  выявил несинхронность и позволил определить последовательность изменения атомного и электронного строения Si-O- и Zr-O-подрешеток в процессе радиационного повреждения: при  $D < p_1$  происходит частичная полимеризация тетраэдров  $\text{SiO}_4$  (как в кристаллической, так и в аморфной фракции); при  $D > p_2$  происходит

снижение координации Zr, связанное преимущественно с аморфной фракцией. Сделан вывод о том, что структура более ковалентной Si-O-подрешетки проявляет меньшее сопротивление аморфизации по сравнению со структурой более ионной Zr-O-подрешетки. Метод ЭПР ориентированных монокристаллов позволил детализировать изменение типа, концентрации и параметров радиационных центров (примесных  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  и собственных  $\text{SiO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2^{3-}$ ) с ростом дозы. Различия отклика подрешеток с разным типом химической связи на радиационное воздействие важны для понимания типа и последовательности радиационных преобразований структуры в силикатах и могут быть использованы для прогнозирования их радиационной стойкости.

Вторичные преобразования циркона исследованы на примере высокоуранового зонального циркона из гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал. Идентифицированы первичная и вторично измененные зоны; переход от первой ко вторым сопровождается направленным изменением состава (рост содержания неформульных элементов, содержания  $\text{H}_2\text{O}$ ), степени кристалличности, появлением сигнала уранил-иона  $\text{UO}_2^{2+}$  в рамановских и люминесцентных спектрах. Полученные данные позволили сделать заключение о формировании вторичных зон в результате диффузионно-реакционных процессов и процессов растворения – осаждения первичной фазы при взаимодействии с флюидом. Локальное химическое датирование первичной зоны согласуется с ранее выполненными изотопными датировками минералов и пород Адуйского массива.

Ряд образцов циркона, отвечающих требованиям однородности и стабильности свойств в условиях измерения, аттестован комплексом микроаналитических методик для использования в качестве внутрилабораторных образцов сравнения.

Апробация локальных спектроскопических методик для решения минералогических и геохронологических задач выполнена на зернах циркона Шарташской рудогенерирующей интрузии (Урал) и циркона лептинитов Талдыкского блока Мугоджар, Казахстан.

На примере ряда проб титанита из геологических объектов Урала методами ЭЗМА и РС показано, что, в отличие от циркона, разупорядочение решетки имеет как авторадационную, так и химическую природу; соотношение этих вкладов варьируется как между образцами, так и по зонам неоднородных зерен. Определение зональности по химическому составу, радиационному повреждению и ориентировке возможно на основе рамановского картирования по параметрам моды симметричных валентных колебаний октаэдров  $\text{TiO}_6$ , являющейся наиболее структурно-чувствительной. Методом терморамановской *in situ* спектроскопии исследован термоиндуцированный  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовый переход смещения в титаните; отмечено влияние примесей и дефектов на температуру перехода в природных образцах. Промонстрировано успешное применение статистических

параметров (коэффициент Пирсона,  $\Delta\text{corr}$ ,  $\lambda'$ , параметр эксцесса) для картирования неоднородных образцов и для определения температуры фазового перехода и границ предпереходной области по профилю плохо разрешенного спектра разупорядоченного титанита.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы, полученные сотрудниками ЦКП «Гео-аналитик», расширяют круг сведений о физических и химических свойствах минералов-концентраторов переходных, редкоземельных и радиоактивных d- и f-элементов (циркона, монацита, титанита, шпинели, апатита и др.). В основе работы – микроаналитические *in situ* методики исследования состава, структуры и свойств минералов с пространственным разрешением от единиц до десятков микрометров: ЛА-ИСП-МС анализ микроэлементного и изотопного U-Hf, U-Pb, Sr, Sm-Nd состава, микрозондовый анализ, рамановская, люминесцентная, ИК-Фурье, рентгеновская фотоэлектронная и эмиссионная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, метод дифракции отраженных электронов. В результате выполненных в ЦКП «Гео-аналитик» работ создана методическая основа для продолжения и расширения работ как в области физики и химии минералов, так и в области синтеза и исследования свойств функциональных материалов – синтетических аналогов минералов как прототипов перспективных материалов, а также для изучения процессов их образования и эволюции минералов как основы для разработки природоподобных технологий.

ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» готов сотрудничать со всеми заинтересованными организациями – академическими институтами, высшими учебными заведениями, геологическими партиями, экологическими, природоохранными и другими организациями по выполнению анализов широкого спектра природных и синтетических соединений, материалов и техногенных сред, в том числе с высоким пространственным разрешением, со следовым содержанием аналитов, а также по проведению учебно-методических курсов, школ, семинаров и тематических выставок.

#### 5. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. The authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

#### 6. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

#### 7. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Agashev A.M., Chervyakovskaya M.V., Serov I.V., Tolstov A.V., Agasheva E.V., Votyakov S.L., 2020. Source Rejuvenation vs. Re-Heating: Constraints on Siberian Kimberlite Origin from U-Pb and Lu-Hf Isotope Compositions and Geochemistry of Mantle Zircons. *Lithos* 364–365, 105508. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105508>.

Aksenov S.M., Ryanskaya A.D., Shchapova Y.V., Chukanov N.V., Vladykin N.V., Votyakov S.L., Rastsvetaeva R.K., 2021. Crystal Chemistry of Lamprophyllite-Group Minerals from the Murun Alkaline Complex (Russia) and Pegmatites of Rocky Boy and Gordon Butte (USA): Single Crystal X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy Study. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* B77, 287–298. <https://doi.org/10.1107/S2052520621000354>.

Merkulov O.V., Shchapova Yu.V., Uporova N.S., Zamyatin D.A., Markov A.A., Votyakov S.L., 2021. Vibrational and Luminescent Properties of Polycrystalline Zircon: Effect of Structural and Impurity Defects. *Journal of Solid State Chemistry* 293, 121783. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121783>.

Pankrushina E.A., Kobuzov A.S., Shchapova Y.V., Votyakov S.L., 2020. Analysis of Temperature-Dependent Raman Spectra of Minerals: Statistical Approaches. *Journal of Raman Spectroscopy* 51 (9), 1549–1562. <https://doi.org/10.1002/jrs.5825>.

Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Zamyatin D.A., Zaitseva M.V., Pankrushina E.A., 2020a. Mineral Concentrators of d- and f-Elements: Local Spectroscopic and LA-ICP-MS Studies of the Composition, Structure and Properties, Geochronological Applications. Publishing House of SB RAS, Novosibirsk, 424 p. (in Russian) [Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А. Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2020. 424 с.].

Shchapova Yu.V., Zamyatin D.A., Votyakov S.L., Zhidkov I.S., Kuharenko A.I., Cholakh S.O., 2020b. Short-Range Order and Electronic Structure of Radiation-Damaged Zircon According to X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals* 47, 51 <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01120-8>.