

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

*На правах рукописи*

*Ахм*

**АХМЕТЖАНОВ ТИМУР ФАРИТОВИЧ**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В  
РУДАХ И ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ  
ПРЯМЫМИ МЕТОДАМИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

Специальность – 1.4.2 — Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 2023

Работа выполнена на кафедре лазерной химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель

**Попов Андрей Михайлович**

*Кандидат химических наук*

Официальные оппоненты:

**Ревенко Анатолий Григорьевич**

*Доктор технических наук*

ФГБУН Институт земной коры СО РАН,  
старший научный сотрудник

**Панчук Виталий Владимирович**

*Доктор физико-математических наук*

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет», доцент

**Зуев Борис Константинович**

*Доктор технических наук, профессор*

ГЕОХИ РАН, главный научный сотрудник

Защита диссертации состоится 13 сентября 2023 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: [dissovet02.00.02@mail.ru](mailto:dissovet02.00.02@mail.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.5/2538>

Автореферат разослан «    » мая 2023 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Ананьева И.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют интерес для производства катализаторов, магнитов, аккумуляторов и высокотехнологического оборудования, такого, например, как электродвигатели и микроэлектроника. Среди источников РЗЭ можно выделить используемые в настоящее время, например, ниобиевые или урановые руды, содержащие 0.1-1 масс. % РЗЭ, и перспективные — железомарганцевые конкреции (ЖМК) с содержаниями РЗЭ не выше 0.1 масс.%. Многие фундаментальные исследования этих источников РЗЭ требуют высокоточного определения каждого элемента, для чего используют затратные по времени и ресурсам лабораторные методы, такие как АЭС/МС-ИСП и нейтронно-активационный анализ. С другой стороны, для сортировки проб на конвейерной ленте в режиме реального времени или при проведении полевых работ в геохимии перспективно использование полуколичественных оценок содержания РЗЭ (относительная систематическая погрешность  $\leq 30\%$ ) без привлечения высокоточных методов анализа. Для решения таких задач подходят экспрессные и портативные варианты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС), для которых существует ряд коммерчески-доступных портативных спектральных систем. Обратная сторона экспрессности и портативности этих систем – их плохая чувствительность и низкое спектральное разрешение.

Плохая чувствительность современных коммерчески-доступных портативных РФА- и ЛИЭС-систем делает невозможным определение РЗЭ в ЖМК из-за низких содержаний. Поэтому разработка способов оценки содержания РЗЭ в ЖМК для их сортировки при использовании этих систем является актуальной. Поскольку РЗЭ накапливаются в ЖМК в процессе их формирования и роста, а возраст ЖМК коррелирует с отношением основных элементов (Mn, Fe), эти элементы, как *элементы-индикаторы*, широко используются в океанологической практике для приближенной оценки содержания РЗЭ. Поэтому в настоящей работе предлагается определение элементов-индикаторов РЗЭ в ЖМК.

Низкое спектральное разрешение любых портативных измерительных систем приводит к спектральным наложениям линий Ce, La, Nd, Pr, Sm и основных компонентов (Fe, Ti) ниобиевых и урановых руд. Поэтому для входящего контроля отбираемого сырья актуальна разработка подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm. Поскольку для определения высоких содержаний РЗЭ в соответствующих рудах на конвейерной ленте пригодны крупногабаритные системы, то не менее актуальной является задача изучения влияния спектрального разрешения на правильность анализа. Для решения проблемы спектральных наложений применяются многомерные регрессионные модели. Важно, чтобы с их помощью можно было проводить определение аналитов в любых взаимных соотношениях. Для этого в градуировочном наборе коэффициент попарной корреляции содержаний аналитов должен быть близок к 0. К сожалению, при использовании доступных стандартных образцов для анализа руд возникает проблема высокой попарной корреляции содержаний РЗЭ. Так, в стандартных образцах ниобиевых и урановых руд этот коэффициент близок к 1. Для решения этой проблемы используются различные планы эксперимента, однако они имеют существенные недостатки: либо они не многоуровневые (т.е. созданы не для построения градуировочных

зависимостей), либо имеют квадратичную зависимость числа образцов от количества уровней содержания, либо коэффициент попарной корреляции остается значительно выше нуля. В настоящей работе предлагается использовать многомерную регрессию, основанную на проекции на латентные структуры (ПЛС), в сочетании с планом эксперимента, который лишен описанных недостатков и ранее не применялся при определении содержания РЗЭ в рудах с помощью РФА- и ЛИЭС-систем.

**Цель работы** состояла в разработке подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в образцах ниобиевых и урановых руд, а также подходов к оценке содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях с помощью элементов-индикаторов при использовании портативных РФА- и ЛИЭС-систем.

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

1. Выбрать наиболее интенсивные эмиссионные линии свободные от эффекта самопоглощения для анализа руд и конкреций путем проведения термодинамического моделирования спектров лазерной плазмы.

2. Разработать план эксперимента, позволяющий получить сетку концентраций пяти редкоземельных элементов с как можно более низкой попарной корреляцией для подготовки набора градуировочных образцов, состоящего из смесей оксидов РЗЭ, железа и титана, позволяющего определять содержание РЗЭ в любых соотношениях с помощью многомерных регрессионных моделей.

3. Путем сравнения правильности определения отношения элементов-индикаторов (Mn, Fe) различными вариантами ЛИЭС-анализа и РФА сделать выводы о применимости предложенных подходов к оценке содержания РЗЭ в ЖМК Карского моря.

4. Путем сравнения правильности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm, достигнутой при использовании одномерных и многомерных регрессионных моделей, сделать выводы о применимости предложенных подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении этих элементов в рудах методом ЛИЭС; провести апробацию подходов с помощью коммерчески-доступной портативной системы «Z-300».

5. Путем сравнения правильности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах и конкрециях методом РФА в вариантах с полным внутренним отражением и с волновой дисперсией при использовании одномерных и многомерных регрессионных моделей сделать выводы о применимости предложенных подходов к решению проблемы спектральных наложений.

### **Научная новизна**

Разработаны подходы к оценке содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях при использовании портативных ЛИЭС-систем, основанные на прямом экспрессном определении отношения элементов-индикаторов (Fe, Mn). Показано, что предложенный и использованный в настоящей работе план эксперимента, состоящий из набора 20 градуировочных образцов с низким попарным коэффициентом корреляции содержаний Ce, La, Nd, Pr, Sm ( $<0.03$ ) с 20 уровнями и 5 факторами, позволяет построить регрессионные модели на основе ПЛС для определения содержания РЗЭ в рудах методами ЛИЭС и РФА. Показано, что методика с использованием ПЛС регрессии в сочетании с планом эксперимента позволяет улучшить правильность определения Ce, La и Nd с помощью РФА

с энергетической дисперсией, Ce, La, Nd, Pr и Sm с помощью РФА с волновой дисперсией и Ce, La и Nd с помощью ЛИЭС.

### **Практическая значимость**

Предложен способ прямого экспрессного полуколичественного определения отношения элементов-индикаторов (Fe, Mn) содержания РЗЭ методом ЛИЭС в железомарганцевых конкрециях Карского моря, который может найти применение при проведении как океанологических исследований, так и для входящего контроля отбираемого сырья. Разработаны способы прямого полуколичественного определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в ниобиевых и урановых рудах с помощью ЛИЭС или РФА, которые могут найти применение при проведении экспрессной сортировки сырья как при геохимических поисковых работах, так и на ленте конвейера.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Термодинамическое моделирование спектров лазерно-индуцированной плазмы позволяет выбрать аналитические линии свободные от эффекта самопоглощения в образцах руд и железомарганцевых конкреций.
2. Вариант ЛИЭС без градуировочного графика позволяет проводить полуколичественное определение элементов-индикаторов (Fe, Mn) содержания РЗЭ в морских ЖМК.
3. Предложенный и использованный в настоящей работе план эксперимента позволяет рассчитать сетку содержаний Ce, La, Nd, Pr и Sm с низким попарным коэффициентом корреляции ( $<0.03$ ) в градуировочном наборе.
4. Многомерная регрессия на основе ПЛС в сочетании с планом эксперимента позволяет улучшить правильность определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в ниобиевых и урановых рудах с помощью ЛИЭС и РФА, а также Ce, La, Nd, Pr и Sm в ЖМК методом РФА с волновой дисперсией.

### **Степень достоверности**

Достоверность полученных результатов на каждом этапе работ обеспечивалась в первую очередь анализом независимого тестового набора стандартных образцов известного состава, а также использованием современных методик, средств обработки результатов экспериментов и применением современного рентгенофлуоресцентного и лазерно-искрового эмиссионного спектрометрического оборудования. Статистическая обработка результатов проводилась в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, ГОСТ Р ИСО 16269-4-2017, ГОСТ Р ИСО 3534-1-2019, МИ 2175-91 ГСИ.

### **Соответствие паспорту научной специальности**

Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.2 – Аналитическая химия по областям исследований:

- методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.);
- математическое обеспечение химического анализа;

### **Апробация результатов исследования**

Основные результаты работы были представлены на конференциях:

**2022 год:** Международная конференция «13<sup>th</sup> Winter symposium on Chemometrics», Москва, Россия, 28 февраля – 4 марта.

**2020 год:** Международная конференция «12<sup>th</sup> Winter symposium on Chemometrics», Саратов, Россия, 24 – 28 февраля.

**2018 год:** Международная конференция «IX международная конференция "Инновации в химии: достижения и перспективы" форума студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов - 2018"», Москва, Россия, 9 – 13 апреля.

**2017 год:** Международная конференция «9<sup>th</sup> EuroMediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy», Пиза, Италия, 12 – 16 июня.

### **Публикации**

По материалам работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия», и 4 тезиса докладов на международных конференциях.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключался в поиске, систематизации и анализе данных литературы по теме работы, планировании, постановке и проведении экспериментов, обработке, интерпретации полученных результатов и подготовке их к публикации. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю, за исключением работ [Pashkova G.V., Chubarov V.M., **Akhmetzhanov T.F.**, Zhilicheva A.N., Mukhamedova M.M., Finkelshtein A.L., Belozerova O.Yu. // Spectrochim. Acta Part B. 2020. V. 168. 105856] и [Popov A.M., **Akhmetzhanov T.F.**, Zaytsev S.M., Drozdova A.N., Kalko I.A., Labutin T.A. // J. Anal. At. Spectrom. 2022. V. 37. P. 2144–2154], в которых вклад автора состоял в выполнении и обработке части экспериментов.

### **Структура и объём работы**

Полный текст работы состоит из 5 глав и включает 150 страниц, в том числе 41 рисунок и 17 таблиц. Список литературы содержит 285 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и поставленные задачи исследования, раскрыта научная новизна работы и показана ее практическая значимость, степень ее апробации, структура и объём, указаны публикации по теме исследования.

### **Обзор литературы**

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, в котором подробно и критически обсуждены как хорошо зарекомендовавшие себя подходы, так и новейшие достижения в области определения редкоземельных элементов рядом наиболее часто используемых аналитических методов. В разделе «Краткое описание объектов

исследования и сложностей их анализа» изложены общие сведения, касающиеся объектов настоящего исследования, и сведения о том, какими затруднениями характеризуется их анализ современными аналитическими методами. Раздел «Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой» содержит в себе описание проблем, которые вызывает схожесть физико-химических свойств РЗЭ, и подходов, применяемых для решения этих проблем. В разделе «Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой» обсуждаются проблемы характерные для этого аналитического метода и способы их устранения посредством соответствующей пробоподготовки или математической обработки сигналов. Раздел «Атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией» содержит описание ряда работ, посвященных определению РЗЭ, однако их число невелико в связи с существенными трудностями, ограничивающими применимость этого метода. В разделе «Спектрофотометрия и люминесценция» рассмотрены работы, посвященные определению РЗЭ в растворах и сложности, связанные с недостатком селективности спектрофотометрии, а также ограниченный ряд работ, посвященных применению люминесценции некоторых комплексов РЗЭ. В разделе «Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором» рассматриваются особенности применения лазерного пробоотбора (в частности, фракционирование) в дополнение к сложностям масс-спектральной регистрации. Раздел «Нейтронно-активационный анализ» содержит в себе обзор работ по определению РЗЭ в геологических объектах с применением как инструментального, так и радиохимического варианта метода. Раздел «Рентгенофлуоресцентный анализ» посвящен проблемам определения РЗЭ при регистрации спектров с волновой и энергетической дисперсией в классической схеме, а также в схеме с полным внешним отражением. В разделе «Оптическая эмиссионная спектрометрия» рассмотрены возможности дуговых и искровых эмиссионных спектрометров, а также дугового двухструйного плазматрона для определения содержания РЗЭ в порошкообразных пробах. В разделе «Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия» рассмотрены немногочисленные работы по ЛИЭС-определению РЗЭ в геологических образцах. В разделе «Многомерная регрессия» кратко описаны основные идеи использования многомерных регрессионных моделей и некоторые успехи в решении проблемы спектральных наложений. Раздел «Подходы к планированию эксперимента» на примере ряда работ раскрывает необходимость применения специальных планов эксперимента для построения многомерных регрессионных моделей. На основании обзора литературы сделаны выводы, подтверждающие актуальность выбранной темы исследования и способов решения поставленных задач.

### **Экспериментальная часть**

**Во второй главе** перечислены реагенты, образцы и аппаратура, использованные в работе, дано описание пробоподготовки, методик экспериментов и обработки результатов.

В работе использовались стандартные образцы ниобиевых (OREAS 460–465), урановых руд (OREAS 100a, 101a, 101b, 102a) производства Ore Research & Exploration Pty Ltd (Австралия), железомарганцевых конкреций (ООПЕ 601–603, ЖМК-1, ЖМК-2) и корок (ООПЕ604, КМК-1, КМК-2), разработанных Всероссийским НИИ минерального сырья имени Н.М.Федоровского, НИИ прикладной физики Иркутского Государственного университета и Институтом океанологии имени П.П.Ширшова РАН. Содержания Fe и Mn

**Таблица 1.** Содержание Fe и Mn (масс.%) в стандартных образцах (серия ООПЕ) и ЖМК Карского моря (ПШ-129 и АМК-63).

	Fe	Mn
ООПЕ 601	12.0±0.1	23.2±0.2
ООПЕ 602	6.49±0.05	27.2±0.2
ООПЕ 603	17.39±0.15	19.5±0.2
ООПЕ 604	15.5±0.1	15.4±0.2
ПШ-129, станция 35	23.5±1.0	8.3±0.4
ПШ-129, станция 40	10.7±0.5	18.2±0.9
ПШ-129, станция 64	9.6±0.5	21±1
ПШ-129, станция 74	18.4±0.9	4.3±0.2
ПШ-129, станция 89	16.2±0.8	11.9±0.6
ПШ-129, станция 90	15.6±0.8	10.2±0.5
ПШ-129, станция 94	8.9±0.4	10.4±0.5
АМК-63, станция 5239	9.8±0.5	1.9±0.1

приведены в **Таблице 1**, а Ce, La, Nd, Pr и Sm в **Таблице 2**. В работе использовались образцы ЖМК, отобранные в ходе 129-ой экспедиции НИС Профессор Штокман (2014) и 63-ей экспедиции НИС Академик Мстислав Келдыш (2015). Двенадцать образцов ЖМК дисковидной и чашевидной формы были извлечены с глубин от 19 м на станции 35, расположенной к западу от полуострова Ямал, до 230 м во впадине Воронина (станция 5239). Образцы высушивали при 60 °С, истирали в агатовой ступке,

просеивали через сито с размером ячейки 50 мкм и хранили в полиэтиленовых пакетах для дальнейшего анализа. Содержание Fe и Mn в образцах ЖМК было определено двумя независимыми методами АЭС-ИСП после разложения 100 мг образца в смеси (НСЮ<sub>4</sub>, HF, HNO<sub>3</sub>, HCl) [1] и РФА с энергетической дисперсией по градуировочному графику [2] (образцы указаны в **Таблице 1**). Данные независимого метода (АЭС-ИСП) приведены в **Таблице 1**.

**Таблица 2.** Содержание РЗЭ (г/т) в образцах руд, железомарганцевых конкреций и корок.

	Ce	La	Nd	Pr	Sm
Ниобиевые руды					
OREAS 460	1830±10	1330±10	800±30	240±10	104±5
OREAS 461	3510±10	2590±10	1630±40	480±30	214±8
OREAS 462	4950±100	3790±30	2560±70	740±20	369±5
OREAS 463	6590±70	4970±70	3610±70	1000±20	538±4
OREAS 464	15300±300	11700±100	9940±160	2600±60	1500±20
OREAS 465	39500±800	24100±500	11800±300	3800±100	1360±20
Урановые руды					
OREAS 100a	460±20	260±10	152±8	47±2	24.0±0.4
OREAS 101a	1400±90	820±30	400±20	134±7	49±1
OREAS 101b	1330±70	750±30	390±20	127±6	48±3
OREAS 102a	590±30	320±10	180±9	58±3	25.0±0.7
Железомарганцевые конкреции и корки					
ООПЕ 601	500±200	150±40	150±40	55±2	40±10
ООПЕ 602	200±50	90±20	80±30	32.7±0.9	22±7
ООПЕ 603	900±200	140±40	140±40	45.9±0.7	30±10
ООПЕ 604	1000±300	120±30	100±30	41±2	27±8
КМК-1	1120±100	320±40	260±30	61±6	50±3
КМК-2	720±70	270±30	190±20	46±4	36±2
ЖМК-1	360±40	100±10	140±10	35±4	34±3
ЖМК-2	390±50	100±10	140±10	34±4	34±3



В работе использован план эксперимента, основанный на латинских гиперкубах, для получения сетки содержаний РЗЭ в градуировочном наборе с низким коэффициентом попарной корреляции. Образцы градуировочного набора получали смешением порошков  $\text{CeO}_2$  (99.95%),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.9%) и  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (99.9%) фирмы Sigma Aldrich (Германия),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{TiO}_2$  (х.ч.) производства ООО «АО РЕАХИМ» (Россия) в соответствии с планом эксперимента (Таблица 3). Коэффициент попарной корреляции содержаний РЗЭ в указанном плане эксперимента не превышает 0.03. Для повышения однородности смеси оксидов перемешивались и истирались в агатовой ступке при смачивании спиртом. Диапазоны содержаний РЗЭ в представленном плане покрывают содержания в использованных рудах и пригодны для построения как одномерных, так и многомерных градуировочных зависимостей.

**Таблица 3.** Содержания РЗЭ (масс.%) в соответствии с планом эксперимента.

Номер образца	Ce	La	Nd	Pr	Sm
1	3.37	0.99	0.07	0.27	0.23
2	1.06	0.71	0.35	0.32	0.17
3	0	2.11	1.19	0.21	0.34
4	1.27	1.41	0.42	0.25	0.04
5	0.22	0	0.63	0.09	0.38
6	2.95	0.57	1.05	0.30	0.25
7	2.32	2.67	0.98	0.11	0.21
8	2.74	2.53	0.49	0.17	0.06
9	1.48	1.83	0.91	0.13	0.02
10	3.58	2.25	0.56	0.15	0.36
11	2.53	1.97	0.28	0.38	0.27
12	3.16	0.85	1.26	0.04	0
13	0.43	1.55	0.14	0	0.13
14	0.85	2.39	0.70	0.40	0.11
15	4.00	0.29	1.12	0.34	0.09
16	2.11	1.27	0.21	0.23	0.30
17	1.90	0.43	0	0.19	0.19
18	3.79	1.69	0.84	0.02	0.40
19	1.69	0.15	0.77	0.06	0.15
20	0.64	1.13	1.33	0.36	0.32

Пробоподготовку для проведения измерений методом РФА с полным внутренним отражением проводили следующим образом. Порошкообразную навеску массой 20 мг помещали в агатовую ступку, смачивали спиртом, после чего добавляли 100 мкл  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  (1 г/л, CertiPUR®, Merck) в качестве внутреннего стандарта. Полученная смесь растиралась, для того чтобы разрушить агломерации, связанные со слипанием частиц. После чего смесь равномерно размазывалась по стенкам ступки и высушивалась в таком состоянии. Далее в ступку добавляли 5 мл Triton X-100 solution (reagent grade, Amresco), аккуратно соскребали налипшее на стенки ступки и пестик вещество, перемешивали его. Дозатором отбирали аликвоту 10 мкл и наносили на 5 кварцевых подложек (по 10 мкл на каждую), высушивали при комнатной температуре, после измеряли содержания аналитов. Порошкообразную навеску массой 1 г для проведения измерений методом РФА с волновой дисперсией прессовали гидравлическим прессом под давлением 2.5 МПа в таблетки диаметром 40 мм.

В качестве подложки использовалась химически чистая борная кислота. Образцы предварительно высушивали в течение двух часов для удаления влаги. Для проведения измерений методом ЛИЭС порошкообразные образцы прессовали гидравлическим прессом под давлением 5 МПа в таблетки диаметром 15 мм.

ЛИЭС-анализ ЖМК методом градуировочного графика проводили с помощью следующих экспериментальных установок:

1. Портативная система — Nd: YVO<sub>4</sub>-лазер с диодной накачкой и воздушным охлаждением «TECH-527 Advanced» фирмы Лазер-компакт ( $\lambda = 527$  нм,  $E = 0.4$  мДж/имп., частота повторения импульсов = 500 Гц), портативный спектрометр «EPP2000» (StellarNet, США) без усилителя яркости, спектральное разрешение  $\Delta\lambda \sim 1$  Å (400–510 нм).

2. Настольная система — лазер «TECH-527 Advanced», спектрограф Черни-Тернера «HR320» ( $\Delta\lambda \sim 0.02\text{--}0.12$  Å (430–540 нм)), оборудованный камерой с усилителем яркости «НАНОГЕЙТ-2В».

ЛИЭС-анализ ЖМК без градуировочного графика проводили с помощью следующих экспериментальных установок:

1. Настольная система, описанная выше.

2. Лабораторная система 1 — Nd:АИГ-лазер с ламповой накачкой и водяным охлаждением LS-2134UTF фирмы LOTIS ( $\lambda = 532$  нм,  $E = 25$  мДж/имп., частота повторения импульсов = 5 Гц), спектрограф «HR320» ( $\Delta\lambda \sim 0.02\text{--}0.12$  Å (440–520 нм)), камера «НАНОГЕЙТ-2В».

ЛИЭС-анализ руд проводили с помощью следующих экспериментальных установок:

1. Лабораторная система 2 — лазер LS-2134UTF, спектрограф MS5204i фирмы SOL instruments (с низким спектральным разрешением  $\Delta\lambda \sim 2.6$  Å (360–500 нм) и с высоким  $\Delta\lambda \sim 0.3$  Å (360–500 нм)), камера «НАНОГЕЙТ-2В».

2. Настольная система, описанная выше.

Апробацию подходов к ЛИЭС-анализу руд проводили с использованием коммерчески-доступной портативной системы «Z-300» (SciAps, США) в форм-факторе «пистолет», которая имеет следующие параметры:

1. Твердотельный лазер Nd: АИГ с диодной накачкой ( $\lambda = 1064$  нм, энергия в импульсе 5 мДж, частота повторения импульсов 10 Гц).

2. Регистрация эмиссионных спектров осуществляется с помощью трёх спектрометров в диапазоне 190–950 нм (спектральное разрешение  $\Delta\lambda \sim 2.5$  Å (365–620 нм)).

Температуру лазерной плазмы определяли по методу «двух линий» и «графикам Больцмана». Электронную плотность определяли по Штарковскому уширению эмиссионных линий (для настольной системы использовали линию Fe I 538.34 нм, для лабораторной системы 1 - Mg I 517.26 нм). Выбор аналитических линий проводили с использованием термодинамического моделирования эмиссионных спектров. Аппроксимацию профилей аналитических линий проводили контуром Лоренца в программном обеспечении OriginPro®. Базовую линию определяли как минимум интенсивности вблизи аналитической линии. Использование именно контура Лоренца для аппроксимации обусловлено тем, что аппаратная функция спектрометра близка к контуру Лоренца, а вклад доплеровского уширения во всех случаях пренебрежимо мал. Одномерные регрессионные модели строили в программной среде MATLAB (MathWorks Inc). В главе 2

дано описание варианта ЛИЭС-анализа без градуировочного графика и приведен вывод основных расчетных формул.

Регистрацию спектров рентгеновской флуоресценции с энергетической дисперсией проводили с помощью портативного РФА спектрометра с полным внутренним отражением S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия) с микрофокусной рентгеновской трубкой (Мо-анод с воздушным охлаждением), многослойным монохроматором (Ni/C) и кремниевым дрейфовым детектором XFlash® (площадь 30 мм<sup>2</sup>, разрешение 150 эВ для линии Mn K $\alpha$ ). Рабочее напряжение и ток составляли 50 кВ и 500 мА, соответственно, при накоплении в течение 500 с. Обработку спектральных данных осуществляли с использованием встроенного программного обеспечения SPECTRA 6 методом Байесовской деконволюции.

Регистрацию спектров РФА с волновой дисперсией проводили с помощью лабораторного спектрометра S8 Tiger (Bruker AXS, Германия) с Rh-анодом (60кВ, 40мА). Экспериментальные параметры указаны в **Таблице 4**. Коллиматор обеспечивал максимальную интенсивность при 0.23°. Для построения регрессионных моделей использовалось интегрированное в спектрометр программное обеспечение SPECTRA<sup>PLUS</sup>. Анализ проводился без коррекции методом фундаментальных параметров.

**Таблица 4.** Экспериментальные параметры РФА-ВД. СД - сцинтилляционный детектор, ПС - пропорциональный счетчик.

Линия	La L $\alpha$	Ce L $\alpha$	Pr L $\alpha$	Nd L $\alpha$	Sm L $\alpha$
Длина волны, Å	2.6673	2.5621	2.4634	2.3710	2.2002
Кристалл	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 220
Детектор	ПС	ПС	ПС	СД	СД
Положение пика (2 $\theta$ ), °	82.917	79.036	75.419	72.154	101.144
Положение фона (2 $\theta$ ), °	84.5	80.873	74.293	74	100.137
Время накопления, с	10	10	30	10	50

Для построения многомерных регрессионных моделей во всех случаях использовали программное обеспечение The Unscrambler X (Version 10.4, CAMO Software). Процедура построения многомерных регрессионных моделей была одинакова во всех случаях. В работе использовалась перекрестная проверка последовательным исключением каждого образца. При построении моделей руководствовались характером изменения среднеквадратичного отклонения (СКО) результатов перекрестной проверки по сравнению с опорными значениями из плана эксперимента (**Таблица 3**) от количества латентных структур (ЛС). Количество ЛС выбирали по одному из следующих критериев: (1) резкое падение СКО перекрестной проверки при наименьшем числе ЛС; (2) локальный минимум СКО перекрестной проверки при наименьшем ЛС. В единичных случаях при выборе количества ЛС исходили из результатов термодинамического моделирования в методе ЛИЭС или известных наложений в методе РФА, при этом полагали, что количество ЛС ~ количество элементов, т.е. правильным считали латентные структуры, в которых содержится информация о химическом составе образца.

Показателем правильности является значение систематической погрешности. В настоящей работе содержания РЗЭ варьируются в диапазоне нескольких порядков величины (0.01-1% масс.). Разработка способов улучшения правильности определения анализов проводилась вне зависимости от уровня их содержания. Поэтому вместо

абсолютной систематической погрешности рассчитывали относительную систематическую погрешность (%) по формуле:

$$\text{Относительная погрешность} = 100 \times \left( \frac{y}{\mu} - 1 \right),$$

где  $y$  и  $\mu$  — это результат измерений с помощью одномерной или многомерной регрессионной модели и опорное значение, соответственно. В качестве опорных значений принимали аттестованные содержания (Таблица 1 и Таблица 2) или результаты независимого метода (АЭС-ИСП) в случае ЖМК из Карского моря. Для сравнения правильности определения одного и того же analyта разными подходами, методами и вариантами методов использовали относительную систематическую погрешность среднюю по набору образцов. Дополнительно рассчитывали значения межквартильного размаха, представленные в виде диаграмм «ящик с усами» [3] в соответствующих частях работы. Межквартильный размах значений относительной систематической погрешности позволяет визуально оценить составляющую систематической погрешности измерений, которую нельзя исключить за счет применения подходов, предложенных в настоящей работе. Мерой прецизионности считали стандартное отклонение ( $s_r$ ) результатов измерений в условиях повторяемости. В соответствующих частях работы представляли относительное стандартное отклонение в графической форме.

### Результаты и их обсуждение

Результаты и их обсуждение представлены в главах 3–5 диссертации.

В третьей главе показано, что метод ЛИЭС позволяет проводить определение отношения элементов-индикаторов в диапазоне отношений  $Mn/Fe=0.2-2.2$  и может быть использован для оценки содержания РЗЭ в ЖМК. Показана возможность выбора наиболее интенсивных аналитических линий свободных от эффекта самопоглощения путем проведения термодинамического моделирования эмиссионных спектров конкреций.

Выбор аналитических линий свободных от самопоглощения проводили с помощью термодинамического моделирования эмиссионных спектров в рабочем диапазоне (400–510

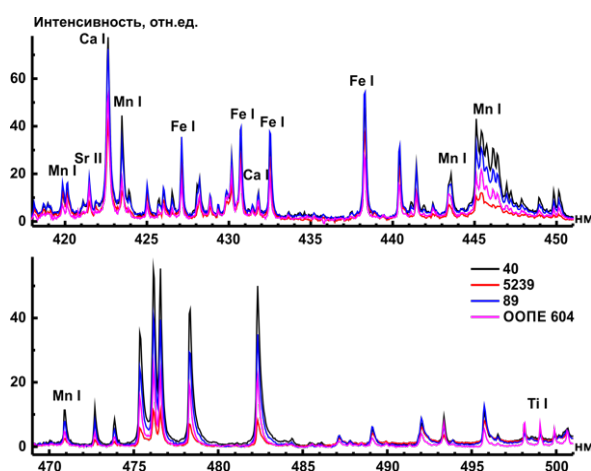


Рис. 1. Эмиссионные спектры, полученные с помощью портативного спектрометра, в диапазонах, использованных в данной работе. И использованные образцы указаны в легенде.

нм) портативного спектрометра. Параметры плазмы, использованные в модели, были следующими —  $T=9300$  К,  $N_e=2 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, длина оптического пути была установлена равной 0.1 мм, что соответствует раннему времени эволюции плазмы [4]. Элементный состав образца, использованный в модели, соответствовал паспортному составу образца ООПЕ 604. Из результатов моделирования были получены коэффициенты ( $t$ ), которые позволили дать оценку самопоглощения эмиссионных линий. Затем получали эмиссионные спектры образцов ЖМК из Карского моря и ГСО рудной корки ООПЕ 604 (Рис. 1).

В диапазоне 470–500 нм портативного спектрометра было обнаружено асимметричное распределение интенсивности эмиссионных линий с «хвостом» в длинноволновой области спектра. Эта асимметрия вызвана aberrациями оптической системы портативного спектрометра. После изучения зарегистрированных эмиссионных линий использовали результаты термодинамического моделирования для выбора эмиссионных линий, в наименьшей степени подверженных спектральным наложениям и эффекту самопоглощения. Среди всех линий Fe и Mn, которые удалось зарегистрировать с помощью портативного спектрометра и которые пригодны для аналитического применения, наилучший коэффициент пропускания составил 0.41 для линии Fe I 438.35 нм и 0.83 для линии Mn I 470.97 нм.

Учитывая неоднородность образцов ЖМК из Карского моря, в первую очередь была изучена зависимость относительного стандартного отклонения (ОСО) интенсивности аналитических линий для 25 параллельных измерений каждого образца от содержания соответствующих элементов (Рис. 2). Монотонное убывание ОСО с увеличением содержания объясняется увеличением интенсивности аналитических линий при постоянстве уровня шумов. На величине ОСО сказалось ещё и то, что на детектор (ПЗС-линейка с 2048 пикселей) приходится широкий спектральный диапазон (около 110 нм), соответствующий 52–53 пм на пиксель. Поэтому на одну эмиссионную линию приходится в среднем 3–4 пикселя, что исключает возможность аппроксимации контуром Лоренца. В свою очередь, попиксельное суммирование не позволяет учесть интенсивность краёв аналитических линий при разных уровнях содержания. Для улучшения представительности и прецизионности анализа с помощью портативной ЛИЭС-системы использовали спектры, полученные при накоплении в течение 10 с, что соответствует 5000 точек на поверхности образца. В случае настольной ЛИЭС-системы, во избежание насыщения детектора, использовали спектры (получены за ~1.3 с), содержавшие информацию о 625 точках на поверхности образца. Для сравнения, лабораторному Nd: АИГ лазеру с ламповой накачкой, работающему с частотой повторения 10 Гц, потребовалось бы 500 и 62.5 с, соответственно, для накопления того же количества статистической информации. Поэтому для повышения экспрессности ЛИЭС-анализа неоднородных образцов (например, в момент их отбора или на конвейерной ленте) рекомендуется использовать лазер с высокой частотой повторения импульсов. Для построения градуировочных зависимостей использовали стандартные образцы ЖМК ООПЕ 601–603 и рудной корки ООПЕ 604. В качестве аналитического сигнала использовали интенсивность линий за вычетом фона. Для каждого элемента были построены линейные градуировочные зависимости ( $R^2 = 0.971–0.999$ ). Отсутствие самопоглощения аналитических линий при высоком содержании железа и марганца, а

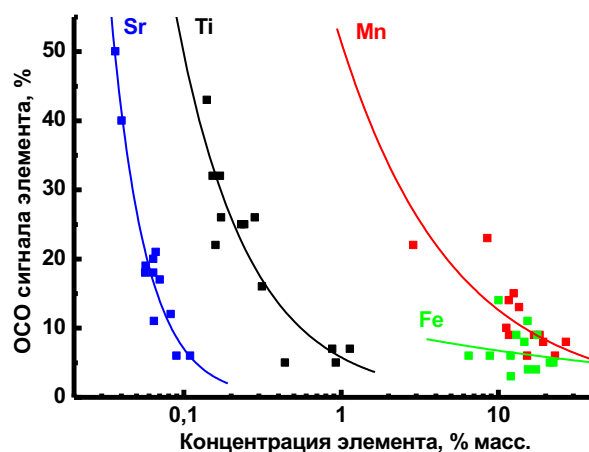
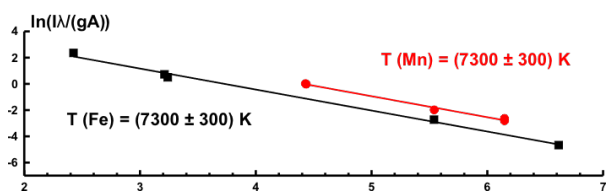


Рис. 2. Влияние содержания элемента на ОСО ( $n=25$ ) интенсивности его аналитической линии в образцах ЖМК при использовании портативного спектрометра.

отсутствия самопоглощения аналитических линий при высоком содержании железа и марганца, а

также значимых матричных эффектов для ЖМК (ООПЕ 601–603) и рудной корки (ООПЕ 604) подтверждается близостью значений  $R^2$  к 1 во всех случаях.

Для определения отношения Mn/Fe без градуировочного графика проводили диагностику лазерной плазмы. При использовании лабораторной системы использовали метод «двух линий». Для настольной системы использовали «графики Больцмана». Каждая эмиссионная линия представлена в виде точки на **Рис. 3**, где по оси абсцисс отложены энергии верхних уровней  $E$ , а по оси ординат — логарифм интенсивности линии  $I$  при длине волны  $\lambda$ , деленной на вероятность перехода  $A$  и статистический вес верхнего уровня  $g$ . По наклону линейной зависимости была определена температура плазмы. Как видно из **Рис. 3**,

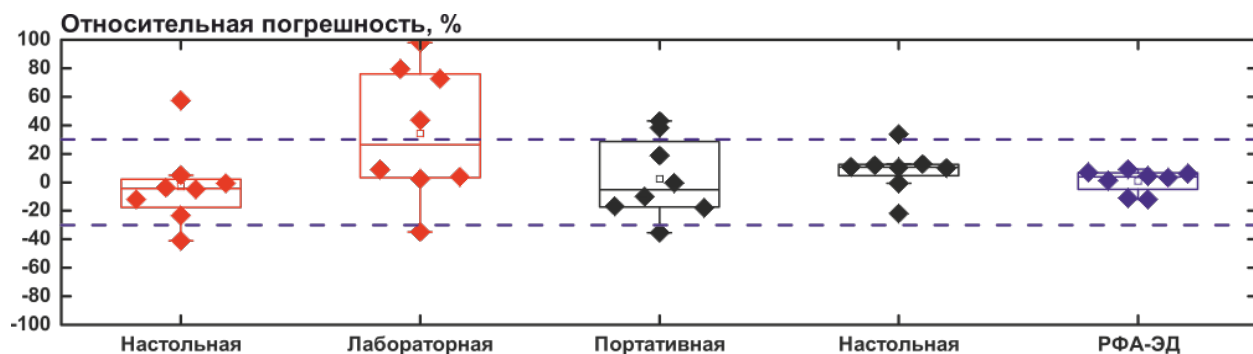


**Рис. 3.** «График Больцмана» для времени задержки между лазерным импульсом и началом регистрации сигнала 200 нс для образца ООПЕ 604.

имеется хорошее совпадение полученных значений температуры лазерной плазмы, определенных для Fe и Mn, а графики - линейны. Кроме того, экспериментально определенные значения электронной плотности на порядок превосходили значения, рассчитанные по критерию

МакУиртера-Хэя. Это свидетельствует о том, что плазма находится в состоянии локального термодинамического равновесия [5], а самопоглощение выбранных линий пренебрежимо мало, что подтверждает обоснованность выбора эмиссионных линий для ЛИЭС-анализа без градуировочного графика. Было исследовано изменение параметров плазмы от образца к образцу при использовании настольной и лабораторной систем. Установлено, что в первом случае температура лазерно-индуцированной плазмы изменялась в диапазоне  $(6-7.5) \times 10^3$  К, а электронная плотность – в диапазоне  $(6-13) \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Во втором случае, температура составляла  $(10-11) \times 10^3$  К, а электронная плотность  $(7-10) \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Поскольку матричные эффекты могут негативно влиять на правильность анализа с помощью градуировочного графика, анализ без градуировочного графика позволяет учесть параметры плазмы, меняющиеся от образца к образцу, и, таким образом, снизить матричные эффекты.

Поскольку наибольший интерес в контексте работы представляют именно ЖМК из Карского моря, то результаты анализа стандартных образцов были исключены из рассмотрения. Сравнение проводили с использованием диаграммы «ящик с усами» (**Рис. 4**). Значения отношения Mn/Fe на данном рисунке лежат в диапазоне 0.2–2.2. Наибольшая

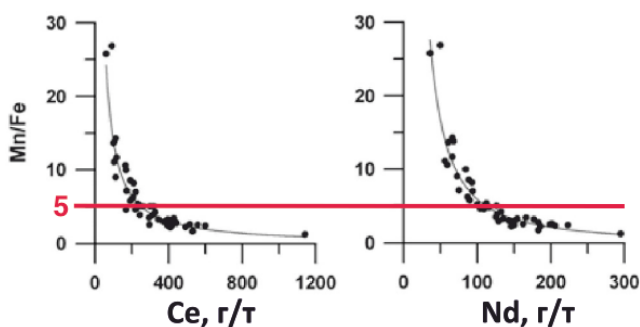


**Рис. 4.** Диаграмма «ящик с усами» для относительной систематической погрешности определения отношения элементов-индикаторов (Mn, Fe) в ЖМК из Карского моря. Красным цветом обозначены результаты ЛИЭС-анализа без градуировочного графика. Черным цветом – ЛИЭС-анализа методом градуировочного графика. Синим цветом – РФА-ЭД методом градуировочного графика. Пунктирные линии обозначают диапазон относительной систематической погрешности  $\pm 30\%$ .

средняя относительная систематическая погрешность наблюдается для лабораторной ЛИЭС-системы (34%) при определении Mn/Fe без градуировочного графика. Широкий межквартильный размах может говорить о том, что анализ с помощью лазера с низкой частотой повторения импульсов в меньшем числе точек поверхности мог привести к снижению представительности. В пользу этого говорит тот факт, что даже при анализе с помощью портативной системы межквартильный размах в 1.5 раз меньше.

Средняя относительная систематическая погрешность сводится к нулю (1–3 %) при анализе ЖМК Карского моря с помощью метода РФА с энергетической дисперсией, портативной и настольной ЛИЭС-систем (в варианте ЛИЭС без градуировочного графика). При этом межквартильный размах результатов портативной ЛИЭС-системы в несколько раз больше. Наименьший межквартильный размах достигнут для результатов анализа методом градуировочного графика с помощью настольной ЛИЭС-системы, однако в данном случае средняя относительная систематическая погрешность анализа выше (8%). Таким образом, ЛИЭС-анализ без градуировочного графика с помощью настольной системы позволяет достичь лучшей правильности определения отношения Mn/Fe сопоставимой с результатами метода РФА с энергетической дисперсией, и метод ЛИЭС позволяет проводить полуколичественное определение отношения элементов-индикаторов. Улучшение правильности анализа достигается за счет учёта изменений параметров плазмы от образца к образцу, неоднородности конкреций за счет накопления большей статистики при использовании лазера с высокой частотой повторения импульсов, более точного определения температуры лазерной плазмы при использовании «графика Больцмана» вместо метода «двух линий».

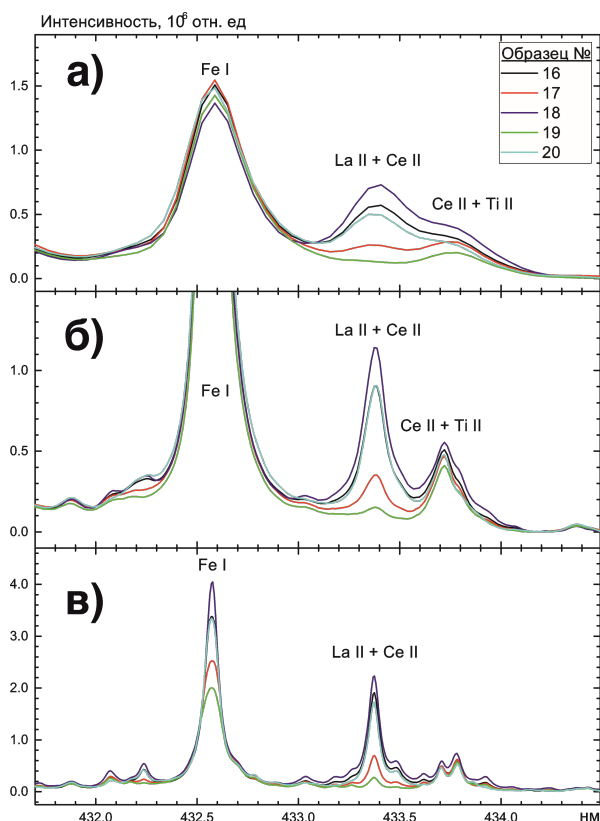
Получить представление о требуемом уровне правильности определения отношения основных элементов-индикаторов содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях можно исходя из **Рис. 5**. [6] При использовании ЛИЭС-анализа без градуировочного графика все образцы конкреций из Карского моря были бы отсортированы безошибочно с помощью настольной системы. Единственным недостатком стала высокая относительная систематическая погрешность (57%) определения отношения Mn/Fe в образце ЖМК из Карского моря с наибольшим содержанием Fe (~24 масс.%). Однако даже такое расхождение ( $Mn/Fe_{\text{АЭС-ИСП}} = 0.35 \pm 0.04$  против  $Mn/Fe_{\text{ЛИЭС}} = 0.56 \pm 0.08$ ) не повлияет на результаты сортировки. Поэтому достигнутая правильность ЛИЭС-анализа, с учетом



**Рис. 5.** Корреляция между содержанием некоторых РЗЭ и отношением основных элементов (Mn, Fe) в ЖМК. График представлен в работе [6]. Красным цветом в настоящей работе нанесена граница для сортировки, указанная в упомянутой работе.

уникальности элементного и минерального состава ЖМК, вполне достаточна для первичной сортировки минералов, поднятых со дна моря, непосредственно на борту корабля. Поскольку результаты метода РФА с энергетической дисперсией не содержат «выбросов» на **Рис. 4**, разумно было бы использовать и рентгенофлуоресцентный анализ для такой сортировки.





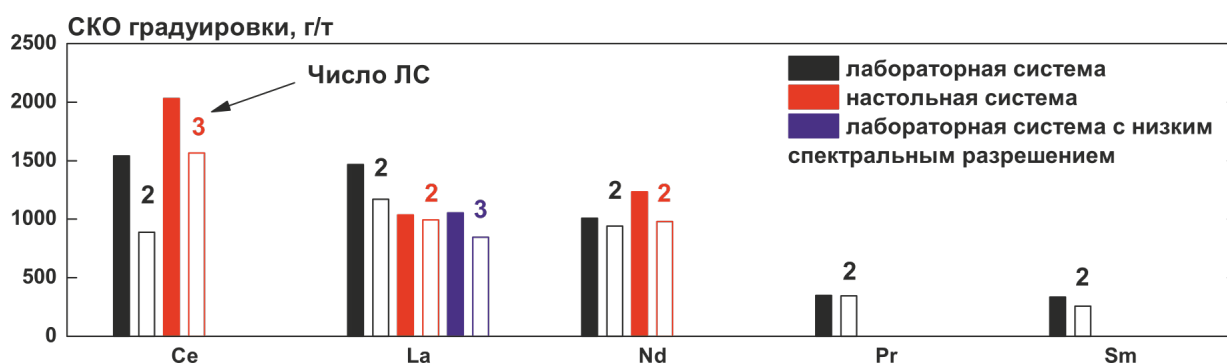
**Рис. 6.** Эмиссионные спектры образцов градуировочного набора в области 433 нм, полученные с помощью лабораторной системы 2 с низким спектральным разрешением (а), настольной системы (б) и лабораторной системы 2 с высоким разрешением (в).

спектрами (железо, титан, собственно РЗЭ). Методика выбора аналитических линий состояла в следующем. Сначала моделировали спектры образцов с наибольшим и наименьшим содержанием определяемого элемента с заданными параметрами лазерной плазмы, соответствующих относительно раннему времени наблюдения плазмы ( $T=9900$  К,  $N_e=1.5 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>). Так как РЗЭ имеют низкие потенциалы ионизации, близкие к щелочным металлам (5.4 эВ для Li и 5.6 эВ для La), наиболее подходящими частицами считали ионы. Затем выбирали линии РЗЭ, максимально изолированные от более интенсивных линий Fe и Ti как в градуировочном наборе, так и в тестовом. Из полученного списка линий, для аналитического применения выбирали наиболее интенсивные и не подверженные значимому самопоглощению линии (коэффициент пропускания в модели больше 0.9). Затем получили эмиссионные спектры образцов градуировочного набора (Рис. 6) в диапазонах, выбранных с помощью термодинамического моделирования. Для каждого элемента использовалось различное время накопления сигнала и строб. Как видно из **Таблицы 5**, основная проблема определения РЗЭ в выбранных образцах — отсутствие линий свободных от спектральных наложений. Проблему регистрации малоинтенсивных линий Pr I и Sm II, а также Nd II удалось решить только за счет улучшения разрешающей способности спектрометра при переходе от настольной системы к лабораторной системе 2. Зарегистрировать ионную линию Pr II не удалось даже с помощью лабораторной ЛИЭС-системы. Наиболее интенсивные линии Pr II 405.65 и 410.07 нм в выбранных условиях

**В четвертой главе** предложены и апробированы подходы, позволившие решить проблему спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах методом ЛИЭС. Показана возможность выбора наиболее интенсивных аналитических линий РЗЭ свободных от эффекта самопоглощения путем проведения термодинамического моделирования эмиссионных спектров руд. В этой главе предложен и критически рассмотрен план эксперимента, который позволяет рассчитать сетку содержаний с коэффициентом корреляции  $<0.03$ , проведено сравнение его свойств со свойствами иных планов, известных из литературы. Описана оптимизация временных параметров регистрации сигнала в ЛИЭС и выбор энергии лазерного излучения.

Определение РЗЭ методом ЛИЭС в рудах подразумевает работу с образцами, матрицу которых составляют элементы с чрезвычайно богатыми эмиссионными





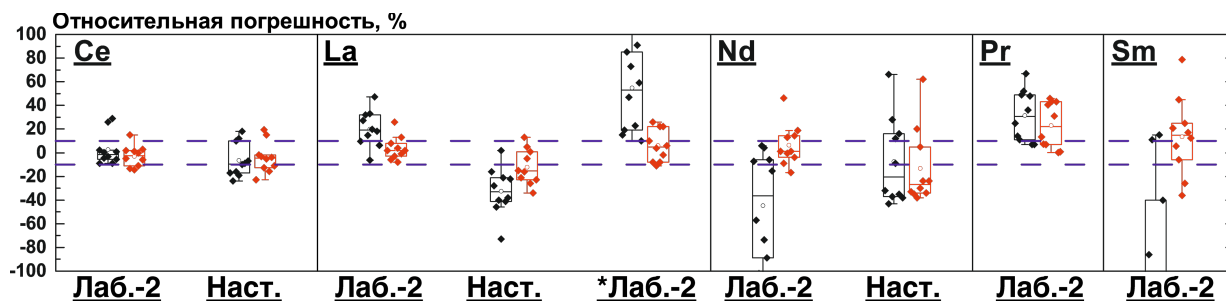
**Рис. 7.** СКО градуировочных зависимостей, полученные с использованием всех ЛИЭС-систем. Полые столбцы соответствуют результатам для ПЛС регрессии, а закрашенные — для одномерной градуировочной зависимости. Число над столбцом соответствует числу латентных структур, выбранных для построения ПЛС модели.

( $T=9300\text{ K}$ ,  $N_e=9\times 10^{16}\text{ см}^{-3}$ ) по итогам моделирования не были пригодны для определения Pr. Далее, чтобы избежать ложных корреляций в регрессионных моделях на основе ПЛС, использовали подход, называемый «выбор переменных». Он основан на исключении каналов детектора, интенсивности в которых заведомо никак не связаны с интенсивностью аналитической линии, путем сужения спектрального интервала.

**Таблица 5.** Эмиссионные линии, использованные для определения РЗЭ методом ЛИЭС, а также спектральные наложения. Информация взята из базы данных NIST [7] и веб-интерфейса программы для термодинамического моделирования эмиссионных спектров [8, 9].

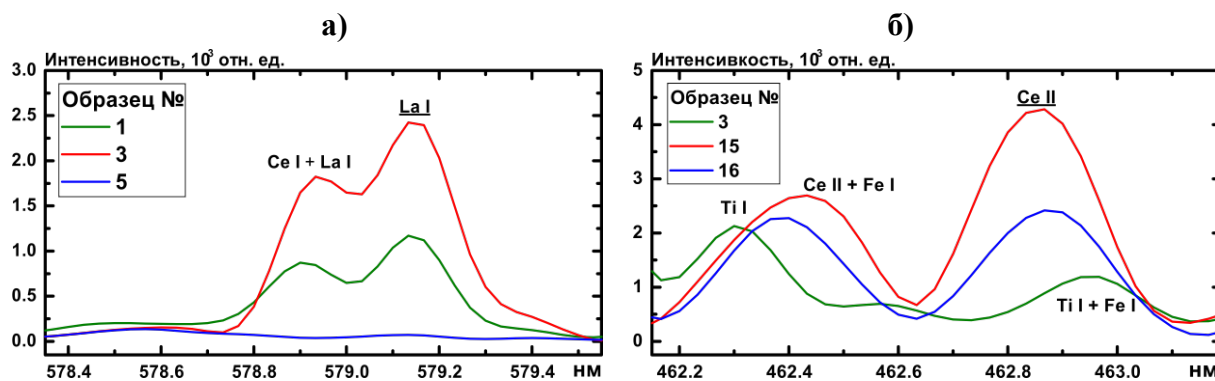
Аналитическая линия, нм	Мешающие линии, идентифицированные в модельных спектрах, нм
Ce II 462.81	Ti I 462.82, 462.93, Ti II 462.93, Fe I 462.93
La II 433.38	Ce II 433.18, 433.27, 433.62
Nd I 494.48	Ce II 494.46, La I 494.58, La II 494.65, Fe I 494.64, 495.73
Nd II 406.11	Ti I 406.03, Fe I 406.36, Ce II 406.22
Pr I 495.14	La I 494.98, 495.21, Ce I 495.19, Fe I 495.73, 495.76
Sm II 359.26	Fe I 359.27, 359.46, Nd II 359.26, Ti II 359.31

Таким образом, модели ПЛС-регрессии учитывали наложения только тех линий, которые образуют единый контур с аналитической. Во всех спектральных интервалах число использованных в работе каналов детектора превосходило 20. Линейные одномерные и многомерные регрессионные модели сравнивали по величине СКО градуировки (Рис. 7). Несложно видеть, что во всех случаях использование ПЛС регрессии позволяет снизить СКО градуировки. Таким образом, относительно простые модели ПЛС (2–3 латентные структуры) позволяют учесть основные спектральные наложения при построении градуировочной зависимости. Следует отметить, что использование ПЛС регрессии не позволяет учесть сигнал аналита, скрытый под контуром несоизмеримо более интенсивной линии элементов основы образцов (Fe, Ti и др.). Несмотря на некоторые различия в значениях СКО градуировки, о прогностической способности регрессионных моделей можно судить только исходя из результатов их применения для определения РЗЭ в независимом тестовом наборе образцов. Для этого использовали стандартные образцы



**Рис. 8.** Диаграмма «ящик с усами» для относительной систематической погрешности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в стандартных образцах руд OREAS. Черным и красным цветом обозначены результаты для одномерной и многомерной регрессии. Пунктирные линии обозначают диапазон относительной систематической погрешности  $\pm 10\%$ . \*Лаб.-2 соответствует лабораторной системе 2 с низким спектральным разрешением.

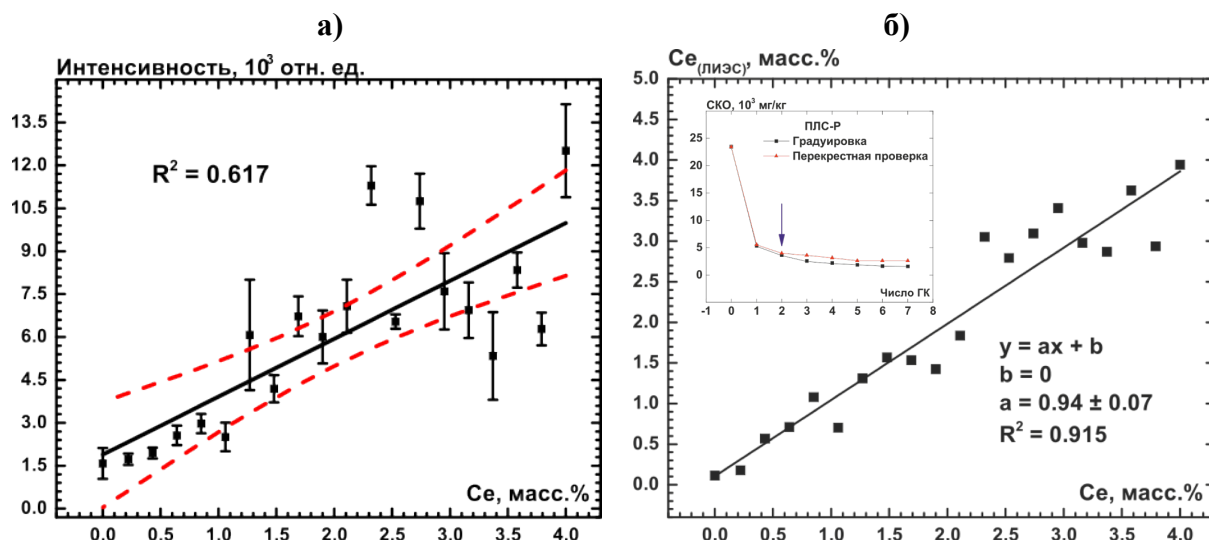
ниобиевых и урановых руд OREAS, отобранные, с месторождения в Австралии, т.е. это не смеси оксидов, а реальные руды. Сравнение степени близости результатов анализа к принятым опорным значениям проводили с помощью диаграммы «ящик с усами» на **Рис. 8**. На диаграмме хорошо видно, что использование ПЛС регрессии позволяет проводить определение, правильность которого не уступает или превосходит таковую для одномерной регрессии, за исключением некоторых выбросов, которые могли возникнуть из-за матричных эффектов. Так, правильность определения La, Nd и Sm с использованием ПЛС-регрессии выше, чем при использовании одномерной градуировочной зависимости для лабораторной ЛИЭС-системы с высоким спектральным разрешением. Относительно широкий межквартильный размах и выброс на диаграмме вызваны низкими содержаниями Sm в урановых рудах. Правильность определения Ce не изменяется для данной ЛИЭС-системы при переходе от одномерной к многомерной регрессии. Можно видеть, что правильность определения La с использованием ПЛС-регрессии выше, чем при использовании одномерной градуировочной зависимости для настольной ЛИЭС-системы. При определении Ce средняя относительная систематическая погрешность крайне мала ( $-4\%$  для многомерной и  $-6\%$  для одномерной регрессии), но использование ПЛС-регрессии сужает межквартильный размах. Улучшения правильности определения Nd не наблюдается. При использовании лабораторной ЛИЭС-системы, которая имитирует портативный спектрометр низкого разрешения, но с усилителем яркости детектора, удалось снизить среднюю относительную систематическую погрешность определения La в 9 раз при использовании ПЛС-регрессии. Кроме того, заметно сузился межквартильный размах. Таким образом, показано, что подход к построению ПЛС моделей с использованием предложенного в настоящей работе плана эксперимента, позволяет проводить определение La, Ce, Pr, Nd и Sm в стандартных образцах руд. Возможное количество редкоземельных элементов для определения в рудах зависит от разрешения спектрометра. Применение ПЛС-регрессии позволяет учесть спектральные наложения и улучшить правильность определения РЗЭ в рудах OREAS, а термодинамическое моделирование эмиссионных спектров руд позволяет выбрать наиболее интенсивные аналитические линии РЗЭ свободные от эффекта самопоглощения.



**Рис. 9.** Эмиссионные спектры образцов градуировочного набора, полученные с помощью SciAps Z-300 в области линий La I 579.13 нм (а) и Ce II 462.81 нм (б). Номера образцов указаны в легенде. Пики аналитических эмиссионных линий подписаны с подчеркиванием.

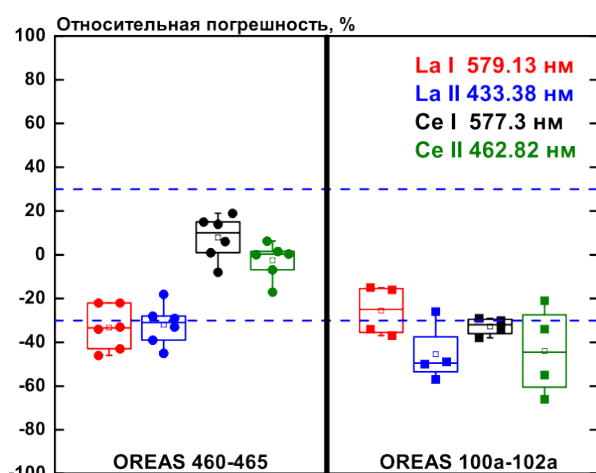
Разработанные подходы к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении РЗЭ в рудах методом ЛИЭС апробировали с применением коммерчески-доступной портативной ЛИЭС-системы SciAps Z-300, выполненной в форм-факторе «пистолета». Его использование предполагает решение задач, связанных с сортировкой проб в месте отбора, и востребовано при проведении геохимического поиска. По сути, с его помощью исследователь должен получить достоверную информацию о том, является ли конкретная проба, обогащенной РЗЭ. Для учета спектральных наложений использовали градуировочный набор совместно с ПЛС-регрессией. Для получения репрезентативных результатов о содержании РЗЭ производилось накопление по 250 точкам поверхности образца. Стоит отметить, что лазер в данном приборе отличается от использованных ранее энергией в импульсе (5 мДж). Детекторы также отличаются. Регистрация спектров с помощью портативного ЛИЭС-анализатора проводилась без временного разрешения, поэтому в спектрах присутствует высокий уровень фонового сигнала, большое число атомных и ионных линий РЗЭ и матричных элементов (**Рис. 9**). Этим обусловлены различия в выбранных аналитических линиях и сопутствующих спектральных наложениях. Из 5 РЗЭ, рассмотренных ранее, удалось зарегистрировать сигналы только Ce и La. Наиболее интенсивными линиями La в спектрах были La I 579.13 нм и La II 433.38 нм. Можно заметить (**Рис. 9 (а)**), что для линии La I 579.13 нм спектральные помехи незначительны. Наиболее интенсивные линии Ce в спектрах – атомная линия Ce I при 577.3 нм и ионная линия Ce II при 462.82 нм (**Рис. 9 (б)**). Среди возможных наложений для атомной линии можно выделить линии La II 576.90 нм, La I 576.93 нм, Ti I 577.40 нм и Fe I 577.51 нм. Среди возможных наложений ионной линии можно выделить линии Ti I 462.93 нм и Fe I 463.01 нм. Отметим, что мешающие линии могут иметь разную интенсивность в зависимости от конкретного образца.

Апробацию подходов начали с использования одномерных градуировочных зависимостей. В случае Ce (**Рис. 10 (а)**), одномерная регрессия характеризуется низким значением  $R^2$  (0.617 для Ce II 462.82 нм и 0.817 для Ce I 577.3 нм), поэтому ее нельзя использовать для определения Ce в рудах. Использование регрессионной модели на основе ПЛС существенно улучшило (**Рис. 10 (б)**) описательную способность линейной градуировочной зависимости для обеих линий церия ( $R^2=0.915$  для Ce II 462.82 нм и  $R^2=0.961$  для Ce I 577.3 нм). Как для атомной линии La I 579.13 нм, так и для ионной линии La II 433.38 нм одномерная градуировочная модель характеризуется достаточно высокой



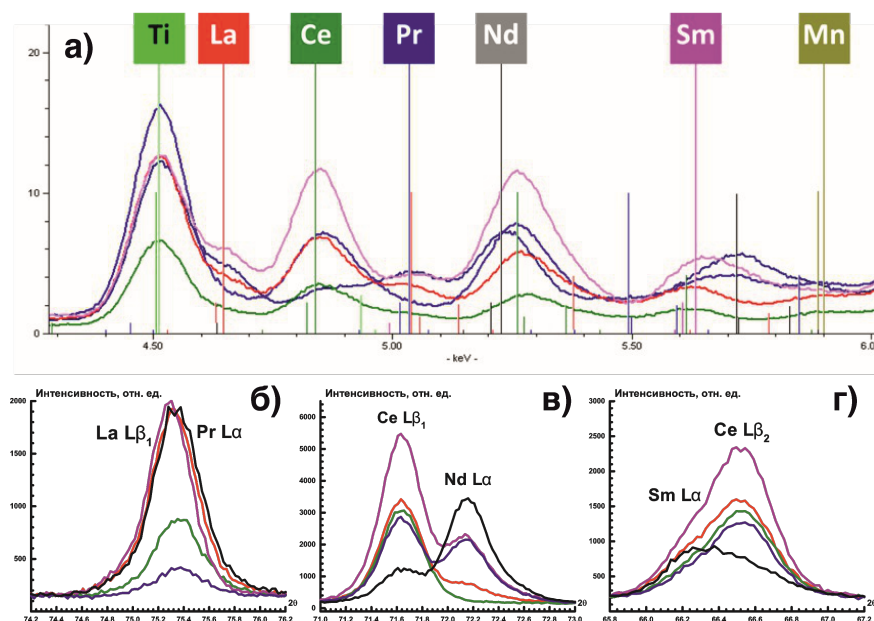
**Рис. 10.** Для линии Ce II 462.82 нм одномерная градуировочная зависимость (а) и «график правильности» ПЛС регрессии (б). На вставке график зависимости СКО от числа ЛС, где синяя стрелка указывает на количество ЛС (2), использованное в ПЛС модели. Черная линия соответствует линейной аппроксимации. Штриховыми линиями обозначены границы доверительного интервала ( $P=0.95$ ).

линейностью ( $R^2=0.972$  и  $0.954$ , соответственно). При этом применение ПЛС регрессионной модели не позволило добиться улучшения правильности (см. обсуждение ниже). Более того, оба раза на графике зависимости СКО перекрестной проверки от числа ЛС выделяется только 1 латентная структура. В ходе геохимической разведки определение РЗЭ с помощью ЛИЭС-системы Z-300 предполагается проводить в одном типе объектов за раз, т.е. либо только в ниобиевых, либо только в урановых рудах. Исходя из этого тестовый набор был разделен на два (6 образцов ниобиевых руд OREAS 460-465 и 4 образца урановых руд OREAS 100a-102a). Для всех результатов была рассчитана относительная систематическая погрешность. Сравнение, её среднего значения при определении La в тестовом наборе с использованием обеих пар линий не показало улучшения правильности при переходе от одномерной модели к ПЛС-регрессии.



**Рис. 11.** Диаграмма «ящик с усами» для относительной систематической погрешности определения Ce и La в стандартных образцах руд OREAS. Пунктирные линии обозначают диапазон относительной систематической погрешности  $\pm 30\%$ .

На **Рис. 11** для обеих линий La представлены результаты, полученные с помощью одномерной градуировочной зависимости, поскольку она проще в реализации и показала схожую правильность. Для обеих линий Ce представлены результаты, полученные с помощью ПЛС-регрессии, поскольку, как было показано ранее, спектральные наложения не позволили построить линейную одномерную градуировочную зависимость. Можно видеть, что при использовании ионной линии Ce II 462.82 нм правильность его определения в ниобиевых рудах выше. Кроме того, эти результаты имеют меньший межквартильный размах. С другой стороны, средняя



**Рис. 12.** Рентгенофлуоресцентные спектры, полученные для системы с полным внутренним отражением (а) и с волновой дисперсией (б, в, г) для образцов из градуировочного набора.

относительная систематическая погрешность определения La в ниобиевых рудах составляет -33% как при использовании линии La II 433.38 нм, так и линии La I 579.13 нм. Это может быть связано с матричными эффектами — известной проблемой прямого анализа. Исходя из результатов для ниобиевых руд можно заключить, что правильность определения Ce в диапазоне 0.18 – 4 масс.% достаточна для того, чтобы отделять пробы богатые РЗЭ от обедненных. Однако, определение Ce и La в урановых рудах может проводиться только на качественном уровне из-за недостаточной чувствительности портативной ЛИЭС-системы. Именно использование детектора без возможности стробирования стало наибольшим недостатком этого прибора. Результаты, достигнутые при апробации предложенных подходов, могут быть использованы для создания методик сортировки проб в режиме реального времени на конвейерной ленте или в ходе геохимического поиска.

**В пятой главе** предложены подходы, позволившие решить проблему спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах и железомарганцевых конкрециях методом РФА. Программное обеспечение РФА спектрометра с полным внутренним отражением S2 PICOFOX использует деконволюцию рентгеновского спектра для определения содержаний элементов даже в случае перекрытия их характеристических линий (**Рис. 12, а**). С другой стороны, в настоящей работе было показано, что использование ПЛС-регрессии в сочетании с планом эксперимента также позволяет учесть спектральные наложения. Поэтому задачей было сравнение правильности разных алгоритмов учета спектральных наложений. В геологии используют РФА с волновой дисперсией для определения содержания как основных, так и минорных компонентов. Метод также используют и для определения редкоземельных элементов, однако даже более высокое спектральное разрешение по сравнению с РФА-ЭД не всегда позволяет выделить сигналы РЗЭ, используя линии L серии (**Рис. 12, б-г**). Поэтому используются менее интенсивные линии РЗЭ, либо выбираются и настраиваются

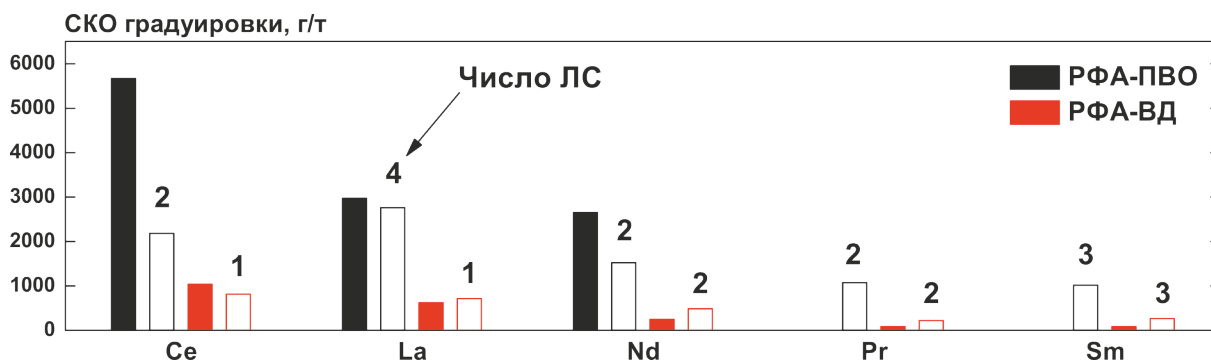
коллиматоры, позволяющие добиться большего спектрального разрешения, либо используют спектры второго порядка. Однако эти способы повышения спектрального разрешения приводят к снижению чувствительности метода. Это критично при анализе конкреций, где содержания РЗЭ не превосходят 0.1 масс.%. Таким образом, задачей была разработка способа учета спектральных наложений при использовании линий L серии. Спектры подготавливали путем удаления базовой линии и нормировки на интенсивность внутреннего стандарта (линия Ga K $\alpha$ ). Далее, чтобы избежать ложных корреляций в ПЛС моделях, использовали подход, называемый «выбор переменных». Можно видеть (Рис. 12, а), что линия La L $\alpha$  перекрывается с более интенсивной линией Ti K $\alpha$ . От использования линии La L $\alpha$  для построения ПЛС модели отказались, поскольку содержание Ti коррелирует (0.45) с содержанием La и это не учитывается в плане эксперимента. Вместо нее использовали широкий энергетический диапазон 5.00–5.50 кэВ, в котором расположены линии La L $\beta_{1-3}$ . Пользуясь информацией о положении линий РЗЭ, разделили спектральный диапазон (4.75–5.70 кэВ) на несколько частей (Таблица 6). Таким образом минимизировали число наложений и исключили возможные ложные корреляции

**Таблица 6.** Энергетические диапазоны, использованные для построения моделей ПЛС.

	Спектральные диапазоны, кэВ	
	РФА-ПВО	РФА-ВД
Ce	4.75–4.94	4.786–4.883
La	5.00–5.50	4.593–4.690
Nd	5.17–5.50	5.173–5.320
Pr	5.00–5.13	4.977–5.093
Sm	5.50–5.70	5.538–5.670

(например, La L $\alpha$ /Ti K $\alpha$ ). В РФА с волновой дисперсией для построения одномерных и многомерных регрессионных моделей использовали L $\alpha$  линии РЗЭ. Одномерные и многомерные модели строили в соответствии с методикой, описанной ранее. При построении ПЛС моделей число ЛС соответствовало описанным критериям. Число каналов детектора превосходило 20. Построенные регрессионные модели сравнивали по величине СКО градуировки (Рис. 13).

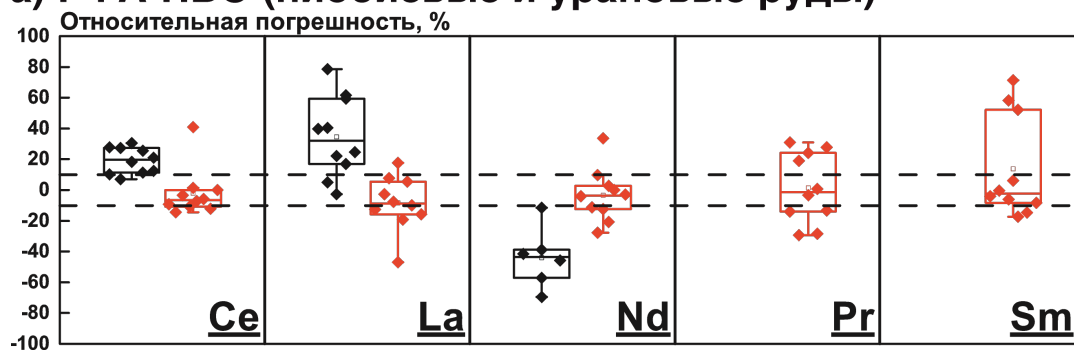
В случае РФА с полным внутренним отражением описательная способность ПЛС-регрессии оказалась выше, чем деконволюции. За счёт большего спектрального разрешения РФА с волновой дисперсией характеризуется меньшим значением СКО градуировки во всех случаях даже при использовании одномерных моделей. В этом варианте использование ПЛС-регрессии для определения Nd, Pr и Sm не даёт весомого преимущества. СКО градуировки оказалось сопоставимо с результатами одномерной



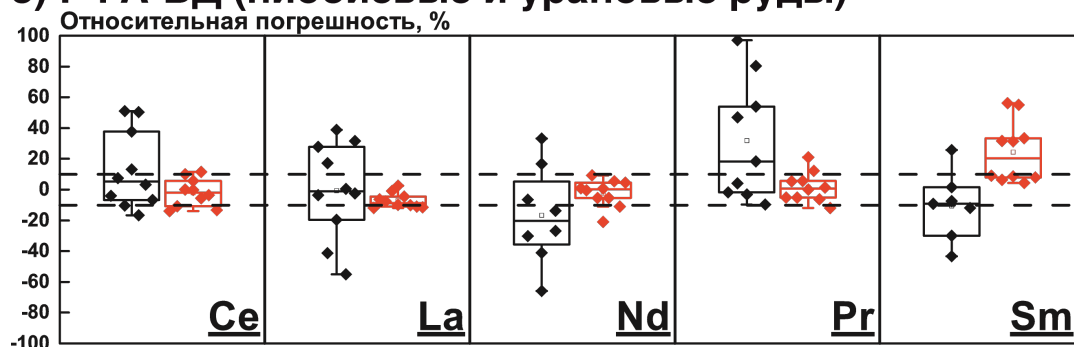
**Рис. 13.** СКО градуировочных зависимостей, полученных для двух вариантов РФА. Полые столбцы обозначают результаты для ПЛС регрессии, а закрашенные для одномерной. Числа над столбцами соответствуют числу латентных структур, выбранных для построения многомерной модели.



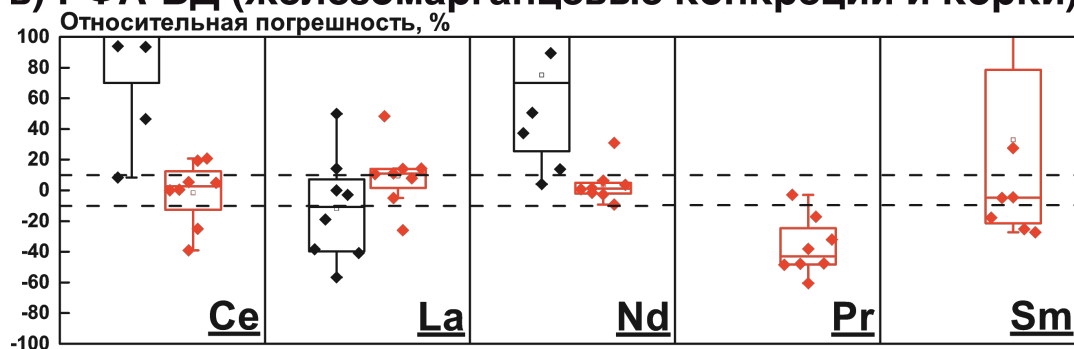
### а) РФА-ПВО (ниобиевые и урановые руды)



### б) РФА-ВД (ниобиевые и урановые руды)



### в) РФА-ВД (железомарганцевые конкреции и корки)



**Рис. 14.** Диаграммы «ящик с усами» для относительной систематической погрешности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm методом РФА в варианте с полным внутренним отражением (а) и с волновой дисперсией (б) в СО руд OREAS; и РФА с волновой дисперсией в СО пелагических отложений (в). Черным и красным цветом обозначены результаты для одномерной и многомерной регрессии. Пунктирные линии обозначают диапазон относительной систематической погрешности  $\pm 10\%$ .

регрессии или несколько хуже. Тем не менее, в большинстве случаев для описания зависимости интенсивности от содержания РЗЭ в градуировочном наборе образцов потребовалось использование 2-3 ЛС при построении ПЛС модели, что говорит о наличии спектральных наложений. Поэтому в данном конкретном случае нельзя однозначно сказать, что даже лучшая описательная способность одномерной модели обязательно будет означать лучшую прогностическую способность. Таким образом, результаты ПЛС-регрессии, которые уступают одномерной градуировочной зависимости по величине СКО градуировки, не были исключены из дальнейшего рассмотрения. Оценка прогностической способности моделей возможна только с помощью тестового набора. В качестве 2 независимых тестовых наборов использовали 10 СО руд OREAS и 8 СО пелагических отложений ООПЕ, ЖМК и КМК. Сравнение степени близости результатов анализа к принятым опорным значениям проводили с помощью диаграммы «ящик с усами»,

приведенной на **Рис. 14**. Можно видеть, что ПЛС регрессия позволяет в разы снизить относительную систематическую погрешность определения содержания РЗЭ, значительно улучшая правильность обоих вариантов рентгенофлуоресцентного анализа. В качестве примера, можно обратить внимание, что определение Pr и Nd в рудах с помощью РФА с волновой дисперсией одномерная модель имеет среднюю относительную систематическую погрешность равную 32% и -17%, соответственно. Использование ПЛС-регрессии позволило снизить среднюю относительную систематическую погрешность до 2%. Правильность определения Sm с помощью модели ПЛС уступает таковой для одномерной модели примерно в 2 раза, исходя из диаграммы. Стоит отметить, что на ней отсутствуют результаты для образцов с наименьшим содержанием Sm, поскольку в них с помощью одномерной регрессии этот элемент определить не удалось. Получение информации о содержании Sm, даже в образцах с низким содержанием, стало возможно благодаря использованию кристалла LiF200. Это позволило получить выигрыш в чувствительности при ухудшении спектрального разрешения с кристаллом LiF200 по сравнению с кристаллом LiF220. Сравнение результатов показывает, что за счёт большего спектрального разрешения правильность определения РЗЭ с помощью РФА с волновой дисперсией лучше, чем РФА с полным внутренним отражением при использовании ПЛС-регрессии. Важно, что с помощью РФА с волновой дисперсией и ПЛС-регрессии удалось определить La, Ce и Nd в стандартных образцах пелагических отложений, что не удалось сделать с помощью варианта РФА с полным внутренним отражением. Определение Pr и Sm с помощью варианта РФА с волновой дисперсией оказалось затруднено в виду их низких содержаний даже при использовании многомерной регрессии. Для варианта с полным внутренним отражением, можно видеть, что ПЛС-регрессия позволяет проводить определение Pr и Sm, что невозможно с использованием деконволюции. Однако стоит отметить, что определение Pr и Sm характеризуется широким межквартильным размахом. Использование ПЛС-регрессии позволяет в несколько раз улучшить правильность определения Ce, La и Nd с помощью РФА с полным внутренним отражением. Таким образом, в этом варианте РФА без использования ПЛС-регрессии возможно лишь качественное определение РЗЭ в рудах OREAS. Образцы из градуировочного набора, изготовленные из оксидов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Fe и Ti в соответствии с планом эксперимента с низкой корреляцией ( $<0.03$ ) позволяют построить надежные регрессионные модели на основе ПЛС, для которых СКО градуировки сравнимо с одномерными моделями или ниже. Как видно из **Рис. 14**, использование ПЛС-регрессии позволяет улучшить правильность определения РЗЭ в образцах руд с помощью двух вариантов РФА в 1.5-5 раз, а в образцах пелагических отложений с помощью варианта с волновой дисперсией – в более чем 10 раз. При этом использование смесей оксидов РЗЭ в качестве градуировочного набора не приводит к появлению заметных матричных эффектов в варианте РФА с волновой дисперсией. Интересно отметить, что более высокое спектральное разрешение позволяет расширить круг определяемых элементов. Достиженные результаты могут быть использованы для создания методик экспрессного прямого полуколичественного определения РЗЭ в рудах с помощью обоих вариантов РФА. При этом из результатов следует, что для полуколичественного определения Ce, La и Nd в богатых РЗЭ рудах можно использовать более экспрессный вариант РФА с полным внутренним отражением вместо варианта с волновой дисперсией.



В **заключении** описаны основные результаты, полученные в работе. Путем сопоставления разработанных подходов описаны перспективы их возможного использования при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в образцах ниобиевых и урановых руд и оценке содержания РЗЭ в ЖМК с помощью элементов-индикаторов для решения практических задач аналитической химии с использованием РФА- и ЛИЭС-систем.

## ВЫВОДЫ

1. Лазерная плазма может находиться в состоянии локального термодинамического равновесия, поскольку экспериментально определенные значения электронной плотности  $(6-13) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  на порядок превосходят значения, рассчитанные по критерию МакУиртера-Хэя  $((0.5-1) \times 10^{16} \text{ см}^{-3})$ , что говорит об обоснованности проведения термодинамического моделирования. Совпадение контуров эмиссионных линий в экспериментальных и модельных спектрах плазмы позволяет проводить выбор аналитических линий с наилучшим отношением аналитического сигнала к спектральным помехам при достаточном спектральном разрешении. Термодинамическое моделирование эмиссионных спектров лазерной плазмы позволяет выбрать наиболее интенсивные аналитические линии свободные от эффекта самопоглощения для определения Mn, Fe в железомарганцевых конкрециях (параметры лазерной плазмы, использованные в модели  $T=9300 \text{ К}$ ,  $N_e=2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) и Ce, La, Nd, Pr и Sm в урановых и ниобиевых рудах (параметры лазерной плазмы, использованные в модели  $T=9900 \text{ К}$ ,  $N_e=1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

2. ЛИЭС-анализ позволяет проводить полуколичественное определение отношения элементов-индикаторов (в диапазоне значений отношения Mn/Fe 0.2–2.2) и может быть использован для оценки содержания РЗЭ в ЖМК Карского моря. Для проведения анализа рекомендуется использовать лазер с высокой частотой повторения импульсов (до 4 кГц) для получения более представительных результатов и улучшения правильности. Использование твердотельного лазера с диодной накачкой с воздушным охлаждением позволяет сделать ЛИЭС-систему более компактной, а также снизить ее стоимость без снижения правильности анализа.

3. ЛИЭС-анализ без градуировочного графика позволяет добиться наилучшей правильности определения отношения Mn/Fe в ЖМК Карского моря, за счет учета изменения параметров плазмы при испарении разных образцов. Подход, основанный на использовании «графиков Больцмана», позволяет определить температуру лазерной плазмы, которая является одним из важнейших параметров при расчете отношения содержания элементов-индикаторов содержания РЗЭ в ЖМК, более точно, чем метод «двух линий».

4. Предложенный план эксперимента, по сравнению с известными из литературы, позволяет значительно снизить коэффициент попарной корреляции содержаний РЗЭ без значимого увеличения числа градуировочных образцов. Использование стандартных образцов ниобиевых и урановых руд OREAS в качестве градуировочного набора приводит к значениям размаха ( $h > 1$ ) даже при минимальных отклонениях соотношениях содержаний РЗЭ от представленных в наборе OREAS. Предложенный план эксперимента позволяет получить сетку содержаний РЗЭ в градуировочном наборе с низкой попарной корреляцией ( $< 0.03$ ) для 20 уровней и 5 со

значениями  $h < 0.3$  во всем диапазоне определяемых содержаний и соотношений РЗЭ, т.е. значимо ниже максимально допустимого значения (0.5), известного из литературы. Это дает возможность построить регрессионные модели на основе ПЛС, пригодные для определения РЗЭ в любых соотношениях в ниобиевых и урановых рудах методами ЛИЭС и РФА.

5. Расширить круг РЗЭ, содержание которых можно определить методом ЛИЭС, может только увеличение спектрального разрешения. Для заданного спектрального разрешения правильность анализа сильно зависит от того, какая регрессионная модель (одномерная или многомерная на основе ПЛС) используется. Предложенный подход к решению проблемы спектральных наложений с помощью применения многомерных регрессионных моделей ПЛС в сочетании с планом эксперимента позволяет улучшить правильность определения Се (до 1.5 раз), La (до 5 раз), Nd (до 7 раз), Pr (в 1.4 раз) и Sm (в 50 раз) методом ЛИЭС, Се (до 10 раз), La (до 4 раз), Nd (до 15 раз) и Pr (в 16 раз) методом РФА в ниобиевых и урановых рудах, а также в образцах конкреций. Для сортировки руд пригоден к использованию более компактный и дешевый портативный лазер, так как он демонстрирует правильность определения Се и La при использовании регрессии на основе ПЛС близкую к таковой для лабораторного лазера. Для сортировки руд, в которых содержания РЗЭ коррелируют с содержанием Се пригоден к использованию мобильный ЛИЭС-анализатор Z-300 (SciAps, США).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1 Zelenski M.E., Fischer T.P., de Moor J.M., Marty B., Zimmermann L., Ayalew D., Nekrasov A.N., Karandashev V.K. Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia // *Chem. Geol.* 2013. V. 357. P. 95–116.

2 Николаев Ю.Н., Калько И.А., Митоян Р.А., Сидорина Ю.Н. Использование полевого рентген-флуоресцентного анализа при поисках медно-порфирового оруденения // *Руды и металлы.* 2011. № 3–4. С. 127–128.

3 ГОСТ Р ИСО 16269-4-2017. Статистические методы. Статистическое представление данных. М.: Стандартинформ, 2015.

4 Merten J.A., Smith B.W., Omenetto N. Local thermodynamic equilibrium considerations in powerchip laser-induced plasmas // *Spectrochim. Acta Part B.* 2013. V. 83–84. P. 50–55.

5 Tognoni E., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Mueller M., Panne U., Gornushkin I. A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma // *Spectrochim. Acta Part B.* 2007. V. 62. № 12. P. 1287–1302.

6 Kuhn T., Wegorzewski A. V., Rühlemann C., Vink A. Composition, formation, and occurrence of polymetallic nodules // *Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations.* Cham: Springer International Publishing, 2017. P. 23–63.

7 Kramida A., Ralchenko Y., Reader J. NIST Atomic Spectra Database, version 5, National Institute of Standards and Technology [Electronic resource] // National Institute of Standards and

---

Technology, Gaithersburg, MD. 2014. [Online]. URL: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html>.

8 Zaytsev S.M., Popov A.M., Labutin T.A. Stationary model of laser-induced plasma: Critical evaluation and applications // Spectrochim. Acta Part B. 2019. V.158 No.105632.

9 Zaytsev S.M., Krylov I.N. Plasma model [Electronic resource]. URL: <http://plasma.chem.msu.ru/>.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

**Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»:**

1. **Ахметжанов Т.Ф.**, Лабутин Т.А., Зайцев С.М., Дроздова А.Н., Попов А.М. Определение отношения mn/fe в железомарганцевых конкрециях с помощью безэталонной лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 4. С. 398–403, [DOI: 10.21883/OS.2019.04.47506.310-18](https://doi.org/10.21883/OS.2019.04.47506.310-18) (Импакт-фактор RSCI 2021 – 0.853, **Q4**), 50%. (перевод: **Akhmetzhanov T.F.**, Labutin T.A., Zaytsev S.M., Drozdova A.N., Popov A.M. Determination of the mn/fe ratio in ferromanganese nodules using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. № 4. P. 316–320, [DOI: 10.1134/S0030400X19040027](https://doi.org/10.1134/S0030400X19040027) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 0.740, **Q4**), 50%).

2. Pashkova G.V., Chubarov V.M., **Akhmetzhanov T.F.**, Zhilicheva A.N., Mukhamedova M.M., Finkelshtein A.L., Belozeroва O.Yu. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules // Spectrochim. Acta Part B. 2020. V. 168. 105856, [DOI: 10.1016/j.sab.2020.105856](https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105856) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 3.662, **Q1**), 30%).

3. **Akhmetzhanov T.F.**, Pashkova G.V., Chubarov V.M., Labutin T.A., Popov A.M. Three calibration techniques combined with sample-effective design of experiment based on Latin hypercube sampling for direct detection of lanthanides in REE-rich ores using TXRF and WDXRF // J. Anal. At. Spectrom. 2021. V. 36. P. 224–232, [DOI: 10.1039/D0JA00264J](https://doi.org/10.1039/D0JA00264J) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 4.351, **Q1**), 50%).

4. **Ахметжанов Т.Ф.**, Дроздова А.Н., Попов А.М. Безэталонное ЛИЭС-определение отношения mn/fe в железомарганцевых конкрециях с использованием портативного твердотельного лазера с диодной накачкой // Журнал прикладной спектроскопии. 2022. Т. 89. №. 4. С. 463–469, [DOI: 10.47612/0514-7506-2022-89-4-463-469](https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-4-463-469) (Импакт-фактор RSCI – 0.486, **Q4**), 50%. (перевод: **Akhmetzhanov T.F.**, Drozdova A.N., Popov A.M. Calibration free libs for the determination of mn/fe ratio in ferromanganese nodules with portable diode pumped solid state laser // Journal of Applied Spectroscopy. 2022. V. 89. №. 4. P. 631–637, [DOI: 10.1007/s10812-022-01403-8](https://doi.org/10.1007/s10812-022-01403-8) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 0.816, **Q4**), 50%).

5. Popov A.M., **Akhmetzhanov T.F.**, Zaytsev S.M., Drozdova A.N., Kalko I.A., Labutin T.A. Assessment of low-energy high repetition rate DPSS laser for quantitative analysis of marine ferromanganese nodules by LIBS // J. Anal. At. Spectrom. 2022. V. 37. P. 2144–2154, DOI: [10.1039/D2JA00127F](https://doi.org/10.1039/D2JA00127F) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 4.351, **Q1**), 30%).

6. **Akhmetzhanov T.F.**, Popov A.M. Direct determination of lanthanides by LIBS in REE-rich ores: comparison between univariate and DoE based multivariate calibrations with respect to spectral resolution // J. Anal. At. Spectrom. 2022. V. 37. P. 2330–2339, DOI [10.1039/D2JA00188H](https://doi.org/10.1039/D2JA00188H) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 4.351, **Q1**), 50%).

#### **Иные публикации:**

7. **Akhmetzhanov, T.F.**, Popov, A. M., Zaytsev, S. M., Labutin, T. A. Quantification of Fe/Mn ratio in iron-manganese nodules by CF-LIBS / 9<sup>th</sup> EuroMediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Пиза, Италия, 12 – 16 июня, 2017, P. OL49.

8. **Ахметжанов Т.Ф.** Determination of Fe/Mn and Ca/Sr ratios in ferromanganese nodules by laser-induced breakdown spectroscopy / Международная конференция «IX международная конференция "Инновации в химии: достижения и перспективы" форума студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов - 2018"», Москва, Россия, 9 – 13 апреля, 2018.

9. **Akhmetzhanov T.F.**, Pashkova G.V., Chubarov V.M., Labutin T.A., Popov A.M. Chemometric approaches to direct analysis of lanthanides in REE-rich ores by TXRF and WDXRF / 12<sup>th</sup> Winter symposium on Chemometrics, Саратов, Россия, 24 – 28 февраля, 2020, С. 52 – 53.

10. **Akhmetzhanov T.F.**, Popov A.M. Direct analysis of lanthanides in REE-rich ores by Laser-Induced Breakdown Spectrometry coupled with Chemometrics / 13<sup>th</sup> Winter Symposium on Chemometrics, Москва, Россия, 28 февраля – 4 марта, 2022, С. 24.

#### **Благодарности**

*Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному руководителю к.х.н., доц. Попову А.М. за участие и помощь в постановке и решении задач, ценные советы и замечания при подготовке диссертации и публикации результатов исследований; к.х.н. Дроздовой А.Н. за предоставленные образцы ЖМК из Карского моря; к.х.н. Карандашеву В.К. за ОЭС-ИСП анализ ЖМК из Карского моря; к.г.-м.н. Калько И.А. за рентгенофлуоресцентный анализ ЖМК из Карского моря; к.х.н. Пашковой Г.В. и к.х.н. Чубарову В.М. за консультации и помощь в решении задач и публикации результатов исследований; к.г.-м.н. Кориунову Д.М. за предоставленное оборудование; всему коллективу лаборатории лазерной диагностики, а также лично зав.каф., д.ф.-м.н., проф. Столярову А.В. за всеобъемлющую поддержку.*