7.8. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Г.Н. Аношин, В.А. Бобров

Ф.Н. Шахов постоянно обращал внимание на необходимость освоения и использования новейших аналитических методов в геохимических исследованиях. Не случайно именно в отделе геохимии были организованы аналитические лаборатории с современным оборудованием для нейтронно-активационного, атомно-абсорбционного, гамма-спектрометрического, авторадиографического методов анализа, в которых были разработаны новые методики определения благородных, радиоактивных, редкоземельных и редких элементов с пределами обнаружения, позволяющими изучать практически любые экспериментальные и природные системы (Цимбалист, 1970; Бобров, Гофман, 1971; Аношин, 1977; Пархоменко и др., 1977; Миронов и др., 1989).

И это при том, что «минеральное сырье — это, несомненно, один из самых трудных объектов анализа, но и один из самых важных», по мнению академика Ю.А. Золотова.

Когда Г.Н. Аношин после окончания кафедры геохимии геологического факультета МГУ, созданной и руководимой А.П. Виноградовым, был рекомендован Л.В. Таусоном Ф.Н. Шахову и 1 сентября 1960 г. прибыл в Новосибирск, Ф.Н. Шахов сразу же посоветовал ему заняться геохимией золота. И хотя золото было известно в древности, а золоторудные месторождения разрабатывались примерно с этого же времени, в геохимическом плане золото было одним из самых малоизученных элементов, поскольку по своей распространенности в земной коре это значительно более «редкий элемент», чем так называемые редкие и рассеянные элементы в известных геохимических классификациях. Среднее содержание Au в земной коре — кларк, по А.П. Виноградову (1962), оценивалось как $5 \cdot 10^{-7}$ %, или 5 мг/т, что соответствует определению 5 атомов золота на миллиард атомов других элементов(!). Но согласно современным данным кларк золота еще ниже (примерно на полпорядка), и, таким образом, для проведения исследований по геохимии золота полвека назад была поставлена задача определения очень низких содержаний золота в горных породах и минералах, которые в химии относятся к ультраследовым. Эта труднейшая аналитическая задача была решена в от-

К.г.-м.н. В.А. Бобров

деле Ф.Н. Шахова, поэтому не случайно работы сотрудников отдела — Ю.Г. Щербакова, Г.Н. Аношина, Н.А. и Н.В. Росляковых, Б.А. Воротникова и др. — прочно вошли в золотой фонд исследований по современной геохимии золота и до сих пор цитируются в отечественной и зарубежной литературе.

Примерно с середины прошлого века ведущим аналитическим методом при анализе геохимических и космохимических объектов становится нейтронно-активационный анализ (НАА) в его радиохимическом (РНАА) и инструментальных вариантах (ИНАА). Достаточно отметить, что в 60–70-х годах XX столетия при анализе самых дорогостоящих образцов: лунного грунта, керна глубоководного бурения океанического дна, метеоритов и т. п., в подавляющем числе случаев использовался НАА. Его высокая чувствительность, низкие пределы обнаружения, многоэлементность (в ИНАА), независимость от чистоты химических реактивов (РНАА) и ряд других достоинств делали этот метод незаменимым при анализе геохимических, космохимических образцов и объектов окружающей среды. В отделе геохимии были успешно освоены оба варианта метода (РНАА и ИНАА). Здесь необходимо отметить Р.Д. Мельникову, которая за тридцать лет выполнила радиохимические нейтронно-активационные определения золота во многих тысячах проб самого разного состава. Большую помощь оказал Г.А. Пережогин, который был научным сотрудником ГЕОХИ (Москва). В эти годы с использованием оригинальных методик РНАА сотрудниками отдела получены фундаментальные результаты по геохимии золота, а впоследствии — серебра и платиновых металлов.

Поскольку работа с радиоактивными веществами имеет ряд санитарно-гигиенических ограничений и сложностей, в отделе стали развиваться химико-спектральные и атомно-абсорбционные методы определения кларковых содержаний золота и других благородных металлов. Были созданы оригинальные методики, основанные на предварительном экстракционном концентрировании золота, серебра и других благородных металлов. Проведены тысячи экспериментов по экстракционному концентрированию Au, Ag, ЭПГ

Д.г.-м.н. Г.Н. Аношин

и многих других элементов. Наряду с этим отрабатывались оптимальные и эффективные параметры атомно-абсорбционного анализа. Большой вклад в исследования по геохимии золота внесла В.Г. Цимбалист (1969, 1984; Цимбалист и др., 1972, 1983; Tsimbalist et al., 2000), которая с коллегами работала сначала в составе лаборатории Ф.Н. Шахова, затем в лаборатории ядерно-геохимических методов анализа (зав. лабораторией В.А. Бобров), а с 1987 г. в составе лаборатории аналитической геохимии (зав. лабораторией Г.Н. Аношин).

Существующие зачастую в геологической среде взгляды и мнения, что «достаточно иметь прибор, а остальное все приложится», являются весьма примитивными и не выдерживают какой-либо критики. Именно после наших успехов в этой области в апреле 1987 г. по инициативе А.А. Трофимука была организована первая в стране лаборатория аналитической геохимии, которой со дня основания до мая 2006 г., когда был упразднен ОИГГМ, руководил Г.Н. Аношин. Создание подобной лаборатории не только явилось определенной данью аналитическим и геохимическим достижениям, но и закрепило этот приоритет в развитии нового, интенсивно развивающегося направления. Отметим, что примерно в то же время на геолого-геофизическом факультете НГУ на кафедре минералогии и петрографии Г.Н. Аношин читал первый в стране курс аналитической геохимии для студентов-геохимиков, а позднее была опубликована первая рабочая программа этого курса.

Достигнутые лабораторией аналитической геохимии успехи вскоре ярко проявились при проведении экологической экспертизы проекта Катунской ГЭС (1988–1991), выполнявшейся временным научным коллективом Сибирского отделения Академии наук под руководством академика В.А. Коптюга, который в те годы был председателем СО АН, и академика О.Ф. Васильева. Лабораторию аналитической геохимии ОИГГМ СО РАН руководство Сибирского отделения привлекло к работам по этому проекту, когда сложилась крайне неприятная ситуация с определением ртути в водах Катуни, Новосибирского водохранилища и других объектов: были отмечены большие расхождения между определениями Hg в одних и тех же водных пробах, проводившимися в различных лабораториях страны.

Исходя из развиваемой нами научной концепции (Аношин, 2000, 2008) о существовании для определенных химических элементов в силу их физико-химических свойств и особенностей строения внешних электронных оболочек наиболее эффективных аналитических методов и методик, мы остановились на так называемом методе «атомной абсорбции — холодного пара», считавшемся ведущим аналитическим методом и применявшимся лабораториями Геологической службы США. На базе имеющихся приборов быстро собрали самодельную установку и сразу же начали получать надежные результаты. Отметим, что лаборатория выглядела во всех контрольных испытаниях, проводимых в том числе с участием лаборатории Национального бюро стандартов (США), весьма достойно. Анализы всех компонентов окружаю-

щей среды, выполненные в лаборатории аналитической геохимии, вместе с анализами, выполненными в институтах ИВЭП и ЧИПР, которые из ряда других лабораторий страны прошли многократные контрольные тестирования, легли в основу Итогового отчета СО РАН, представленного в различные правительственные инстанции страны. Вскоре после этого по решению Президиума Сибирского отделения лаборатория аналитической геохимии стала базовой лабораторией СО РАН по определению ртути и других тяжелых металлов в различных компонентах окружающей среды. Начиная с 1996 г. и по настоящее время лаборатория аналитической геохимии вместе с лабораторией редких элементов и экогеохимии, входившие в состав Аналитического центра ОИГГМ СО РАН, регулярно аккредитуются органами Госстандарта РФ. Остается добавить, что после работ по экспертизе Катунской ГЭС исследования, связанные с распространенностью ртути (а также других тяжелых металлов и радионуклидов) в различных компонентах окружающей среды Сибири, прочно вошли в орбиту научных интересов Г.Н. Аношина, который лично и в составе рабочей группы Научного комитета НАТО, под руководством академиков В.А. Коптюга, О.Ф. Васильева и профессора В. Байенса (Бельгия) получил ряд оригинальных научных результатов, опубликованных в международных изданиях.

В начале 70-х годов прошлого века на основании различных физико-химических представлений (энергии предпочтения ионов в кристаллических решетках и др.), а также впервые полученных оригинальных аналитических данных о распределении Au в породообразующих минералах Г.Н. Аношиным (1972, 1977) была высказана гипотеза об атомарном рассеянии золота в кристаллических решетках породообразующих минералов. Это вполне соответствовало представлениям В.И. Вернадского о рассеянии химических элементов вообще и рассеянии золота в частности. В лекции от 12 мая 1921 г. в Петрограде он отмечал: «...в конце восемнадцатого, начале девятнадцатого столетия это выявилось в том, что всюду находили золото. Его всюдность сделалась ясною и только ничтожность его количеств, не окупавшая его добычу, делала эти попытки практически неудобными. Рассеяние золота, найденное химическим путем, вошло в общее сознание». Отмечу, что все наши попытки применить различные современные физические и физико-химические методы для прямого экспериментального определения формы нахождения Au не имели успеха. Основной причиной этого являлось крайне низкое содержание золота (с общих геохимических позиций) в минералах. По нашей оценке кларк золота в земной коре составляет 1,0–1,5 мг/т, или $1{,}0 \cdot 10^{-7}$–$1{,}5 \cdot 10^{-7}$ %, что значительно ниже цифр, приводимых в литературе различными авторами. Если же мы говорим о распространенности элементов в различных геосферах, то тогда это понятие конкретизируем. Например, можно говорить о кларке Au в гидросфере, биосфере и т. д. Во всех иных случаях мы предлагаем использовать термины фон или фоновые содержания. Такой подход значительно облегчает использование многочисленных цифровых данных, полученных многими исследователями из смежных наук, работающими в области окружающей среды и экологии.

Следует отметить, что именно с появления первых стандартов горных пород Геологической службы США (гранита G-1 и диабаза W-1) началась фактически новая эра в метрологическом обеспечении аналитических работ в геологии и геохимии. Когда Г.Н. Аношин вплотную занялся радиохимическим нейтронно-активационным определением кларковых (т. е. на уровне

1,0–0,1 мг/т) содержаний золота, то ему для оценки правильности нашей РНАА методики определения Au как воздух понадобились известные стандарты Геологической службы США G-1 и W-1, по которым уже имелись в то время опубликованные определения золота. Он обратился к лидеру геохимии в СССР академику А.П. Виноградову, но лишь услышал в ответ: «молодой человек, эти стандарты представляют огромную ценность», что фактически явилось вежливым отказом. Тогда вопреки здравому смыслу Г.Н. Аношин написал, не спросив никакого разрешения у «власть имущих», в начале 1969 г. куратору Программы по стандартам горных пород Геологической службы США проф. Ф.Дж. Фланагану о своих проблемах и примерно через месяц получил не только маленькие бутылочки с уже знаменитыми первыми стандартами горных пород гранитом G-1 и диабазом W-1, но и солидную коробку с новой (второй) партией стандартов горных пород Геологической службы США, состоящей уже из шести образцов, и приглашение участвовать в аттестации этой серии стандартов, что и было проведено в конце этого же года им совместно с Г.А. Пережогиным. В 1976 г. эти результаты вместе с некоторыми другими были опубликованы в «USGS Professional Paper» и широко цитировались в литературе у нас в стране и за рубежом, поскольку оказались одними из наиболее достоверных. Впоследствии коллекция стандартов горных пород Геологической службы США использовалась в лаборатории ядерно-геохимических методов анализа ИГиГ для оценки правильности и точности определений редкоземельных элементов методом инструментального нейтронно-активационного анализа в стандартах горных пород, позднее подготовленных Институтом геохимии СО РАН и Государственным университетом в Иркутске.

Лаборатория ядерно-геохимических методов анализа ИГиГ СО АН была оснащена самым современным аналитическим оборудованием. Для облучения проб при проведении НАА использовался томский реактор при НИИ ядерной физики ТПИ, а для возбуждения рентгеновского излучения при проведении анализов методом РФА-СИ обращались в синхротронный центр

К.г.-м.н. В.Д. Страховенко в карьере Буготак Новосибирской области, 2007 г.

Института ядерной физики СО АН. Кроме того, лаборатория обеспечивала анализами с использованием соответствующих методов научно-исследовательские работы не только всего ИГиГ, но и других институтов (ИГ, ИЗК СО АН СССР, ГИ, ИГЕМ АН СССР, ДВГИ ДВО АН СССР и др.).

Основываясь на новых оригинальных представлениях, нами (Аношин и др., 1993; Цимбалист и др., 1999; Аношин, 2000) было предложено принципиально новое решение проблемы разложения трудновскрываемых проб при анализе на элементы платиновой группы (ЭПГ). Это прежде всего касалось разложения хромитов и хромититов, вскрытие которых наиболее сложно. Перевод различных компонентов этих образцов в раствор требует проведения различных химических операций, которые зачастую не гарантируют полного извлечения определяемых элементов, и прежде всего благородных металлов.

Использование механической активации в высоконапряженных мельницах, созданных в Институте геологии и геофизики СО АН СССР (С.М. Голосов, В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов и др.) не только повысило степень гомогенности анализируемых проб, что является обязательным или крайне желательным при определении золота и платиновых металлов, но и значительно интенсифицировало процесс растворения хромитов. В процессе механической активации происходит не только создание большой удельной поверхности навески хромита, но и одновременно образуется поверхность, на которой возникают активные возбужденные состояния, значительно увеличивающие скорость растворения. При сверхтонком измельчении хромитов в планетарной мельнице увеличивается их растворимость, даже в слаборазбавленной хлороводородной кислоте (1:3). Полученные данные показывают, что растворение хромита связано с ростом удельной поверхности, хотя скорость растворения несколько выше, чем скорость роста последней, что объясняется возникновением высокой активности поверхности в момент разрушения, определяющейся уровнем структурной перестройки поверхности слоя. Уве-

К.г.-м.н. Е.В. Лазарева проводит в поле экспресс-анализ вод и поровых растворов

Л.Д. Иванова за работой
на атомно-абсорбционном спектрометре

личение времени механохимической активации все же не позволяет достичь полного разложения хромита. Поэтому далее В.Г. Цимбалист и Г.Н. Аношин применили способ интенсификации процесса растворения хромита путем введения неорганических добавок. Эксперименты показали, что при добавлении воды (4 мас.%) скорость растворения хромита при сверхтонком измельчении увеличивается в 5 раз. Этот факт объясняется химическими реакциями, возникающими между разорванными связями на поверхности и молекулами воды (Shall, Somasundaran, 1984), которые влияют на величину поверхностной энергии.

Но возможна и несколько иная трактовка. С современных позиций нанохимии при сверхтонком измельчении методом механохимической активации по существу образуются наночастицы благородных металлов, имеющие иные свойства. Такие факты уже отмечены в литературе, в том числе и в нашем коллективном докладе на расширенном заседании Президиума Сибирского отделения РАН, проходившем в декабре 2007 г. (Жмодик и др., 2008).

В целом же, по нашему мнению, только сочетание современных физических методов с различными химическими операциями, в особенности такими, как разделение и концентрирование и ряд других, способно обеспечить прогресс в этой области, т. е. в достижении пределов обнаружения на уровне мг/т или даже мкг/т при анализе различных геолого-геохимических объектов, в том числе объектов окружающей среды.

Не менее важными в аналитической геохимии являются такие стадии единого аналитического процесса, как пробоотбор и пробоподготовка. В геолого-геохимических исследованиях важно и геохимическое опробование, поскольку в подавляющем большинстве случаев геохимик не имеет возможности сделать анализ интересующего его объекта в целом.

Еще один очень важный вопрос — выбор аналитического метода при проведении конкретных геолого-геохимических или экологических исследований. Здесь можно привести два примера.

Когда Ф.Н. Шахов предложил Г.Н. Аношину заняться геохимией золота, то услышал в ответ: «А как можно заниматься геохимией золота, не имея ме-

К.х.н. В.Г. Цимбалист за работой

тода его определения?», на что Ф.Н. Шахов твердо сказал: «А Вы попробуйте». В следующий раз на вопрос Ф.Н. Шахова: «А что нужно для определения золота?», он ответил: «Для этого необходим радиохимический нейтронно-активационный анализ». Надо сказать, что Ф.Н. Шахов дал Г.Н. Аношину полный карт-бланш для организации радиохимической группы в составе своей лаборатории.

Второй пример — это выбор и разработка аналитического метода определения фоновых концентраций ртути в различных компонентах окружающей среды. Мы быстро достигли предела обнаружения Hg в водах — 0,01 мг/т, или 0,01 мкг/л, в то время как $ПДК_{Hg}$ питьевых вод для нашей страны — 0,5 мкг/л. Дальнейшее снижение предела обнаружения Hg лимитировалось только отсутствием так называемых «free mercury» химических реактивов, которые безо всяких проблем выпускаются за рубежом.

Размышляя над этим опытом, пришли к идее о том, что для большинства химических элементов в силу их физико-химических свойств существуют наиболее оптимальные аналитические методы их определения в тех или иных объектах (Аношин, 2008). Например, для Au очень эффективно применение радиохимического нейтронно-активационного анализа, а для Ag и платиновых металлов, за исключением Ir, при использовании этого метода возникают серьезные проблемы. В то же время для Ag, например, эффективно использование экстракционного атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией, для Hg — это, конечно же, метод атомной абсорбции — холодного пара и т. д.

Очень важной проблемой является чистота химических реактивов при использовании высокочувствительных методов и приборов. Получив высокоразрешающий масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Element фирмы «Finnigan» (Германия), лаборатория вплотную столкнулась с этой проблемой. Оказалось, что минеральные кислоты даже марки ОСЧ не удовлетворяют требованиям метода и прибора. Необходима их дополнительная очистка на специальных установках, которые удалось приобрести. Для очистки дистиллированной воды при финансовой поддержке РФФИ удалось

купить достаточно дорогую установку Millique фирмы «Миллипор». К сожалению, при закупке прибора не был продуман вопрос о создании «чистых» комнат, и освоение прибора сильно задержалось.

При решении сложнейших геолого- и эколого-геохимических задач совершенствуются и развиваются методы аналитической геохимии, поскольку традиционная аналитическая химия в большинстве своих задач не имеет дела с определением столь низких концентраций (на уровне 10^{-8}–10^{-10} % и ниже). Исключением является разработка методов и приборов для определения следовых количеств загрязняющих веществ и ВВ для целей экологии и спецзадач, описанная в гл. 9. Не так далеко то время, когда будут синтезированы групповые экстрагенты на благородные металлы с коэффициентами распределения 1000 и более (такие работы ИГиГ проводил совместно с НИОХ СО РАН в начале 90-х годов, но из-за последующего развала страны эти перспективные исследования были прекращены), что позволит оптимально сочетать эффективные методы концентрирования химических элементов с современной высокочувствительной инструментальной техникой (например, ИСП-МС, РФА-СИ и др.). Это может быть новым этапом развития в аналитической геохимии, которая уже охватывает некоторые направления других естественных наук. Новые возможности для проведения тонких геохимических изотопных исследований дает применение мультиколлекторных масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, а также развитие метода лазерной абляции и его применение в сочетании с индуктивно-связанной плазмой высокого разрешения, в том числе и для изотопных исследований.

В настоящее время в физических и химических науках значительные усилия направлены на исследования, связанные с определением и созданием условий и процессов, при которых образуются и стабильно существуют наночастицы благородных металлов. В науках о Земле активно обсуждаются вопросы, касающиеся выявления условий образования и миграции наночастиц в различных геологических процессах (Жмодик и др., 2000). Изучение золоторудных месторождений показывает, что наряду с золотом различной гранулометрической размерности в значимых количествах присутствуют и субмикронные его формы, находящиеся в дисперсном ультратонком состоянии в сульфидах, так называемое «невидимое» или упорное золото. Проблема упорного золота и элементов платиновой группы тесно связана с проблемой выяснения форм нахождения этих элементов и механизмов их вхождения в минералы, и прежде всего сульфиды и углеродсодержащие минералы. Данные о составе и структуре субмикронных частиц, кластеров и наночастиц позволяют получить новую информацию о геохимических процессах и условиях формирования полезных ископаемых.

В лаборатории аналитической геохимии в самом начале 90-х годов проводились работы совместно с ВМК «Оптоэлектроника» (С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин, В.А. Лабусов, А.Н. Путьмаков) на основе известного сцинтилляционного спектрального анализа (СЭСА) по определению золота и ряда других элементов в дисперсных геологических пробах (Б. Бинек, Я.Д. Райхбаум, С.И. Прокопчук и др.), который успешно использовался в Институте геохимии СО РАН в Иркутске и других лабораториях с середины XX столетия. Основная область применения при проведении поисковых геолого-геохимических и биогеохимических работ традиционного СЭСА — приближенно-количественные определения. Этот метод по ряду причин не нашел еще широкого применения в аналитических лабораториях, особенно из-за отсутствия серийных приборов.

Разработанный кинетический спектральный способ (КСС) выявления распределения частиц благородных металлов (БМ) по массе и концентрации искомых элементов в дисперсной пробе (Пат. РФ № 2357233 от 27 мая 2009 г. / С.Б. Заякина, В.А. Лабусов, Г.Н. Аношин, А.Н. Путьмаков) является дальнейшим развитием метода СЭСА на основе применения новой системы регистрации спектров, которая дает принципиально новые возможности для исследования вещества.

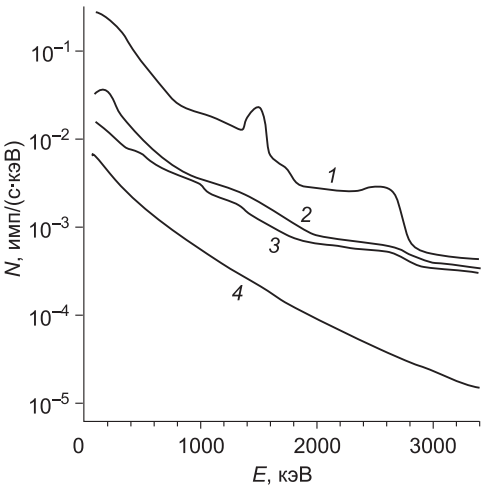
Способ КСС реализован на спектрографе ДФС-8 с решеткой 1200 шт./мм, в кассетной части которого была установлена фотодиодная линейка (Заякина и др., 2007), позволяющая за одну секунду регистрировать 200 спектров, каждый из которых содержал информацию о содержании элементов в образце массой $5 \cdot 10^{-5}$ г.

Использование зависимостей изменения концентраций искомых элементов от времени поступления пробы в плазму с учетом ее массы, вводимой в плазму за время регистрации одного спектра, позволяет расчетным путем определить массу отдельных частиц БМ и концентрацию искомых элементов в микропорции пробы (10^{-5} г). Новый способ регистрации (Заякина и др., 2007) был опробован на наборе стандартных образцов состава руды россыпного месторождения платиновых металлов СОП, разработанных в НИИ прикладной физики при Иркутском государственном университете. Набор этих образцов предназначен для градуировки сцинтилляционных спектрометров.

Предложенный способ регистрации дает эффективный инструмент для изучения распределений частиц в исследуемом объекте; по данным гистограммы можно судить о массе частиц и концентрации в них БМ. Одновременная регистрация спектра пробы двумя способами дает не только мощный инструмент геохимикам и минералогам для определения количественного содержания БМ в пробе, но и информацию о формах нахождения элементов в пробе. Для дальнейшего развития данного способа необходимо разработать новейшую систему регистрации спектров со временем экспозиции до нескольких микросекунд, а также программное обеспечение метода, необходимое для автоматического расчета сигналов от отдельных частиц пробы. Конечным результатом должна быть регистрация наночастиц различных элементов, и прежде всего благородных металлов, в геологических и других дисперсных материалах и соответствующих процессах.

Методы определения природных и техногенных радионуклидов в геохимических исследованиях активно разрабатывались в отделе геохимии. В связи с постановкой задачи низкофоновой радиометрии в отделе Ф.Н. Шахова для решения различных геохимических задач была организована новая лаборатория под руководством Ф.П. Кренделева, единственным сотрудником которой первое время был В.А. Бобров, специализировавшийся по низкофоновой радиометрии.

С 1964 г. во вновь созданной лаборатории началась работа над проектом создания специального низкофонового помещения. Проработка проекта основывалась на изучении содержания радионуклидов в регистрирующих детекторах, конструктивных и защитных материалах. На тот период самым перспективным детектором гамма-излучения являлся иодистый натрий, активированный таллием, на основе которого выращивались монокристаллы на Усольском химкомбинате. Технология выращивания обеспечивала сохранение очень низкого уровня собственной радиоактивности исходных материалов, содержание Th, U не более 10^{-3} г/т, а K — не более 10^{-1} г/т. Использование титанового кожуха и оптически чистого кварцевого стекла



Фоновые спектры сцинтилляционного спектрометра на примере кристалла NaI(Tl) размером 200 × 200 мм.

1 — кристалл расположен в помещении на уровне поверхности земли в свинцовой оболочке с толщиной стенок 10 см; *2* — кристалл помещен в камеру низкого фона; *3* — то же, с дополнительной защитой из вольфрама; *4* — в оз. Байкал, глубина погружения 130 м.

в комбинации с фотоэлектронным умножителем ФЭУ 49Б (завод «Экран») позволили получить уникальные по радиационной чистоте образцы сцинтилляционных детекторов с массой сцинтиллятора в 23 кг. Собственная радиоактивность такого детектора в условиях полного подавления проникающего гамма-излучения космической природы (на глубине 130 м от поверхности Байкала) в расчете на грамм сцинтиллятора составила величину 0,004 имп/мин в диапазоне гамма-излучения радионуклидов рядов урановой и ториевой серии 46–3600 кэВ.

Если первая часть проекта — выбор сцинтиллятора — решалась успешно, то задача по созданию низкофонового помещения (выбор варианта) требовала особого рассмотрения. Пионерами в создании помещений низкого фона, пожалуй, можно назвать биофизиков. Необходимость измерения радиоактивности человека заставила подойти к решению этого вопроса со всей тщательностью. К моменту Женевской конференции 1955 г. биофизики выработали вполне определенный тип такого помещения. Обычно это изолированное помещение ниже уровня дневной поверхности. Грунт, окружающий непосредственно измерительную камеру, иногда заменяется материалом с низкой собственной радиоактивностью (специальные марки бетона, дистиллированная вода, некоторые типы ультраосновных пород). В других случаях используются шахты, штольни в низкорадиоактивных породах, подземные станции метрополитена, подвальные помещения многоэтажных сооружений. Измерительная камера изготавливается из чугуна, стали, свинца. Толщина ее должна обеспечивать снижение гамма-излучения окружающего оборудования, строительных конструкций помещения и обслуживающего персонала практически до уровня статистических флуктуаций собственного фона камеры. Для чугуна и стали эта толщина составляет 20 см. Очень важна химическая чистота тяжелого металла (чаще всего свинца), используемого в качестве тонкого экрана внутри камеры. Роль его состоит в том, чтобы «снять» радиоактивность чугуна, стали и также низкоэнергетическую часть рассеянного гамма-излучения, вызванного взаимодействием частиц проникающего космического излучения с материалом камеры и строительных конструкций. Для ослабления характеристического излучения K_x (72 кэВ), которое возбуждается в свинце в процессе поглощения высокоэнергетического гамма-излучения, используется кадмий (толщина 1 мм), а для поглощения рентгеновского излучения кадмия — слой меди (0,4–0,8 мм). Во всех случаях глубина заложения бункера или мощность экрана, создаваемого грунтом, — достаточно действенное средство снижения фона, вызываемого космическими частицами.

Чл.-кор. АН СССР
Ф.П. Кренделев

Благодаря исключительной энергии и целеустремленности Ф.П. Кренделева, в 1969 г. был реализован проект размещения в бункере на глубине 9 м от поверхности земли измерительной камеры с внутренним объемом 8 м^3. Стальная измерительная камера — это точная копия камеры СИЧ (спектрометр излучения человека) Института атомной энергии им. И.В. Курчатова. Камера изготовлена из десятимиллиметровых прокатных листов стали Кузнецкого металлургического комбината (КМК), но не содержащих «меченых атомов» в виде Co-60 или Cs-137. Фон в бункере, равный 4 мкР/ч, снижается 20-сантиметровой стенкой стали до 0,1 мкР/ч. Фоновый индекс камеры по показаниям низкофонового сцинтиблока (NaI(Tl) 200 × 200 мм) составляет 0,02 имп/мин на грамм сцинтиллятора в диапазоне гамма-излучения радионуклидов рядов урановой и ториевой серии 46–3600 кэВ, что значительно ниже фонового индекса в подобных стальных камерах в Обнинске, Москве и Ленинграде.

Созданную в ИГиГ камеру низкого фона естественной радиоактивности, удачно названную Ф.П. Кренделевым «КАНИФЕР», можно рассматривать как фоновую в диапазоне гамма-излучения естественных радионуклидов. Ослабление проникающего космического излучения бетонным пере-

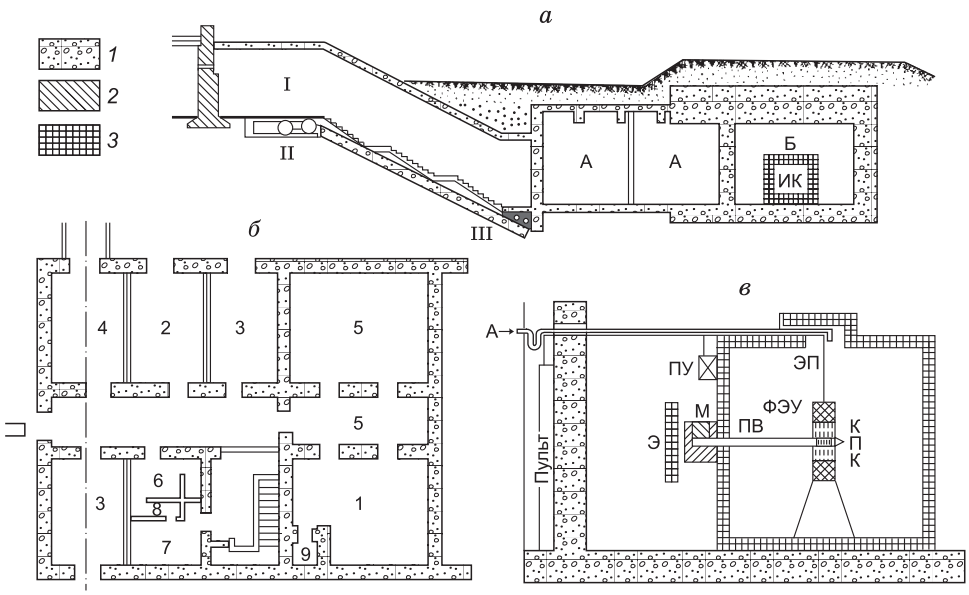


Схема КАНИФЕРа.

а — аппаратурный зал (А), бункер (Б), измерительная камера (ИК); I — переход и бремсберг, II — лебедка, III — тележка; *1* — бетон; *2* — кирпич; *3* — свинец; *б* — подсобные помещения в подвальном этаже кернохранилища; *в* — измерительная камера: А — чистый воздух, К — кристаллы (сцинтилляторы), М — механизм подачи проб, П — проба, ПВ — пробоввод, ПУ — предусилитель, Э — экран, ЭП — электропитание, ФЭУ — фотоэлектронный умножитель.

К.г.-м.н. М.С. Мельгунов проводит измерения в КАНИФЕРе

крытием и дополнительным слоем грунта не превышает 2,5 раза, но, благодаря низкой радиоактивности стали КМК, при измерении облученных в ядерном реакторе особочистых образцов искусственного кварца и кремния удалось обнаружить концентрации золота на уровне 10^{-9} г/т, натрия, мышьяка и сурьмы на уровне 10^{-6} г/т.

В 1972 г. на полупроводниковом детекторе в КАНИФЕРе в воздушных фильтрах сентябрьского отбора в северной приэкваториальной зоне (8-й рейс НИС «Дмитрий Менделеев») обнаружена характерная группа искусственных радионуклидов недавних по времени ядерных испытаний (Атолл Бикини, Франция). В 1980 г. установлена концентрация 27 химических элементов в лунном реголите (Луна-24), включая редкоземельные, гафний, тантал, торий, уран и золото после облучения тепловыми и надтепловыми нейтронами. Однако в спектре реголита не было обнаружено гамма-линий иридия, что интерпретируется как метеоритная контаминация лунной поверхности (Лунный грунт из Моря Кризисов. М.: Наука, 1980). Таким образом, использование измерительного комплекса на базе КАНИФЕРа в исследованиях позволило получить результаты мирового уровня уже в 70–80-х годах.

Позже была установлена доля чернобыльского радиоцезия, выпавшего на территорию Западной Сибири (не более 10 %) и Горного Алтая (не более 2–3 %), по сравнению с запасами радиоцезия от глобальных и региональных поступлений конца 50-х–начала 60-х годов на основе измерений Cs-134 и Cs-137 в КАНИФЕРе образцов почв и хвои.

Фоновые характеристики КАНИФЕРа послужили основанием для выбора Института геологии и геофизики в качестве базовой лаборатории при выполнении прикладной программы КУРТ: поиск низкофоновых сырьевых материалов, контроль технологического процесса, испытание опытных образцов сцинтилляторов. На основе радиогеохимических исследований по прогнозу В.А. Боброва и А.Д. Ножкина открыт ряд месторождений гранулированного кварца, пригодного для промышленной реализации программы КУРТ. Разработан способ получения с рекордно низким уровнем радиоактивности боросиликатного стекла для оболочек фотоэлектронных умножителей на заводе «Экран» (А.с. № 1533238. 1989 / В.А. Бобров и др.).

Актуальность исследований и высокий научный уровень отмечались академиком А.П. Александровым в письмах академикам А.А. Трофимуку и В.А. Коптюгу. По итогам конкурса Сибирского отделения за 1986–1990 гг. работа, выполненная под руководством В.А. Боброва, удостоена 1-го места.

Современное состояние низкофоновой гамма-спектрометрии на основе новейших образцов сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов (полученных в процессе работы по теме КУРТ) позволяют в КАНИФЕРе оп-

ределять искусственные и естественные радионуклиды на уровне 10^{-16} Ки, что дает возможность контролировать загрязненность радионуклидами на уровне 0,01 мКи/км^2 при существующем глобальном заражении фоновых районов Сибири на уровне 30–70 мКи/км^2.

Принимая в качестве фонового индекса показания сцинтиллятора NaI(Tl) 200 × 200 мм, создан вариант передвижной «малой» низкофоновой сцинтилляционной установки с облегченной свинцовой защитой (700 кг) с фоновым индексом 0,05 имп/мин на грамм сцинтиллятора в диапазоне гамма-излучения радионуклидов рядов урановой и ториевой серии 46–3600 кэВ. Вариант такой полевой низкофоновой гамма-спектрометрии успешно использовался в течение 25 лет на месторождениях урана в Хакасии и Забайкалье, на Телецком озере, на борту научно-исследовательских судов в Черном море и Тихом океане.

Впервые в практике океанологических работ на борту НИС «Дмитрий Менделеев» применена низкофоновая гамма-спектрометрия как экспресс-метод оценки скорости образования глубоководных океанологических осадков с временным диапазоном в 500 тыс. лет. Основанием для постановки работ явилась научная идея о слабой подвижности радона и возможном его вхождении в газогидраты (Геолого-геофизические исследования в юго-восточной части Тихого океана. М.: Наука, 1976).

В 1986 г. на борту НИС «Академик Виноградов» проведены определения радиоактивности глубоководных осадков в зоне распространения железомарганцевых конкреций, по результатам которых высказано предположение о размытой поверхности донных осадков, перекрытых современным (радиоактивным) слоем биотурбации, являющимся питательным для образования марганцево-железистых нодулей (Микроэлементный состав осадочных толщ как показатель условий их формирования / Под ред. Ю.Г. Щербакова, В.М. Гавшина. 1989).

Победители конкурса прикладных работ СО РАН — в КАНИФЕРе ИГиГ с изделием из «ультрачистого» кварца. Слева направо: заведующий лабораторией к.г.-м.н. В.А. Бобров, д.г.-м.н. А.Д. Ножкин, вед. инженер В.С. Пархоменко

Потоки радона в атмосферу, содержание естественно радиоактивных элементов и Cs-137 выявлены в верхних горизонтах осадков непосредственно на берегу Телецкого озера на основе данных низкофоновой сцинтилляционной гамма-спектрометрии (Геология и геофизика. 1999. Т. 40, № 4; 2002. Т. 43, № 1–2). В 1997 г. были опубликованы результаты нейтронно-активационного анализа изверженных пород о. Пасха и о. Сала-и-Гомес (коллекция образцов, собранная Ф.П. Кренделевым в августе 1972 г. во время 8-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев») как логическое завершение геохимических исследований вулканических пород этих островов (Пузанков, Бобров. Геохимия. 1997. № 7). Таким образом, благодаря Ф.П. Кренделеву, стоявшему у истоков развития гамма-спектрометрии в Сибирском отделении, удалось реализовать низкофоновое направление и выполнить ряд уникальных исследований по геохимии естественных радиоактивных элементов и радиоцезия.

Приведенные примеры убедительно свидетельствуют о тех больших научных и прикладных достижениях, которые были получены в отделе геохимии Института геологии и геофизики СО АН, созданного Ф.Н. Шаховым. Одно из этих достижений — развитие, по существу, нового научного направления — аналитической геохимии. О перспективах развития геохимических исследований в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН говорилось на собрании коллектива научных сотрудников. Было высказано мнение, что методы геохимии использует большинство лабораторий института и что-либо дополнительное для усиления этого направления не требуется. С одной стороны, это мнение вызывает чувство гордости за то, что методы, создаваемые в отделе геохимии, стали востребованы всеми отделениями института, а с другой — чувство досады, поскольку такое отношение абсолютно не на пользу общему делу. Вероятно, к месту будет напомнить, что геохимия стала одним из главных направлений исследований, поддерживаемых Американским геофизическим обществом и Американским геофизическим объединением.

В заключение, перефразируя известное выражение крупнейшего канадского геохимика Д.М. Шоу (1969), который в своей уже упоминавшейся блестящей книге писал: «Геохимия — это компиляция анализов неточных, невоспроизводимых и несогласующихся», мы можем констатировать: *аналитическая геохимия — это система анализов точных, воспроизводимых и согласующихся!* Именно аналитическая геохимия должна быть неразрывно связана с тем подходом, который в современной метрологии химического анализа обозначается как Quality Assurance — современная система обеспечения качества химического анализа.

Все вышеприведенные успешные примеры решения задач аналитической геохимии относятся в основном к созданию новых методик или приемов улучшенного применения аппаратуры, созданной за рубежом. Принципиально иным выглядит опыт химико-аналитических разработок, описанный в гл. 9.

Другу-геофизику

Мы с тобой такие разные,
Будто выросли в разных странах:
Геофизика — словно Евразия,
Минералогия — как Гондвана.
Евразия — схема, тобой собранная,
Границы государств — красными проводками...
И никнут руки мои, листья сорванные,
Перед твоими могущественными руками.
Но мне, как, наверное, древней язычнице,
В сверканье кристаллов все чудятся зори...
Да солнце над древнею сушею видится,
Да море — еще без названия море.

Н.А. Кулик, к.г.-м.н.