

УДК 543.51

Я.В. Бычкова¹, И.Ю. Николаева², О.С. Ермина³, А.Р. Цховребова⁴,
И.И. Шубин⁵, А.В. Стенников⁶

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ ТВЕРДЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ ДЛЯ МУЛЬТИЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ИСП-МС⁷

Усовершенствована и апробирована методика разложения образцов с труднорастворимой комплексной матрицей (спекание с содой) для последующего определения микроэлементного состава методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Описаны аналитические и методические проблемы, возникающие в процессе подготовки исследуемых образцов к анализу, указаны направления их разрешения. Правильность разработанной методики пробоподготовки проверена при помощи сравнительного анализа различных методик применительно к международным аттестованным стандартным образцам горных пород.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, горные породы, спекание.

The technique of decomposition of samples with a hardly soluble complex matrix (sintering with soda) for subsequent determination of trace element composition by high-resolution mass spectrometry with inductively coupled plasma is improved and tested. Analytical and methodological problems arising in the process of preparation of the samples under analysis for analysis are described, directions for their solution are indicated. The correctness of the developed sample preparation procedure has been verified by means of a comparative analysis of various methods applied to international certified standard rock samples.

Key words: mass spectrometry with inductively coupled plasma, rocks, sintering.

Введение. Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в последние годы стал играть ведущую роль в исследовании геологических образцов, поскольку позволяет изучать предельно низкие концентрации почти всего спектра элементов-примесей в горных породах и минералах.

В России существуют две аттестованные методики подготовки измерения проб для многоэлементного анализа твердых и жидких образцов методом ИСП-МС (НСАМ 499-АЭС/МС и НСАМ 501-МС от 2011 г). В них представлена информация о растворении различных твердых образцов (в основном с однородной матрицей) в виде обобщенной таблицы с указанием количества анализируемого вещества и используемых для разложения реактивов и посуды, однако не указаны пропорции и необходимое (либо оптимальное)

количество реактивов. Для анализа горных пород необходимо учитывать комплексные матрицы, поскольку породы представляют собой многокомпонентные системы, и для их растворения требуется ряд последовательных операций с использованием разных реактивов.

В периодических изданиях опубликовано много методик пробоподготовки горных пород для мультиэлементного анализа, отличающихся главным образом способом перевода образца в раствор. Чаще всего применяют сплавление и кислотное микроволновое разложение [Дубинин, 2006; Карандашев и др., 2007; Методика..., 2011]. Широкое применение получила методика сплавления образцов в основном с метаборатом лития. Она быстрая и эффективная и позволяет переводить в раствор наиболее упорные породы [Надежность..., 1985]. Однако добавление суще-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Лаборатория экспериментальной геохимии, зав. сектором, *e-mail:* yanab66@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, научн. с.; *e-mail:* niko-geo@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, студентка; *e-mail:* oerminab6@yandex.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, студентка; *e-mail:* tsann3@icloud.com

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, студент; *e-mail:* shubin.ivann@mail.ru

⁶ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, аспирант; *e-mail:* bokuwameru@gmail.ru

⁷ Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ (проект № 18-05-00818).

ственного количества этого вещества способствуют загрязнению масс-спектрометров бором и литием, от которых трудно избавиться. Кислотное разложение с использованием микроволновой печи также стали широко использовать в силу относительной эффективности и простоты.

Существует множество методических публикаций, часто содержащих противоречивые сведения о полноте растворения образца и потерях элементов при использовании разных схем пробоподготовки. Поэтому критическое рассмотрение и рациональное сочетание известных приемов, позволяющих анализировать разнообразные по составу горные породы на широкий спектр элементов, актуальнее, чем разработка новых методик. Существует три основных способа разложения твердых веществ, которые позволяют обеспечить разнообразные задачи химического анализа: 1) кислотное разложение (авторский вариант подробно описан в [Бычкова и др., 2016]; 2) сплавление с карбонатами, гидроксидами или боратами щелочных металлов с последующим растворением получившегося плавня; 3) спекание с содой с последующим растворением. Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки и может быть использован в зависимости от конкретных задач. Статья посвящена в основном последнему методу.

В период освоения метода ИСП-МС авторы проводили методические работы по пробоподготовке разнообразных геохимических образцов. Для горных пород и минералов в 2008–2016 гг. была доработана, апробирована и опубликована методика кислотного разложения силикатных образцов с использованием микроволновой печи [Бычкова и др., 2016]. В обновленной методике удалось усовершенствовать некоторые важные для высокочувствительного анализа параметры, такие, как минимизация количества посуды, что позволяет избежать загрязнения и потери пробы; оптимизация размера посуды; увеличение числа разлагаемых проб. Однако многолетний опыт работы с образцами с разным матричным составом показал, что кислотное разложение не столь универсально, как хотелось бы аналитикам. Выяснилось, что для горных пород кислого и среднего состава (граниты, гранодиориты, андезиты) не происходит полный перевод в раствор таких элементов, как Zr, Hf, Nb, Ta, которые важны для современных геохимических интерпретаций генезиса пород и геологических серий.

Методом кислотного разложения сложно перевести в раствор хромшпинелиды, топаз, берилл, рутил, графит и в некоторых случаях циркон. Неприменим этот метод и в случае необходимости измерять концентрацию летучих компонентов, таких, как В, Se, As, Hg и др., поскольку предполагает упаривание растворов до сухих солей. На современном этапе исследований нефтеносных пород важная характеристика — соотношение

концентрации бора в различных пластах. При кислотном разложении бор удаляется из раствора в газовой фазе, и его определение становится невозможным. В случае анализа почв, донных отложений и пород, содержащих органический компонент, приходится прибегать к использованию хлорной кислоты, чтобы максимально эффективно растворить органику. Это существенно удлинит процедуру пробоподготовки в силу высокой температуры испарения HClO_4 , а также может привносить загрязнение в анализируемую пробу, поскольку хлорную кислоту невозможно очистить путем перегонки.

Подготовка проб к анализу. Подготовка проб к анализу требует особого подхода и тщательности выполнения операций. Наиболее удачной по методу отбора геологических проб, по мнению авторов, стала книга под редакцией В.И. Рехарского, в которой приведены не только методы отбора проб различных по составу, гранулометрическим и минералогическим свойствам горных пород, но и приведены статистические данные для методик отбора [Надежность..., 1985]. Для аналитических работ важная характеристика образцов, предоставляемых для анализа, — консистенция конечного порошка. Она должна соответствовать размеру пудры (30–45 мкм), что обеспечивает как возможность максимальной гомогенизации пробы, так и более качественное химическое разложение.

Для решения проблем, возникающих при кислотном разложении пород, а также для создания относительно универсальной методики пробоподготовки авторами изучены альтернативные кислотному методы разложения различных твердых материалов. В книге [Долежал и др., 1968] есть глава, посвященная методам разложения путем спекания образца с разными реактивами и подробному анализу каждого вида спекания. Нами выбран метод спекания образца с содой, рекомендуемый для руд и сплавов. Он относительно прост как в исполнении, так и в приобретении расходных материалов и необходимого оборудования. Исходная методика предполагает использование платиновых тиглей с последующим переносом в фарфоровые чашки и растворение в соляной кислоте. При этом кремний не растворяется, образуя кремнистый гель.

Подготовка химических реактивов и посуды. Основная проблема при подготовке образцов для многоэлементного анализа высокочувствительным методом заключается в присутствии избыточного количества некоторых измеряемых элементов в реактивах, воздухе и в «химической памяти» используемой посуды. Спекание, как и кислотное разложение, предполагает использование смесей концентрированных кислот, которые при разных соотношениях позволяют добиться хороших результатов перевода твердых кристаллических соединений в раствор. Избавиться от загрязнения из реактивов (вода, кислоты) можно путем много-

кратной перегонки. Подробно процедура очистки кислот и воды описана в [Бычкова и др., 2016].

В классической методике для спекания предполагается использование платиновых тиглей. Мы предлагаем использовать корундовые (или алундовые) тигли, которые вполне пригодны для высокотемпературных процедур и обладают достаточной химической чистотой. Поскольку тигли не одноразовые, их тщательно очищают после каждого использования. Чистка заключается в механическом извлечении возможных остатков предыдущего препарата (или его мелких частиц) с последующим кипячением в азотной кислоте (32 Н) в кварцевой посуде в течение 1–2 час. После кипячения рекомендуется оставить тигли в кислоте на 10–12 час., после чего трижды промыть большим количеством дистиллированной воды.

Растворение в смеси кислот, разбавление и непосредственно измерение на приборе выполняют в одноразовых пластиковых пробирках (растворение проводят в пробирках объемом 50 см³, разбавление — в пробирках объемом 10 или 15 см³). Пробирки для разбавления перед использованием заполняют 0,5 Н азотной кислотой, закрывают крышками и выдерживают 1–2 сут., после чего высушивают в эксикаторе. Эта процедура рекомендуется в целях извлечения возможных механических частиц, попадающих в пробирку при изготовлении. Растворы не рекомендуется хранить в пластиковых пробирках более двух месяцев, поскольку длительное хранение может приводить к высаживанию ряда элементов из раствора на стенки пробирок.

Разложение горных пород методом спекания. На основании описанного в книге [Долежал и др., 1968] метода, нами были экспериментально определены оптимальные пропорции образца и соды в спекаемой смеси, а также время и температура спекания. Поскольку ранее для кислотного разложения установлено [Бычкова и др., 2016], что навески массой 70–100 мг вполне достаточно для определения примесей в горных породах, нами для реализации методики спекания в качестве базовой была выбрана навеска образца массой 100 мг. Образец, как и в случае кислотного разложения, должен быть измельчен до состояния пудры, что обеспечивает не только увеличение поверхности взаимодействия с реактивами, но и гомогенизацию вещества. Навеску смешивают с содой (Na₂CO₃) в пропорции 300 мг соды на 100 мг образца (если количество соды меньше, то в процессе нагрева может произойти плавление, и образовавшийся спек будет сложно извлечь из тигля). Смесь тщательно перетирают в агатовой ступке до полного перемешивания и помещают в корундовые (или алундовые) тигли. Тигли ставят в муфельную печь и нагревают при температуре 800 °С в течение 2–2,5 час. После полного охлаждения тигли извлекают из печи. Спекшийся препарат переносят с одноразовые пробирки объемом 50 см³ и заливают

1–2 мл дистиллированной воды для смачивания образовавшейся «таблетки».

Поскольку мы работаем в основном с силикатными породами, важную проблему представляет удаление из раствора силикатного геля, который образуется при избытке кремния, а также любого другого осадка. Поэтому для растворения спека предложено использовать не только соляную кислоту, но и смесь кислот. В пробирку с размоченным препаратом добавляют концентрированные кислоты: 0,5 мл HCl и 3,5 мл смеси кислот HNO₃ и HF (10:1). После того как произойдет интенсивное газоотделение, в пробирку добавляют HNO₃ (0,5 N) до 50 мл. При этом, как правило, спек полностью растворяется. Обычно приготовленный раствор в пробирках выкладывают на 2–3 сут. на поверхность с небольшим подогревом для более качественного растворения. Возможность добавления плавиковой кислоты без последующего выпаривания определяется тем, что для измерения проба будет разбавлена еще в 50–100 раз и в измеряемом растворе концентрация HF будет на уровне следовой. Кроме того, в отличие от кислотного разложения, количество добавляемой HF существенно меньше и составляет всего 0,3 мл на 50 мл раствора.

Непосредственно перед измерением пробу разбавляют в 100 раз и добавляют раствор In в качестве внутреннего стандарта. Существенное разбавление приготовленных для измерений растворов решает сразу две важных задачи: во-первых, снижает действие матричных эффектов, а во-вторых, поддерживает чистоту масс-спектрометра, что позволяет проводить измерения всего диапазона изотопов с низкими концентрациями.

В этом методе, как и в случае кислотного разложения, мы используем минимальное количество посуды, что предотвращает существенное загрязнение пробы извне. Однако корундовые тигли могут обладать химической «памятью», и в случае их некачественной обработки или очень высокой концентрации каких-либо элементов в ранее приготовленных пробах может возникнуть эффект загрязнения пробы с поверхности тигля. Несмотря на то что для контроля загрязнения каждая серия образцов обязательно сопровождается холостой пробой, вероятность ошибки остается достаточно высокой. Поскольку спек из тигля в пробирку переносится в сухом виде, то существует вероятность присыхания частичек спека к стенкам тигля, и при переносе пробы возможна частичная неучтенная потеря. Спекание проводят в открытых тиглях, поэтому, соответственно, необходимо очень тщательно следить за чистотой муфельной печи и помещения, чтобы не допустить загрязнения.

Уменьшение погрешностей при разбавлении пробы разными реактивами обеспечивается весовым методом добавления любых ингредиентов.

Таким образом, погрешность разбавления определяется лишь погрешностью весов.

Необходимо отметить, что при спекании, в отличие от кислотного разложения, в приготовленном растворе остается весьма высокая концентрация кремния, что создает дополнительное матричное давление при ионизации в процессе измерений (при кислотном разложении кремний частично удаляется из раствора при выпаривании). Эта проблема на сегодняшний день до конца не изучена.

Апробация метода спекания. Проводилась на 4-х международных аттестованных образцах с разным матричным составом: BHVO-2 (базальт), DTS-2b (дунит), GSP-2 (гранодиорит), MODAS-2 (донные отложения); а также на 3-х отечественных аттестованных образцах: СГ-3 (гранит), SY-2 (сиенит) и ГСО-8042-94 (кимберлит). Образцы были подобраны так, чтобы представить максимально разнообразный спектр силикатных пород, включая образец с органическим компонентом. Образцы разлагали двумя методами — кислотным разложением и спеканием, для статистической обработки для каждого образца выполняли 3–5 повторов.

Измерения проводили на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусировкой «Element-2». Препарат пробы вводится в масс-спектрометр в потоке аргона в виде аэрозоля, где он ионизируется в индуктивно-связанной плазме. Разделение ионов осуществляется анализатором с двойной фокусировкой — магнитной и электростатической. Детектирование ионов проводится электронным умножителем, сохраняющим линейность в диапазоне от 1 до $1 \cdot 10^6$ ионов в секунду.

Калибровку чувствительности прибора и масскалибровку осуществляли с помощью стандартного 15-элементного Tune-раствора. Для контроля и учета дрейфа чувствительности прибора в пробы и градуировочные растворы добавляли внутренний стандарт In таким образом, чтобы его количество во всех измеряемых образцах составляло 10 нг/г. Пределы обнаружения элементов варьировали от 0,1 нг/г для тяжелых и средних элементов с увеличением до 1 нг/г для легких элементов. Погрешность анализа составляла 1–3 отн.%. Для расчета содержания элементов использовали серию градуировочных растворов с концентрацией 0,03, 0,3, 3, 10 нг/г, приготовленных из стандартного 68-элементного раствора ICP-MS-68A, HPS (А и В).

Измеренные в аттестованных стандартных образцах значения концентрации наиболее востребованных для геохимических и геологических задач элементов-примесей и рекомендуемые паспортные значения для них представлены в табл. 1–5. Значения концентрации для аттестованных стандартных образцов обычно приводятся в сертификатах. Существует база данных таких сертификатов GeoRem [GeoReM..., 2018], особенность

которой заключается в том, что в ней не только собраны данные о химическом составе большинства известных аттестованных образцов, но и аттестованные значения регулярно обновляются в соответствии с поступлением новых статистических данных. Появление новых методов предполагает повышение чувствительности и точности измеряемых значений, в то время как имеющиеся сертификаты основаны, как правило, на менее точных методах, и в них не всегда можно найти данные для некоторых элементов. В работе мы использовали актуализированные данные для некоторых образцов из вышеописанной базы данных.

Таблица 1

Содержание элементов-примесей в стандартных образцах горных пород (BHVO-2)

Элемент	Мультикислотное разложение, мкг/г	Спекание, мкг/г	Аттестованное содержание, мкг/г
Li	4,4	5,3	4,5
Rb	8,78	9,08	9,26
Sr	391,2	396,3	394,1
Mo	3,11	5,05	4,07
Cs	0,020	0,08	0,09
Ba	129,2	133,8	130,9
La	14,7	15,1	15,2
Ce	36,45	37,19	37,53
Pr	5,10	5,17	5,40
Nd	23,49	23,71	24,27
Sm	5,53	5,74	6,02
Eu	1,916	1,99	2,043
Gd	5,54	5,64	6,20
Tb	0,96	0,95	0,94
Dy	5,20	5,22	5,28
Ho	0,96	0,99	0,99
Er	2,46	2,54	2,51
Tm	0,30	0,31	0,33
Yb	1,89	1,87	1,99
Lu	0,25	0,26	0,27
Pb	1,742	1,821	1,653
Th	1,176	1,220	1,224
U	0,399	0,440	0,412
Sc	31,55	31,68	31,83
V	301,9	295,6	318,2
Cr	282,5	284,4	287,2
Co	43,06	41,37	44,89
Ni	117,4	114,6	119,8
Cu	126,5	127,4	129,3
Zn	98,9	93,9	103,9
Y	23,91	23,89	25,91
Zr	167,0	169,7	171,2
Nb	16,4	16,4	18,1
Hf	4,39	4,04	4,47
Ta	1,137	1,030	1,154

Таблица 2

Измеренное содержание элементов-примесей в стандартных образцах горных пород (GSP-2)

Элемент	Мультикислотное разложение, мкг/г	Спекание, мкг/г	Аттестованное содержание, мкг/г
Li	34	36	36
Rb	242	237	245
Sr	245	235	240
Mo	1,5	2,2	2,1
Cs	1,0	1,2	1,2
Ba	1384	1333	1340
La	182	183	180
Ce	427	428	410
Pr	55	54	51
Nd	199	202	200
Sm	24	24	27
Eu	2,2	2,2	2,3
Gd	15	15	12
Tb	2,00	1,96	1,09–1,54
Dy	5,6	5,7	6,1
Ho	1	1	1
Er	3,1	3,2	2,2
Tm	0,21	0,24	0,29
Yb	0,9	1,3	1,6
Lu	0,14	0,20	0,23
Pb	49	47	42
Th	104	106	105
U	2,1	2,4	2,4
Sc	6,0	6,3	6,3
V	49	48	52
Cr	19	21	20
Co	6, 8	6,6	7,3
Ni	16	16	17
Cu	43	45	43
Zn	135	119	120
Y	23	25	28
Zr	35	485	550
Nb	21	25	27
Hf	0,31	12	14
Ta	0,6	0,8	0,5-1

Таблица 3

Измеренное содержание элементов-примесей в стандартных образцах горных пород (SY-2)

Элемент	Мультикислотное разложение, мкг/г	Спекание, мкг/г	Аттестованное содержание, мкг/г
Li	91	92	95
Rb	220	216	217
Sr	280	274	271
Mo	0,2	0,6	1,8
Cs	2,5	2,3	2,4
Ba	441	445	460
La	69	68	75
Ce	168	163	175
Pr	19,9	19,7	18,8
Nd	76	75	73
Sm	15,2	15,1	16,1
Eu	2,43	2,35	2,42
Gd	16	15	17
Tb	3,1	3,1	2,5
Dy	20	19	18
Ho	4,7	4,7	3,8
Er	14,8	14,8	12,4
Tm	2,5	2,5	2,1
Yb	18	18	17
Lu	2,9	2,8	2,7
Pb	58	55	85
Th	353	354	379
U	274	261	284
Sc	7	7	7
V	47	45	50
Cr	6,6	6,8	9,5
Co	7,8	7,3	8,6
Ni	7,0	6,9	9,9
Cu	2	4	3
Zn	250	245	248
Y	123	122	128
Zr	290	298	280
Nb	28	28	29
Hf	7,6	7,9	7,7
Ta	1,62	1,59	1,97

Результаты исследований и их обсуждение. Из данных, приведенных в табл. 1–5, видно, что измеренные значения для обоих методов разложения в целом неплохо согласуются с аттестованными для всех исследованных образцов. Однако необходимо отметить следующие особенности для каждого типа пород.

Базальты (образец BHVO-2, табл. 1) при разложении обоими методами показали хорошую повторяемость и правильность измерений, соответственно, можно рекомендовать оба метода для обработки базальтовых и габброидных образцов.

Для гранодиоритов (образец GSP-2, табл. 2) отчетливо видно, что U, Sc, Y, Zr, Hf, Nb и Ta

плохо поддаются кислотному разложению, причем для Zr и Hf значения концентрации, измеренные после кислотного разложения, отличаются от паспортных на порядок. Несколько меньшее различие отмечено для U, Sc, Y, Nb. Спекание обеспечивает хорошее разложение для этих элементов, но их концентрация все равно остается несколько заниженной.

Щелочные породы были представлены сиенититами (образец SY-2, табл. 3). Результат анализа показал удовлетворительные результаты обоими методами.

Мы впервые тестировали кимберлиты ГСО-8042-94 (табл. 4), любезно предоставленные А.А.

Таблица 4

Измеренное содержание элементов-примесей в стандартных образцах горных пород (ГСО-8042)

Элемент	Мультикислотное разложение, мкг/г	Спекание, мкг/г	Аттестованное содержание, мкг/г
Li	45	76	63
Rb	24	27	22
Sr	825	915	810
Cs	0,43	0,17	н/о
Ba	789	794	н/о
La	103	108	н/о
Ce	189	194	н/о
Pr	19	20	н/о
Nd	65	67	н/о
Sm	9,1	9,4	н/о
Eu	2,5	2,5	н/о
Gd	9,5	6,0	н/о
Tb	0,95	0,81	н/о
Dy	2,9	3,0	н/о
Ho	0,49	0,51	н/о
Er	1,4	1,2	н/о
Tm	0,14	0,14	н/о
Yb	0,67	0,76	н/о
Lu	0,13	0,07	н/о
Pb	69	63	68
Th	10	14	н/о
U	2,8	2,8	н/о
Sc	11	11	н/о
V	66	69	70
Cr	462	409	н/о
Co	42	44	43
Ni	729	772	720
Cu	26,4	33	30
Zn	544	752	550
Y	12	13	н/о
Zr	139	62	140
Nb	126	130	110
Hf	3,3	1,6	н/о
Ta	6,1	4,7	н/о

Примечание: н/о — не определяли.

Носовой (ИГЕМ РАН). Как видно из данных табл. 4, наилучшим образом вскрытие образца происходит при кислотном разложении. При разложении методом спекания происходят существенные потери Zr, а также и не очень значительные, но ощутимые потери Hf, Ta, Rb и Sr. Таким образом, для пробоподготовки кимберлитов и других высококарбонатных пород следует выбирать кислотное разложение.

Граниты тестировали по отечественному аттестованному стандартному образцу СГ-3 (табл. 5). Для этого образца результаты получились неоднозначными. Так, для наиболее полного извлечения в раствор таких элементов, как Rb, Sr, Cs, Pb, V,

Таблица 5

Измеренное содержание элементов-примесей в стандартных образцах горных пород (СГ-3)

Элемент	Мультикислотное разложение, найденное содержание, мкг/г	Спекание, найденное содержание, мкг/г	Аттестованное содержание, мкг/г
Li	58	60	52
Rb	139	133	140
Sr	10	7	8
Mo	1	1	1
Cs	3,8	3,6	4,5
Ba	63	60	90
La	40	41	45
Ce	88	88	90
Pr	12,1	12,1	11,6–13,6
Nd	47	48	50
Sm	10	10	10
Eu	0,3	0,3	0,4
Gd	8,3	8,0	8,6–11,3
Tb	1,5	1,5	1,7
Dy	9	9	10
Ho	1,81	1,94	1,64–2,5
Er	6	6	6
Tm	0,87	0,92	0,87–1,1
Yb	6,4	6,5	7,6
Lu	1,0	1,0	0,9
Pb	9	8	10
Th	7	7	8
U	1,8	1,9	1,8
Sc	3,5	3,4	4,6
V	3	3	6
Cr	30	29	31
Co	1,1	0,4	1,3
Ni	3	3	6
Cu	10	12	12
Zn	145	141	140
Y	46	49	60
Zr	314	378	508
Nb	16	16	20
Hf	6,8	8,5	13,1
Ta	0,81	0,93	1,18

лучший результат показал метод кислотного разложения, а для более качественного извлечения Zr, Hf и Ta-метод спекания. Видимо, в случае анализа пород кислого состава предпочтение будет отдано методу, который лучше подходит под конкретные геологические задачи. При пробоподготовке таких сложных образцов важно знать их матричный состав, чтобы правильно подобрать методику.

Образец донных отложений MODAS-2 использован нами для того, чтобы убедиться, что органические компоненты не образуют осадок при спекании, как это происходит в случае кислотного разложения, и определить качество применения этого метода для проб, содержащих органику.

В результате спекания и последующей обработки кислотами образец полностью перешел в раствор без органического осадка. (Результаты анализа в статье не приводятся.)

Для образца дунитов DTS-2b нам не удалось получить удовлетворительные результаты. Слишком низкие значения концентрации элементов примесей при существенном разбавлении не преодолевают пределы обнаружения метода. Перед нами стоит задача разработать специальную методику для ультраосновных пород.

Опыт работы не только с аттестованными стандартами, но и с многочисленными геологическими образцами разного состава (от ультраосновных до щелочных) показал, что предлагаемая методика хорошо показала себя для разложения всех типов пород, кроме кимберлитов; также остался спорным вопрос об универсальности применения метода для гранитов. Разработанный метод не всегда решает проблемы полного разложения хромшпинелидов, флюорита, высокожелезистых и углеродонасыщенных пород, что требует совершенствования и доработки метода. В перечисленных случаях требуется применение дополнительных процедур, которые подбираются индивидуально для каждого типа проблемных пород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бычкова Я.В., Синицын М.Ю., Петренко Д.Б. и др. Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2016. № 6. С. 56–63.

Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М.: Мир, 1968. 274 с.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006, 360 с.

Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А. и др. Использование метода масс-спектрометрии с индуктив-

Выводы. 1. Полученные данные показывают, что метод ИСП-МС в сочетании с комплексной системой пробоподготовки — высокочувствительный, воспроизводимый и свободный от систематических погрешностей метод анализа твердых образцов, позволяющий определять содержание как ультрамикрочкомпонентов, так и элементов, присутствующих в значительном количестве.

2. Нами сформулированы рекомендации по использованию различных методов пробоподготовки (кислотного и метода спекания) для геологических проб разного матричного состава. Для магматических пород основного и щелочного состава пригодны оба метода. Кислые и средние породы авторы рекомендуют разлагать методом спекания. Кимберлиты лучшим образом разлагаются методом кислотного разложения. Породы, содержащие органическую составляющую (донные отложения, почвы и пр.), предлагаем разлагать методом спекания.

Благодарности. Авторы выражают благодарность профессору кафедры геохимии Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова А.Ю. Бычкову за содействие в разработке методических вопросов пробоподготовки и участие в обсуждении результатов.

но-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Вып. 73, С. 12–22.

Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / Отв. ред. В.И. Рехарский. М.: Наука, 1985. 301 с.

GeoReM. Database on geochemical, invironmental and biological reference materials. URL: georem.mpch-mainz.gwdg.de (дата обращения: 01.03.2018).

Поступила в редакцию
01.03.2018