

УДК 543.4

НОВЫЙ ПОДХОД К МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С УЛУЧШЕННЫМИ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

© 2020 г. В. П. Колотов^{а, *}, А. В. Жилкина^а, В. И. Широкова^а, Н. Н. Догадкин^а, И. Н. Громяк^а, Д. Н. Догадкин^а, А. М. Зыбинский^а, Д. А. Тюрин^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kolotov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 28.11.2018 г.

После доработки 13.11.2019 г.

Принята к публикации 02.12.2019 г.

Разработана и апробирована высокопроизводительная система для кислотной минерализации силикатных проб в открытых сосудах оригинальной конструкции с программируемыми условиями тепловой обработки. Предложено формализованное описание операций, составляющих процедуры кислотной минерализации различных типов силикатных образцов (ультраосновных, основных и кислых), как на количественном, так и на описательном уровнях. Обсуждены вопросы обеспечения точности результатов анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Ключевые слова: разложение силикатных образцов различного типа, открытая система разложения, формализация методики разложения, результаты анализа стандартных образцов, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

DOI: 10.31857/S0044450220050102

Получение принципиально новых результатов в геохимии, биологии, медицине и других дисциплинах во многом определяется точностью и полнотой информации о химическом составе исследуемого объекта. В качестве примера того, как точность результатов анализа может влиять на результаты интерпретации геохимических данных, можно привести исследование поведения марганца (MnO) и железа (FeO) в магматических процессах [1]. Ранее полагали, что поведение указанных элементов аналогично (близкий ионный радиус, одинаковая степень окисления). Для базальтов найденное отношение Fe/Mn составляло 59 ± 9 . Однако в ряде случаев геофизические данные заставляли предположить наличие процессов взаимодействия коры и мантии (в зонах субдукции), что могло привести к смещению равновесия реакций и другим следствиям. И действительно, использование точного метода анализа позволило подтвердить данные геофизики. Так, для глубоких мантийных базальтов (Гавайи) это отношение составило 66.4 ± 0.5 , а для базальтов зоны субдукции (срединно-океанический хребет) — 56.5 ± 1.1 . Таким образом, используя высокоточное (0.5%) определение отношения (Fe/Mn) во

вкраплениях оливина, появилась возможность идентифицировать происхождение базальтов.

При интерпретации геохимических данных немаловажным фактором является точность определения редкоземельных элементов (РЗЭ), так как уровень их концентрации отражает степень деплетированности/фракционирования расплава [2], являясь индикатором геологических процессов.

Силикатные образцы (горные породы различного происхождения, метеоритное вещество и др.) характеризуются сложным элементным и матричным составом, который может меняться в широком интервале значений. Это часто и определяет потенциальные ограничения точности результатов при определении различных элементов.

На протяжении последних десятилетий доминирующую роль при определении следовых концентраций элементов играет метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Наиболее часто используют квадрупольную масс-спектрометрию как весьма эффективный инструмент для массового анализа (особенно в сочетании с атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой). При валовом анализе

применение метода предусматривает разложение образца, качество которого определяет успех анализа в целом. Операция пробоподготовки может вносить основной вклад в общую неопределенность результатов анализа методом МС-ИСП. С другой стороны, измерение образцов в методе МС-ИСП занимает совсем немного времени (несколько минут), а операция минерализации является трудоемким и длительным (часы) этапом, снижающим общую производительность анализа. В связи с этим очевидна потребность в гармонизации упомянутых выше этапов анализа и развития производительных методов разложения проб.

Для достижения максимально низких пределов обнаружения разложение геологических проб проводят с использованием смеси кислот в открытых системах (сосудах), автоклавах и микроволновых системах [3–9].

Применение автоклавного и микроволнового разложения не решает проблему в полной мере, так как по окончании процесса часто требуются дополнительные химические операции (многократное упаривание для дистилляции матрицы и др.). Разложение пробы подразумевает проведение некоторой последовательности химических операций, и задачей аналитика является разработка/использование методики, обеспечивающей полноту разложения при минимизации влияния случайных факторов на результаты анализа. Последующее измерение аналитического сигнала пробы вносит свой вклад в общую неопределенность результатов анализа. Однако парциальный вклад этого этапа анализа можно оценить, опираясь на различные параметры, контролируемые измерение масс-спектра (дрейф градуировок, изменение эффективности регистрации сигнала, влияние неопределенности ряда входных параметров и др.).

Разложение в открытых сосудах не теряет своей привлекательности в силу более высокой производительности, меньшей стоимости, большей гибкости, например, за счет возможности добавления реагентов по ходу процесса. Важнейшим достоинством этого варианта является практически полное удаление кремния дистилляцией, что заметно снижает матричный эффект при проведении измерений.

Для обеспечения задач прецизионного анализа необходимо максимально формализовать описание процедуры минерализации. Формализация подразумевает, что данная процедура разложения относится к силикатному веществу, состав которого (элементный, минералогический) находится в определенных границах, а проведение последующих операций процедуры минерализации подразумевает жестко определенные (контролируемые) температурные условия во времени, заданную геометрию сосуда (включая материал и толщину

стенок) и геометрию его нагрева, скорость и температуру воздушного потока над сосудами и ряд других параметров. Методика в этом случае подразделяется на ряд последовательных операций, связанных с изменением условий проведения разложения — добавление реагентов, нагревание/охлаждение и т.п. Очевидно, что выполнение этих требований подразумевает и использование некоего стандартного аппаратного оформления. Нагревательная плита и стеклоуглеродные тигли, а также фторопластовые стаканы — это не лучший вариант, прежде всего, в силу трудности адекватного контроля температуры и обеспечения воспроизводимости разложения.

Предложено несколько коммерческих систем для разложения. Нагревательный блок может быть изготовлен из различных материалов (в основном из графита) с углублениями для установки сосудов для разложения. Такие “термоблоки” (hot blocks) обеспечивают точный контроль температуры и предлагаются различными компаниями (labgeni.com, yonglehang.com, acttr.com, falcinstruments.it, envexp.com и др.). Используют сосуды (обычно пробирки) из материалов различного типа [4]. В литературе не представлены новые методические разработки для разложения геологических образцов для систем на основе “термоблока”. Отчасти это можно объяснить тем, что “термоблоки” рассчитаны на использование пробирок, что для разложения силикатных образцов неудобно (трудность дистилляции кислот, проблематичность наблюдения за состоянием образца при растворении и упаривании и т.п.). Обычно эти системы предназначены для разложения биологических образцов, объектов окружающей среды, металлов, пищевых материалов и т.п.

Предмет нашего исследования — разработка высокопроизводительной системы для разложения в открытой системе, обеспечивающей одновременно полное разложение нескольких десятков проб при строго контролируемых условиях с высокой воспроизводимостью, т.е. при минимальной неопределенности, связанной с пробоподготовкой. Это исследование предпринято в tandem с развитием программного обеспечения для обработки данных масс-спектрометрии, включая оценку неопределенности результатов измерений. В целом разработка направлена на повышение точности результатов анализа силикатных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Система разложения. Спроектирована и изготовлена в нескольких экземплярах система разложения для открытой минерализации проб. Она представляет собой блок нагрева и стаканы с полусферическим дном, устанавливаемые в отверстия блока нагрева. Блок(и) нагрева устанавливается на



Рис. 1. Фторопластовые стаканы для разложения.

нагревательную лабораторную плиту (ПЛП-03, Томьяналит) с двумя независимыми секциями нагрева и с возможностью программирования режимов нагрева.

Блок нагрева размером 200×260 (или 185×250) мм изготовлен из четырех листов коррозионностойкого дюралюминия, жестко соединенных между собой. В трех листах вырезаны 12 (или 9) отверстий диаметром 50 мм. Дно закрыто сплошной дюралюминиевой плитой. В отверстия на дно установлены дюралюминиевые вкладки в форме полусфер, размеры которых соответствуют форме дна стаканов для разложения. Блок нагрева экранирован от окружающей среды (сбоку и сверху) пластинами из фторопласта толщиной 10 мм. В блок нагрева встроены с разных сторон два датчика температуры (термопара), соединенных с регистрирующим многоканальным прибором (2ТРМ0-Щ2.У, ОВЕН).

Стаканы для разложения емк. 60 мл с полусферическим дном изготовлены из фторопласта. Массивные фторопластовые крышки для стаканов имеют особую геометрию обратной стороны, обеспечивающую сбор конденсата за счет выступающего конуса. В крышке имеются два отверстия диаметром 5 мм, которые могут быть либо плотно закрыты заглушками, либо в одно из них может быть вставлена фторопластовая трубка, выполняющая роль обратного холодильника. Такая конструкция обеспечивает более длительное воздействие химических реагентов на минерализуемое вещество при повышенной температуре среды без их заметных потерь. Разработан также вариант конструкции крышки, позволяющий

фиксировать ее на стакане винтовым запором. Это обеспечивает работу при некотором избыточном давлении.

Программируемая нагревательная плита обеспечивает одновременное и независимое разложение с использованием двух блоков (рис. 2). Температура образца внутри стакана отличается от номинальной температуры, устанавливаемой программатором нагревательной плиты. Для приведения температурных данных в соответствие использована градуировочная зависимость (рис. 3).

Конструкция нагревательного блока обеспечивает разложение проб строго в одинаковых условиях при возможности задания профиля температуры во времени. Это способствует разработке регламента разложения во времени, минимизируя участие аналитика и способствуя улучшению метрологических параметров анализа.

Реактивы. Для приготовления градуировочных растворов и разложения использовали: деионизованную воду, перегнанную без кипения в системе очистки воды и кислот PTFE Subboiler ECO IR Maassen (Германия); кислоты производства Merck (Германия): HF (40% for analysis), HNO₃ (65% for analysis, max 0.005 ppm Hg), HClO₄ (70–72% for analysis), H₃BO₃ (for analysis), а также HCl (ГОСТ 3118-77), перегнанная (27%) без кипения в системе очистки воды и кислот PTFE Subboiler ECO IR. Стандартные мультиэлементные градуировочные стандарты ICP-MS-68 (Solution A и Solution B) производства (High purity standards, США), одноэлементные растворы РЗЭ (Nd, Gd, La, Pr, Eu, La, Ce, Tb, Ho, Er) с концентрацией каждого эле-

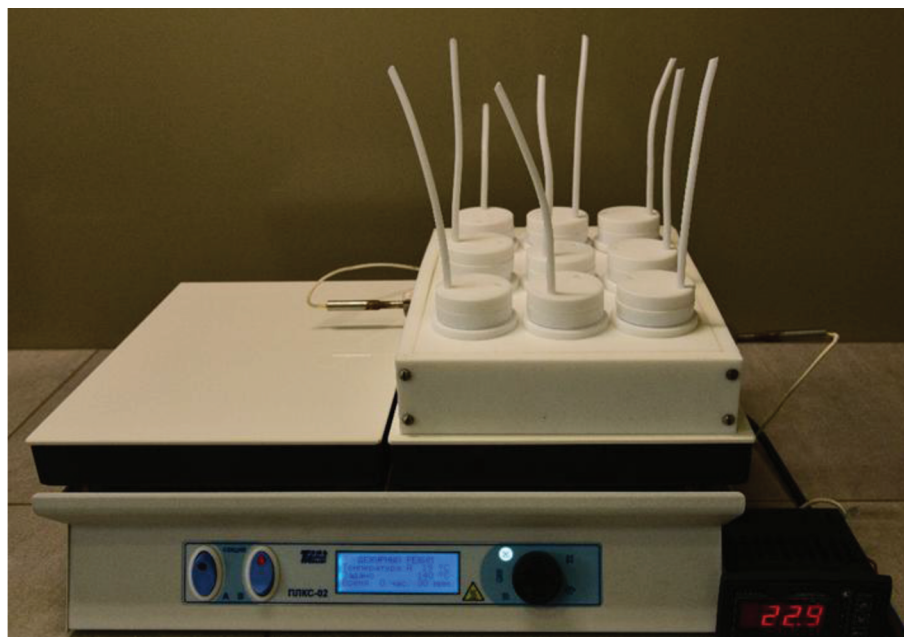


Рис. 2. Общий вид разработанной системы разложения проб.

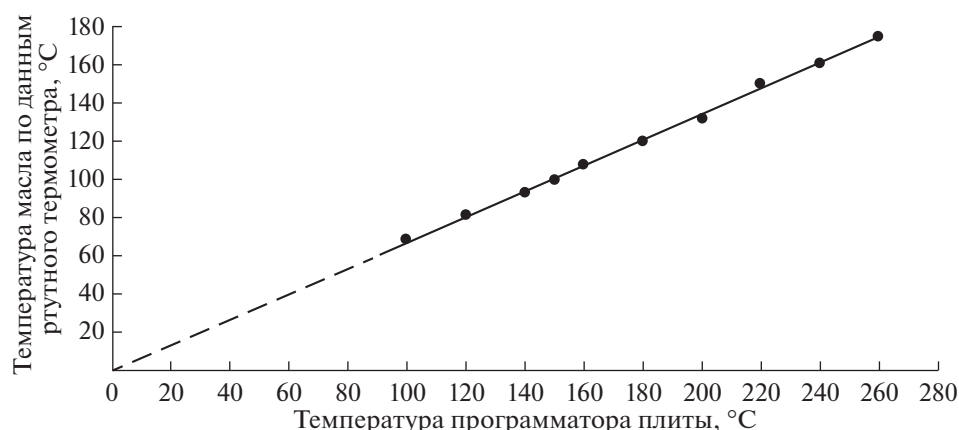


Рис. 3. Зависимость температуры масла в стакане от температуры устанавливаемой программатором плиты.

мента 1000 мкг/мл (Merck, Германия), Trace Metals in Drinking Water (Solution A и Solution B) (High-Purity Standards, США).

Рабочие градуировочные растворы для МС-ИСП готовили последовательным разбавлением исходных растворов многоэлементных ICP-MS-68 стандартных растворов до концентраций 10 мкг/л для раствора А, и 10 и 5 мкг/л для раствора В. Многоэлементный стандартный раствор на группу РЗЭ с концентрацией каждого элемента 10 мкг/л готовили путем смешивания растворов стандартов индивидуальных РЗЭ. В качестве разбавителя во всех случаях использовали 2%-ную HNO_3 . Также использовали градуировочные

растворы без разбавления. В качестве внутреннего стандарта использовали раствор In (10 мкг/л в 2%-ной HNO_3). Растворы перед измерением разбавляли в одноразовых полиэтиленовых пробирках емк. 10 мл (Литапласт-Мед, Республика Беларусь) или 50 мл (Cititest Labware Manufacturing Co., Ltd, Китай). Использовали гравиметрический метод для определения степени разбавления.

Оборудование. Использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, Германия), снабженный концентрическим распылителем и кварцевой циклонной распылительной камерой, охлаждаемой элементом Пельтье (2°C).

Программа анализа методом МС-ИСП была ориентирована на определение только следовых элементов. Параметры процедуры съемки: выходная мощность генератора 1400 Вт, расход плазмообразующего газа (Ar) 13 л/мин, вспомогательного 0.95 л/мин, расход Ar через распылитель 0.87 л/мин, расход образца 0.8 мл/мин. Масс-спектры измеряли с использованием двух режимов сканирования: обзорный (Survey Scan) с 5 проходами от 5 до 240 m/z и по точкам (Peak Jumping) с 1 каналом на массу, с временем интегрирования 20 мс и 25 проходами. Все измерения выполняли с PlasmaScreen. При соблюдении всех настроек прибора уровень оксидных ионов SeO^+/Ce^+ не более 2%, уровень двухзарядных ионов (Ba^{++}/Ba^+) не более 3%.

Данные МС-ИСП обрабатывали с помощью разработанной в нашей лаборатории программы iPlasmaProQuad. Данная программа предназначена для обработки информации, которая поставляется с квадрупольного масс-спектрометра X Series II. Она обеспечивает все этапы обработки – от градуировки до расчета концентраций элементов, включая различные коррекции (масс-спектрометр использует только как детектор масс изотопов). Такой подход обеспечивает полный контроль над обработкой и оценку неопределенности результатов измерений, что является важной метрологической характеристикой как для последующего использования результатов анализа в других дисциплинах, так и для контроля качества пробоподготовки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Говоря о высокоточном элементном анализе геологических проб, необходимо представлять, о каком уровне неопределенности результатов анализа может идти речь. Очевидно, что уровень достигаемой неопределенности при анализе геологических образцов по конкретной методике может быть проверен только сравнением со стандартным образцом (СО), близким по составу. Следовательно, точность аттестованных значений концентраций элементов СО и определяет целевой порог точности проверяемого метода.

Проанализирована точность аттестации концентраций элементов в ряде стандартных геологических образцов от известных производителей с использованием авторитетной международной базы данных состава геологических образцов GeoReM [10], действующей на базе Института Макса Планка, Германия. Преимущества применения базы данных GeoReM заключается в том, что аттестованные значения постоянно обновляются путем учета новых опубликованных результатов анализа после их экспертной оценки. К тому же развитие методов анализа предполагает повышение точности получаемых результатов, а

сертификаты стандартных образцов, как правило, не обновляются годами. Кроме того, следует иметь в виду, что для аттестации стандартных образцов используют широкий круг методов, в том числе не всегда прецизионных [11]. В табл. 1 представлен частотный анализ данных по точности сертифицированных значений как для микроэлементов и макроэлементов по данным базы данных GeoReM, так для и сертификатов ряда международных и отечественных стандартных образцов: AGV-2 – андезит (USGS); BCR-2 – базальт (USGS); BIR-1 – базальт (USGS); JA-2 – андезит (GSJ); W-2 – диабаз (USGS); WS-E – долерит (GIT-IWG); BHVO-2 – базальт (USGS); GS-N – гранит (GIT-IWG); DR-N – диорит (GIT-IWG); СДУ-1 – дунит (ГСО 4233-88), СТ-2а – трапп (ГСО 8671-2005), СГД-2а – эссекситовое габбро (ГСО 8670-2005), СКД-1 – кварцевый диорит (ГСО 6103-91), СГ-4 – субщелочной гранит (ГСО 1035-2012).

Видно, что большинство элементов (более 80%) по данным базы данных GeoReM аттестованы с точностью до 5%. Это означает, что установление целевого порога точности при анализе геологических образцов методом квадрупольной МС-ИСП на уровне 5% вполне обосновано и при разработке соответствующей аналитической методики ее метрологические характеристики могут быть верифицированы на этом уровне. Этого нельзя сказать о стандартных образцах, имеющих только сертифицированные значения. Следует отметить, что нижний порог неопределенности концентраций элементов для большинства СО начинается с уровня 0.5%, а в хорошо аттестованных СО для большей доли элементов неопределенность аттестованной концентрации составляет менее 2.5%. Например, для BCR-2 таких элементов 36, что составляет 78% от общего числа аттестованных элементов. Понятно, что часть элементов аттестована с использованием прецизионных методов, в том числе методом высоко-разрешающей МС-ИСП с изотопным разбавлением.

Заметное различие в качестве данных официальных сертификатов стандартных образцов и информации базы данных GeoReM отчасти объясняется более узкой базой лабораторий, вовлеченных в процесс официальной сертификации, несколько большими трудностями разложения ультраосновных пород, более низкими концентрациями в них ряда элементов, а также тем, что структура GeoReM обеспечивает постоянное пополнение базы данных результатами анализа образцов и периодический пересмотр рекомендованных значений концентраций.

Разработанная система разложения апробирована на различных типах стандартных образцов: основных, кислых и ультраосновных, отличающихся по содержанию кремния и имеющих раз-

Таблица 1. Частотный анализ данных макроэлементов и микроэлементов (Geotest) или сертификата ряда стандартных образцов

СО	0–2.5%		2.5–5%		5–7.5%		7.5–10%		10–15%		15–20%		>20%		Литература
	макро	микро	макро	микро	макро	микро	макро	микро	макро	микро	макро	микро	макро	микро	
AGV-2	1	32	1	5	0	1	0	0	0	0	2	0	0	1	[10]
BCR-2	5	1	3	9	0	5	0	6	0	0	2	0	1	0	[12]
	4	32	1	3	0	2	0	1	0	1	0	0	0	2	[10]
BIR-1	6	0	2	9	1	6	0	3	0	0	3	0	0	0	[12]
	8	29	0	5	0	1	0	1	2	2	0	0	0	4	[10]
JA-2	8	3	1	4	0	4	1	1	0	3	0	0	0	4	[12]
	10	21	0	14	0	2	0	2	0	0	1	0	0	0	[10]
W-2	2	1	5	0	1	1	0	10	2	9	0	5	0	18	[13]
	9	33	1	2	0	4	0	1	0	2	0	1	0	0	[10]
WS-E	8	2	0	9	0	9	0	2	0	0	0	0	1	1	[12]
	10	11	0	20	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	[10]
BHVO-2	10	10	0	17	0	5	0	2	0	2	0	0	0	3	[14]
	10	35	0	3	0	2	0	2	0	2	0	4	0	3	[10]
GS-N	6	0	1	4	0	11	1	2	1	1	1	0	0	0	[12]
	7	1	1	11	2	10	0	6	0	9	0	1	0	3	[14]
DR-N	7	1	2	6	0	9	1	7	0	10	0	4	0	5	[14]
	4	0	1	3	0	4	3	7	0	9	0	5	3	7	[14]
СДУ-1	3	1	0	1	0	0	2	2	2	4	0	0	0	0	[15]
	5	0	3	0	2	1	5	4	17	17	14	14	0	0	[15]
СКД-1	3	0	4	0	3	0	0	1	0	13	0	14	0	0	[15]
	4	0	3	2	1	1	0	4	1	16	1	13	0	4	[15]

Таблица 2. Формализованное описание химических операций растворения ультраосновных, основных и кислых горных пород в разработанной системе для разложения (предварительно блок нагрева разогревают в течение часа до указанной температуры)

№ операции	Формализованное описание химических операций	Температура, °С	Продолжительность операции, ч
1	(а): в стакан вносят образец массой 100 мг, добавляют 0.5 мл H ₂ O, 0.5 мл конц. HClO ₄ , 3 мл конц. HF и 0.5 мл конц. HNO ₃	140	1.1
	(б): в стакан вносят образец массой 100 мг для основных горных пород или 50 мг для ультраосновных пород, добавляют 4 мл конц. HF и 1 мл конц. HNO ₃ , стаканы закрывают крышками	50	72
2	Стаканы с пробами вынимают из блока, охлаждают	—	0.3
3	(а): в стаканы с образцами добавляют 1 мл конц. HF и 0.25 мл конц. HClO ₄	140	0.4
	(б): снимают крышки, добавляют 2 мл конц. HF и 0.5 мл конц. HClO ₄	140	1.5
4	(а): стаканы устанавливают в блок нагрева и упаривают содержимое стаканов до появления белых интенсивных паров	175	0.2
	(б): стаканы закрывают крышками, в которые вставлена фторопластовая трубка-холодильник, и устанавливают в блок нагрева, после чего упаривают до влажных солей	140	13
5	Стаканы вынимают из блока нагрева, охлаждают, добавляют 1 мл H ₂ O	—	0.3
6	Стаканы без крышек устанавливают в блок нагрева и упаривают содержимое стаканов до влажных солей	140	0.75
7	(а): стаканы вынимают из блока нагрева, добавляют 1 мл конц. HNO ₃ и 2 мл HCl, 0.2 мл 0.1 М H ₃ BO ₃	—	0.3
	(б): стаканы вынимают из блока нагрева, охлаждают, добавляют 1.5 мл конц. HNO ₃ и 1 мл конц. HCl и упаривают до влажных солей (операцию повторяют 2 раза)	140	1.5
8	Стаканы вынимают из блока нагрева, охлаждают, добавляют пробу 5%-ной HNO ₃ до объема 50*/25 мл и переносят в мерные пробирки	—	1
Продолжительность разложения для основных/кислых горных пород, ч			5.05
Продолжительность разложения для ультраосновных/основных горных пород, ч			91.5

Примечание: (а) – формализованная методика разложения основных/кислых горных пород; (б) – формализованная методика разложения ультраосновных*/основных горных пород, если содержание хрома не превышает 0.24%.

личный минералогический состав. Для тестирования использовали стандартные образцы базальтов (BHVO-2, BIR-1, BCR-2), гранита (GS-N), серпентинита (UB-N).

Разработали две методики разложения, формализованное описание которых приведено в табл. 2. Методика (а) обеспечивает разложение проб за один рабочий день, она неплохо работает для основных и кислых горных пород, но не обес-

печивает разложение ультраосновных горных пород, содержащих более высокие количества хрома. Последний обычно представлен хромитом или другими минералами шпинелевого ряда. Методику (а) для ультраосновных горных пород апробировали на примере стандартного образца серпентинита UB-N. Визуальная оценка показала наличие нерастворяющегося остатка. Анализ методом рентгеноспектрального микроанализа

Таблица 3. Результаты анализа стандартных образцов базальтов (BHVO-2, BCR-2 и BIR-1) при их разложении по методике (а)

Элемент	ПО, мкг/г	BHVO-2 ($P=0.95, n=4$)		s_r	BHVO-2 (GeoReM)		$\Delta, \%*$	BCR-2 ($P=0.95, n=4$)		s_r	BCR-2 (GeoReM)		$\Delta, \%*$	BIR-1 ($P=0.95, n=4$)		s_r	BCR-2 (GeoReM)		$\Delta, \%*$
		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx	
Li	0.06	4.8	0.2	0.05	4.5	0.085	6	8.1	0.5	0.06	9.13	0.22	11	2.6	0.1	0.04	3.203	0.069	19
V	4.33	302	10	0.03	318.2	2.3	5	426	26	0.06	417.6	4.5	2	311	9	0.03	320.6	2.9	3
Cr	2.7	231	21	0.09	287.2	3.1	20	15.0	4.0	0.3	15.85	0.38	5	311	27	0.09	392.9	3.9	21
Co	0.01	43.3	0.7	0.02	44.89	0.32	4	36.3	2.5	0.07	37.33	0.37	3	48.3	2.0	0.04	52.22	0.57	8
Ni	0.6	100	2	0.02	119.8	1.2	17	11	1	0.09	12.57	0.3	13	144	6	0.04	168.9	1.9	15
Cu	1.24	111	5	0.05	129.3	1.4	14	19.3	1.6	0.08	19.66	0.72	2	107	4	0.04	120.7	1.6	11
Zn	25.3	87.2	3.5	0.04	103.9	1	16	134	9	0.07	129.5	1.8	3	60.8	5.0	0.08	70.4	1.1	14
Ga	0.03	20.1	0.8	0.04	21.37	0.2	6	22.1	1.1	0.05	22.07	0.19	0	14.9	0.7	0.05	15.46	0.23	4
Rb	0.73	9.6	0.5	0.05	9.261	0.096	3	48.7	2.5	0.05	46.02	0.56	6	<ПО			0.21	0.0081	-
Sr	0.11	414	11	0.03	394.1	1.7	5	348	19	0.05	337.4	6.7	3	105	3	0.03	108.6	0.7	3
Y	0.002	23.6	0.5	0.02	25.91	0.28	9	34.6	2.1	0.06	36.07	0.37	4	14.8	0.4	0.03	15.6	0.17	5
Zr	0.34	169	4.5	0.03	171.2	1.3	1	208	12	0.06	186.5	1.5	12	15.4	0.8	0.05	14.8	0.22	4
Nb	0.05	18.6	0.7	0.04	18.1	0.2	3	14.0	0.4	0.03	12.44	0.2	13	0.64	0.04	0.06	0.553	0.014	16
Mo	0.06	3.64	0.93	0.26	4.07	0.16	11	280	40	0.14	250.6	6.7	12	<ПО			0.068	0.021	-
Cd	0.02	0.09	0.02	0.22	0.152	0.049	41	0.56	0.06	0.11	0.69	0.29	19	0.09	0.01	0.11	0.077	0.017	17
Cs	0.002	0.1	0.004	0.04	0.0996	0.0022	0	1.16	0.07	0.06	1.16	0.023	0	0.01	0.002	0.3	0.0065	0.0007	8
Ba	0.3	137	3	0.02	130.9	1	5	720	38	0.05	683.9	4.7	6	6.3	0.2	0.03	6.75	0.13	6
La	0.01	15.3	0.30	0.02	15.2	0.08	1	26.8	1.4	0.05	25	1	7	0.62	0.02	0.03	0.627	0.012	1
Ce	0.01	40.2	0.5	0.01	37.53	0.19	7	57.7	3.2	0.06	53.12	0.33	9	1.96	0.05	0.03	1.92	0.023	2

Таблица 3. Окончание

Элемент	ПО, мкг/г	ВНВО-2 ($P = 0.95, n = 4$)		s_T	ВНВО-2 (GeoReM)		$\Delta, \%*$	BCR-2 ($P = 0.95, n = 4$)		s_T	BCR-2 (GeoReM)		$\Delta, \%*$	BIR-1 ($P = 0.95, n = 4$)		s_T	BCR-2 (GeoReM)		$\Delta, \%*$
		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx	
Pr	0.0004	5.67	0.15	0.03	5.339	0.028	6	7.3	0.4	0.05	6.827	0.044	8	0.39	0.01	0.03	0.3723	0.0047	5
Nd	0.002	27.1	0.71	0.03	24.27	0.25	12	30.9	1.7	0.06	28.26	0.37	9	2.48	0.07	0.03	2.397	0.043	3
Sm	0.001	6.72	0.24	0.04	6.023	0.057	12	7.0	0.5	0.06	6.547	0.047	7	1.14	0.02	0.02	1.113	0.018	2
Eu	0.0004	2.2	0.06	0.03	2.043	0.012	8	2.0	0.1	0.05	1.989	0.024	2	0.54	0.01	0.02	0.5201	0.0047	4
Gd	0.0004	7.03	0.18	0.03	6.207	0.038	13	7.4	0.5	0.06	6.811	0.078	9	1.22	0.02	0.02	1.809	0.021	33
Tb	0.001	1.05	0.03	0.03	0.9392	0.006	12	1.13	0.07	0.06	1.077	0.026	5	0.37	0.01	0.03	0.3623	0.005	2
Dy	0.0004	5.8	0.18	0.03	5.28	0.028	10	6.7	0.4	0.05	6.424	0.055	4	2.62	0.06	0.02	2.544	0.028	3
Ho	0.001	1.05	0.04	0.04	0.9887	0.0053	6	1.34	0.08	0.06	1.33	0.06	0	0.59	0.01	0.02	0.5718	0.0047	3
Er	0.0004	2.86	0.07	0.02	2.511	0.014	14	4.0	0.2	0.06	3.67	0.038	9	1.82	0.04	0.02	1.68	0.015	8
Tm	0.001	0.36	0.01	0.03	0.3349	0.0031	7	0.53	0.03	0.06	0.534	0.006	1	0.26	0.01	0.04	0.2558	0.004	2
Yb	0.0005	2.33	0.06	0.03	1.994	0.027	17	3.60	0.25	0.07	3.392	0.036	8	1.73	0.05	0.03	1.631	0.015	6
Lu	0.001	0.31	0.01	0.03	0.2754	0.0024	13	0.53	0.03	0.06	0.505	0.0078	5	0.26	0.01	0.04	0.2484	0.0032	5
Hf	0.01	4.86	0.23	0.05	4.47	0.025	9	5.6	0.30	0.06	4.972	0.034	13	0.67	0.02	0.03	0.5822	0.0088	15
Ta	0.001	<ПО	—	—	1.154	0.019	—	—	—	—	0.785	0.018	—	0.11	—	—	0.0414	0.002	—
W	0.1	<ПО	<ПО	—	0.251	0.035	—	0.62	0.24	0.4	0.465	0.05	33	<ПО	—	—	0.027	0.015	—
Tl	0.0005	<ПО	<ПО	—	0.0224	0.0015	—	0.28	0.02	0.07	0.267	0.018	5	<ПО	—	—	0.0021	0.0007	—
Pb	1.47	<ПО	<ПО	—	1.653	0.038	—	11.5	0.5	0.03	10.59	0.17	10	<ПО	—	—	3.037	0.049	20
Th	0.001	1.3	0.06	0.05	1.224	0.016	6	6.4	0.5	0.07	5.828	0.05	10	0.04	0.005	0.14	0.0328	0.0015	7
U	0.002	0.5	0.02	0.04	0.412	0.035	21	1.8	0.1	0.05	1.683	0.017	8	0.01	0.001	0.05	0.0105	0.0004	5

Обозначение: ПО — предел обнаружения. * $\Delta, \%$ — разница среднего значения найденной концентрации и значения из базы данных GeoReM.

Таблица 4. Результаты анализа стандартного образца гранита (GS-N) при его разложении по методике (а)

Элемент	ПО, мкг/г	GS-N (<i>n</i> = 6, <i>P</i> = 0.95)		<i>s_r</i>	Сертификат GS-N		Δ, %*
		\bar{x}	Δ <i>x</i>		\bar{x}	Δ <i>x</i>	
Li	0.02	46.3	1.1	0.02	55	4.5	16
V	0.12	58	1	0.02	65	8	11
Cr	0.5	51	1	0.02	55	4	7
Co	0.03	61	1	0.02	65	4	6
Ni	1.2	29	1	0.03	34	4	15
Cu	0.3	19	0.4	0.02	20	0.7	5
Zn	11	50	1	0.02	48	3.3	4
Rb	0.03	169	3	0.02	185	5	9
Sr	0.14	580	11	0.02	570	19	2
Y	0.02	14	0.3	0.02	16	0.6	13
Zr	0.13	56	2	0.04	235	15	76
Nb	0.004	21	0.5	0.02	21	3	0
Mo	0.01	0.94	0.03	0.03	1.2	0.3	22
Cs	0.01	5.1	0.1	0.02	5.4	0.26	6
Ba	2.96	1458	27	0.02	1400	44	4
La	0.009	65	1.1	0.02	75	2.7	13
Ce	0.008	122	2	0.02	135	7	10
Pr	0.001	12.8	0.4	0.03	14.5	0.6	12
Nd	0.004	43	1	0.02	49	1.5	12
Sm	0.001	6.4	0.1	0.02	7.5	0.22	15
Eu	0.001	1.5	0.03	0.02	1.7	0.06	12
Gd	0.004	4.7	0.1	0.02	5.2	0.3	10
Tb	0.001	0.65	0.01	0.02	0.6	0.04	8
Dy	0.004	2.8	0.06	0.02	3.1	0.3	10
Ho	0.002	0.51	0.01	0.02	0.6	0.16	15
Er	0.003	1.35	0.03	0.02	1.5	0.15	10
Tm	0.001	0.19	0.004	0.02	0.22	0.03	14
Yb	0.003	1.2	0.03	0.02	1.4	0.15	14
Lu	0.001	0.18	0.004	0.02	0.22	0.03	18
Hf	0.003	2	0.1	0.05	6.2	0.33	68
Ta	0.07	2.1	0.06	0.03	2.6	0.2	19
W	0.04	363	31	0.09	450	63	19
Pb	0.2	46	1	0.02	53	4	13
Th	0.002	36	1	0.03	41	3.5	12
U	0.004	6.5	0.4	0.06	7.5	0.8	13

Обозначение: ПО – предел обнаружения. *Δ, % – разница среднего значения найденной концентрации и значения из сертификата.

показал наличие зерен минерала хромшпинели-та. Результаты анализа основных горных пород по методике (а) представлены в табл. 3. Анализ ультраосновной горной породы по методике (а)

не проводили из-за неполноты растворения образца В табл. 4 приведены результаты анализа стандартного образца гранита GS-N. Результаты определения Zr, Hf и W оказались заниженными.

Таблица 5. Результаты анализа стандартных образцов базальтов при разложении по методике (6)

Элемент	ПО, мкг/г	ВНВО-2 (n = 6, P = 0.95)		s _r	ВНВО-2 GeoReM		Δ, %*	BCR-2 (n = 7, P = 0.95)		s _r	BCR-2 GeoReM		Δ, %*	BIR-1 (n = 7, P = 0.95)		s _r	BIR-1 GeoReM		Δ, %*
		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx				
Li	0.1	4.5	0.2	0.04	4.5	0.085	0	8.8	0.3	0.03	9.13	0.22	4	3.0	0.1	0.03	3.203	0.069	6
V	0.7	314	26	0.08	318.2	2.3	1	386	31	0.08	417.6	4.5	8	308	45	0.15	320.6	2.9	4
Cr	0.4	295	7	0.02	287.2	3.1	3	16	0.2	0.01	15.85	0.38	1	412	11	0.03	392.9	3.9	5
Co	0.02	45	1	0.02	44.89	0.32	0	38	0.1	0.003	37.33	0.37	2	54	2	0.04	52.22	0.57	3
Ni	0.2	120	3	0.03	119.8	1.2	0	12	0.5	0.04	12.57	0.3	5	176	5	0.03	168.9	1.9	4
Cu	0.2	140	5	0.04	129.3	1.4	8	24.1	0.1	0.004	19.66	0.72	21	129	3	0.02	120.7	1.6	7
Zn	1.4	93	6	0.06	103.9	1	10	131	5	0.04	129.5	1.8	1	59	5	0.08	70.4	1.1	16
Ga	0.012	21	0.5	0.02	21.37	0.2	2	22.1	0.1	0.005	22.07	0.19	0	15.4	0.5	0.03	15.46	0.23	0
Rb	0.07	9.3	0.2	0.02	9.261	0.096	0	47	2	0.04	46.02	0.56	2	0.2	0.02	0.1	0.21	0.0081	5
Sr	1.2	414	9	0.02	394.1	1.7	5	343	8	0.02	337.4	6.7	2	114	2	0.02	108.6	0.7	5
Y	0.003	24	0.1	0.004	25.91	0.28	7	34	1	0.02	36.07	0.37	7	14.7	0.3	0.02	15.6	0.17	6
Zr	0.4	185	4	0.02	171.2	1.3	8	195	5	0.03	186.5	1.5	5	15.3	0.5	0.03	14.8	0.22	3
Nb	0.01	18.6	0.4	0.02	18.1	0.2	3	13	1	0.04	12.44	0.2	0	0.57	0.03	0.05	0.553	0.014	3
Mo	0.04	4.4	1.4	0.32	4.07	0.16	8	256	9	0.04	250.6	6.7	2	<ПО	—	—	0.068	0.021	—
Cd	0.01	0.2	0.1	0.5	0.152	0.049	32	0.8	0.07	0.09	0.69	0.29	16	<ПО	—	—	0.077	0.017	—
Cs	0.002	0.10	0.01	0.1	0.0996	0.0022	0	1.2	0.03	0.03	1.16	0.02	3	<ПО	—	—	0.0065	0.0007	—
Ba	0.6	141	6	0.04	130.9	1	8	721	19	0.03	683.9	4.7	5	7.1	0.6	0.08	6.75	0.13	5
La	0.003	15.7	0.5	0.03	15.2	0.08	3	25	1	0.028	25*	1*	0	0.58	0.02	0.03	0.627	0.012	7
Ce	0.03	39	1	0.03	37.53	0.19	4	53	3	0.06	53.12	0.33	0	1.8	0.04	0.02	1.92	0.023	6
Pr	0.003	5.4	0.1	0.02	5.339	0.028	1	6.8	0.2	0.03	6.827	0.044	0	0.38	0.01	0.02	0.3723	0.0047	2
Nd	0.009	26	1	0.03	24.27	0.25	8	30	0.1	0.003	28.26	0.37	6	2.5	0.1	0.03	2.397	0.043	5
Sm	0.028	6.3	0.1	0.02	6.023	0.057	5	6.8	0.1	0.01	6.547	0.047	4	1.2	0.04	0.03	1.113	0.018	8
Eu	0.009	2.2	0.1	0.05	2.043	0.012	8	2	0.04	0.02	1.989	0.024	1	0.5	0.01	0.02	0.5201	0.0047	4
Gd	0.009	6.8	0.3	0.04	6.207	0.038	10	7.5	0.2	0.03	6.811	0.078	10	1.9	0.1	0.05	1.809	0.021	5
Tb	0.001	1	0.03	0.03	0.9392	0.006	7	1.1	0.03	0.03	1.077	0.026	2	0.38	0.01	0.02	0.3623	0.005	5
Dy	0.006	5.5	0.08	0.01	5.28	0.028	4	6.5	0.2	0.03	6.424	0.055	1	2.7	0.1	0.04	2.544	0.028	6
Ho	0.003	1	0.03	0.03	0.9887	0.0053	1	1.3	0.03	0.02	1.33	0.06	2	0.6	0.02	0.03	0.5718	0.0047	5
Er	0.006	2.6	0.2	0.06	2.511	0.014	4	3.98	0.1	0.025	3.67	0.038	8	1.9	0.1	0.05	1.68	0.015	13
Tm	0.003	0.35	0.02	0.07	0.3349	0.0031	5	0.53	0.01	0.02	0.534	0.006	1	0.27	0.01	0.03	0.2558	0.004	5
Yb	0.003	2.1	0.1	0.05	1.994	0.027	5	3.57	0.1	0.03	3.392	0.036	5	1.8	0.03	0.02	1.631	0.015	10
Lu	0.001	0.29	0.01	0.03	0.2754	0.0024	5	0.5	0.02	0.04	0.505	0.0078	1	0.27	0.01	0.03	0.2484	0.0032	9
Hf	0.01	5.2	0.1	0.02	4.47	0.025	16	5.7	0.1	0.02	4.972	0.034	14	0.78	0.14	0.2	0.5822	0.0088	34
Ta	0.02	1.3	0.1	0.1	1.154	0.019	12	1	0.03	0.03	0.785	0.018	24	<ПО	—	—	0.0414	0.002	—
W	0.1	0.3	0.3	1	0.251	0.035	19	0.6	0.1	0.2	0.465	0.05	29	<ПО	—	—	0.027	0.015	—
Tl	0.002	0.03	0.01	0.33	0.0224	0.0015	34	0.28	0.01	0.03	0.267	0.018	5	<ПО	—	—	0.0021	0.0007	—
Pb	0.5	1.5	0.2	0.13	1.653	0.038	9	11	1	0.13	10.59	0.17	3	2.5	0.5	0.21	3.037	0.049	17
Th	0.007	1.3	0.1	0.04	1.224	0.016	3	5.99	0.1	0.02	5.828	0.05	3	<ПО	—	—	0.0328	0.0015	—
U	0.01	0.4	0.02	0.05	0.412	0.035	3	1.7	0.1	0.03	1.683	0.017	1	<ПО	—	—	0.0105	0.0004	—

Обозначение: ПО – предел обнаружения. *Δ, % – разница среднего значения найденной концентрации и значения из базы данных GeoReM.

Таблица 6. Результаты анализа СО серпентинита (UB-N) [13] при его разложении по методике (б)

Элемент	ПО, мкг/г	UB-N ($n = 6, P = 0.95$)		s_r	UBN (Сертификат)		$\Delta, \%*$
		\bar{x}	Δx		\bar{x}	Δx	
Li	0.02	26	0.4	0.02	27	3	3
V	0.12	48	7	0.15	75	9	36
Cr	0.5	2282	247	0.11	2300	100	1
Co	0.03	93	2	0.02	100	12	7
Ni	1.2	2049	66	0.03	2000	80	2
Cu	0.3	26	2	0.08	28	3	7
Zn	11	78	4	0.05	85	7	8
Ga	0.01	2.7	0.08	0.03	3	0.5	10
Rb	0.03	3.4	0.08	0.02	4	2	15
Sr	0.14	9	0.35	0.04	9	1.85	0
Y	0.02	2.4	0.05	0.02	2.5	0.2	4
Zr	0.13	4	0.5	0.12	4	1	0
Mo	0.01	0.4	0.1	0.06	0.55	0.1	27
Cs	0.01	10	0.1	0.01	10	0.9	3
Ba	3	30	3	0.1	27	3	10
La	0.01	0.32	0.02	0.07	0.35	0.07	9
Ce	0.01	0.76	0.06	0.08	0.8	0.1	5
Pr	0.001	0.11	0.01	0.09	0.12	0.01	11
Nd	0.004	0.6	0.02	0.03	0.6	0.04	5
Sm	0.001	0.2	0.003	0.015	0.2	0.01	1
Eu	0.001	0.08	0.001	0.01	0.08	0.01	0
Gd	0.004	0.3	0.01	0.03	0.3	0.03	3
Tb	0.001	0.057	0.003	0.03	0.06	0.01	5
Dy	0.004	0.4	0.01	0.025	0.38	0.03	3
Ho	0.002	0.09	0.003	0.03	0.09	0.01	0
Er	0.003	0.27	0.01	0.03	0.28	0.02	4
Tm	0.001	0.041	0.0003	0.01	0.045	0.01	9
Yb	0.003	0.28	0.01	0.03	0.28	0.02	0
Lu	0.001	0.044	0.005	0.13	0.045	0.005	2
Ta	0.005	0.02	0.01	0.5	0.02	0.005	14
W	0.03	22	1	0.05	20	7	10
Pb	0.07	12.5	0.4	0.03	13	3	4

Обозначение: ПО – предел обнаружения. * Δ – разница среднего значения найденной концентрации и значения из сертификата, %.

Авторы работы [16] показали, что использование смеси NH_4F и HNO_3 в сосудах под давлением может решить проблему разложения в случае этих элементов. Возможно, замена смеси реагентов и изменение продолжительности пробоподготовки позволит решить эту проблему.

На основании анализа литературы [16–21] для разложения ультраосновных горных пород разработана методика (б), предполагающая более длительное воздействие кислот, в том числе и при от-

носительно высокой температуре среды (140°C), за счет использования воздушного холодильника в виде фторопластовой трубки, что позволило уменьшить потери реагентов. Методику (б) также апробировали на стандартных образцах базальтов (BCR-2, BIR-1, BHVO-2) и стандартном образце серпентинита (UB-N). Результаты анализа стандартных образцов приведены в табл. 5 и 6.

В итоге разработанный аппаратный комплекс дал возможность предложить ряд формали-

зованных процедур разложения, пригодных для всех перечисленных выше классов пород.

Отметим, что использование разработанной системы разложения и математической обработки результатов масс-спектрометрии позволяет получить неплохие результаты. Воспроизводимость результатов анализа ($n = 6-7$) для большинства элементов (более 80%) попадает в интервал 0–5%. Несколькими худшими результатами получены при определении тугоплавких металлов (Mo, W, Ta), а также Cd, Cs. Погрешность определения РЗЭ в базальтах не превышает 10%, что очень важно для интерпретации геохимических данных.

Отчасти проблема с точностью определения ряда элементов является кажущейся, так их концентрации либо близки к пределу обнаружения, либо интервал неопределенности данных сертификата по этим элементам относительно велик.

* * *

Предложенная конструкция системы разложения образцов позволила формализовать и упростить процедуру их перевода в раствор. Разработаны две методики анализа горных пород (а) и (б). Методика (а) отличается экспрессностью, широким набором определяемых элементов, высокой точностью и хорошей воспроизводимостью и апробирована на стандартных образцах состава. Более продолжительная методика (б) предназначена для разложения ультраосновных горных пород при содержании в них хрома не более 0.24%. Методика также апробирована на СО и использована для анализа серий реальных образцов [22, 23].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-03-01079.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hutayun M., Qin L., Norman M.D.* Geochemical evidence for excess iron in the mantle beneath Hawaii // *Science*. 2004. V. 306. P. 91
2. *Наумов М.В., Кухаренко Е.А., Костин А.Е., Ремизов Д.Н.* Практическая петрология: методические рекомендации по изучению магматических образований применительно к задачам госгеолкарт. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2017. С. 168
3. *Potts P.J., Robinson P.* Sample preparation of geological samples, soils and sediments / *Sample Preparation for Trace Element Analysis* / Eds. Mester, Z., Sturgeon, R. The Netherlands: Elsevier, 2003, p. 723.
4. *Matusiewicz H.* Sample preparation for inorganic trace element analysis // *Phys. Sci. Rev.* 2017. V. 2. № 5. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-8001>
5. *Карандашев В.К., Тютюнник О.А., Кубракова И.В.* Определение редкоземельных элементов в геологических объектах методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Масс-спектрометрия*. 2011. Т. 8. № 4. С. 242.
6. *Ulrich M., Bureau S., Chauvel C., Picard C.* Accurate measurement of rare earth elements by ICP-MS after ion-exchange separation: application to ultra-depleted samples // *Geostand. Geoanal. Res.* 2012. V. 36. № 1. P. 7.
7. *Бок П.* Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. Трофимовой В.А. М.: Химия, 1984. 428 с.
8. *Ionov D.A., Chazot G., Chavel C., Merlet C., Bodinier J.* Trace element distribution in peridotite xenoliths from Tok, SE Siberian craton: A record of pervasive, multi-stage metasomatism in shallow refractory mantle. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. № 5. P. 1231.
9. *Светов С.А., Степанова А.В., Чаженгина С.Ю., Светова Е.Н., Рыбникова З.П., Михайлова А.И., Парамонов А.С., Улицына В.Л., Эхова М.В., Колодей В.С.* Прецизионный (ICP-MS. LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских и мафитовых комплексов // *Тр. науч. КарНЦ РАН*. 2015. № 7. С. 54.
10. <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> (25.11.2018 г.).
11. *Jochum K., Brueckner S.* Reference materials in geoanalytical and environmental research – Review for 2006 and 2007 // *Geostand. Geoanal. Res.* 2008. V. 32. № 4. P. 405.
12. https://web.archive.org/web/20170715041329/https://crustal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/powdered_RM.html (28.10.2019).
13. <https://gbank.gsj.jp/geostandards/igneousmajor-AGVSTD.html> (28.09.2019).
14. <http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/pages/geostandards.html> (28.09.2019).
15. <http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/pages/geostandards.html> (28.09.2019).
16. *Hu Z., Gao S., Liu Y., Hu S., Zhao L., Li Y., Wang Q.* NH₄F assisted high pressure digestion of geological samples for multi-element analysis by ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 3. P. 217. <https://doi.org/10.1039/b921006g>
17. *Shuo C., Xiaohong W., Yaoling N., Pu S., Meng D., Yuyuan X., Pengyuan G., Hongmei G., Guodong W., Qiqi X.* Simple and cost-effective methods for precise analysis of trace element abundances in geological materials with ICP-MS // *Sci. Bull.* 2017. V. 62. P. 277.
18. *Batanova V.G., Thompson J.M., Danyushevsky L.V., Portnyagin M.V., Garbe-Schönberg D., Hauri E., Kimura J., Chang Q., Senda R., Goemann K., Chauvel C., Campillo S., Ionov D.A., Sobolev A.V.* New olivine reference material for in situ microanalysis // *Geostand. Geoanal. Res.* 2019. V. 43. № 3. P. 453.
19. *Nakamura K., Chang Q.* Precise determination of ultra-low (sub-ng g⁻¹) level rare earth elements in ultramafic rocks by quadrupole ICP-MS // *Geostand. Geoanal. Res.* 2007. V. 31. № 3. P. 185.
20. *Pinto F., Junior R., Saint’Pierre T.* Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: A critical review // *Anal. Lett.* 2012. V. 45. № 12. P. 1537. 21.
21. *Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольников Ю.В.* Определение элементов платино-

- вой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8 // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 3. С. 190.
22. *Силантьев С.А., Кубракова И.В., Портнягин М.В., Тютюнник О.А., Жилкина А.В., Грязнова А.С., Хернле К., Вернер Р.* Ультрамафит-мафитовая ассоциация плутонических пород и роговообманковые сланцы хребтов Ширшова (Берингово море) и Стелмейт (Северо-Западная акватория Тихого океана): геодинамическая интерпретация геохимических данных // Петрология. 2018. Т. 26. № 5. С. 511.
23. *Сущевская Н.М., Беязцкий Б.В., Ткачева Д.А., Лейченко Г.Л., Кузьмин Д.В., Жилкина А.В.* Раннемелловой щелочной магматизм восточной Антарктиды (Специфика, условия формирования, взаимосвязь с плюмом Кергелен) // Геохимия. 2018. № 11. С. 1005.