

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПГ И ЗОЛОТА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ: ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

© 2020 г. И. В. Кубракова^а, *, С. Н. Набиуллина^а, О. А. Тютюнник^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kubrakova@geokhi.ru

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.

После доработки 13.06.2019 г.

Принята к публикации 14.06.2019 г.

Систематизированы разработанные авторами методики определения следовых содержаний ЭПГ и золота ($1n-1000n$ ppb) в геохимических объектах, включающие различные способы пробоподготовки, концентрирования и инструментального определения. Приведена краткая характеристика использованных методов, проиллюстрированы аналитические возможности применения предложенных подходов при решении ряда фундаментальных и прикладных геохимических задач.

Ключевые слова: элементы платиновой группы, золото, следовые содержания, геохимические объекты, анализ, спектрометрические методы

DOI: 10.31857/S0016752520040056

ВВЕДЕНИЕ

Ключевой задачей наук о Земле является получение новых данных о процессах формирования и преобразования вещества. Отправной точкой выводов о происхождении и эволюции геологического материала являются вещественный состав геохимических объектов и характер распределения в них различных групп элементов.

В последнее время в фундаментальных геохимических исследованиях значительно возросла роль работ, связанных с платиновыми металлами (ЭПГ), их содержаниями и распределением (элементным и изотопным) в объектах различного происхождения. Данные об этих элементах способствуют пониманию роли магматических и метаморфических процессов в распределении элементов в породах коры и мантии, изучению механизмов накопления ЭПГ при формировании рудных месторождений различного генезиса, разработке методов поиска, решению технологических и экологических проблем. В свою очередь, детальное изучение геологических и экспериментальных материалов возможно лишь при условии создания новых и совершенствования существующих методов исследования их вещественного состава, включая определение ультраследовых количеств ЭПГ с применением различных способов концентрирования и детектирования.

В рамках данной работы рассмотрены методические подходы к определению следовых содержаний ЭПГ и золота атомно-спектрометрически-

ми и масс-спектрометрическими методами, которые разрабатывались и использовались авторами при решении различных геохимических задач.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ МЕТОДОВ

Определение следовых и ультраследовых содержаний ЭПГ в природных объектах принадлежит к числу наиболее трудно решаемых аналитических задач. Платиносодержащие объекты характеризуются сложным матричным составом; ЭПГ могут присутствовать в них в разных минеральных формах; этим элементам присуще большое разнообразие химических форм и в растворах, а также кинетическая инертность. Из-за ультранизких содержаний ЭПГ даже наиболее чувствительные современные инструментальные методы элементного анализа (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС) (Balcerzak, 2011; Bencs et al., 2004) не могут обеспечить прямого определения общих содержаний, а тем более форм ЭПГ (Кубракова и др., 2017) в породах, почвах, пылих, водах и других природных объектах; решение этих задач возможно лишь при использовании комбинированных методов, т.е. после предварительного концентрирования ЭПГ (отделения матрицы) (Ravindra et al., 2004; Dubiella-Jackowska et al.,

2009; Balcerzak, 2011; Bencs et al., 2004; Кубракова и др., 2012)

В большинстве случаев определение следов ЭПГ проводят с использованием растворенного вещества (или жидкого концентрата), что обеспечивает гомогенность пробы, упрощает концентрирование и построение градуировочных кривых, облегчает введение в анализатор, но требует сложной пробоподготовки. Операции переведения образца в раствор и концентрирования аналитов, а также сочетание концентрирования и определения влияют на эффективность всей аналитической схемы определения ЭПГ решающим образом.

Выбор способа подготовки проб к определению ЭПГ зависит от природы анализируемого вещества и его состава. При оценке техногенного загрязнения платиновыми металлами экологических объектов (почв, городской пыли) обычно используют кислотную обработку, не затрагивающую силикатную матрицу образцов; при решении геохимических задач, основанных на анализе пород, этот подход также преобладает, несмотря на некоторое занижение (10–15%) результатов. Если используемая схема анализа позволяет преодолеть влияние солевого фона, в нее включают полное вскрытие пробы путем сплавления с последующим отделением ЭПГ от матричных компонентов. Весьма эффективно сплавление геологических проб, в частности, плавка на сульфид никеля. Этот способ позволяет повысить представительность пробы, однако порождает проблемы, связанные с высоким содержанием получаемых растворов и ухудшением поправки контрольного опыта.

Повышение температуры реакционной смеси и сокращение времени кислотного разложения проб (хлороводородной, бромоводородной, фтороводородной, хлорной, азотной кислотами) достигается использованием закрытых систем (автоклавов, трубок Кариуса) (Simitchiev et al., 2008; Meisel, Moser, 2004; Qi et al., 2011). Иногда для этих целей применяют микроволновый (МВ) нагрев (Voch et al., 2002). К преимуществам МВ растворения следует отнести увеличение скорости физико-химических процессов, что является следствием высоких температур и давлений, развивающихся в герметично закрытых тefлоновых сосудах, а также результатом непосредственного поглощения излучения некоторыми содержащимися в пробах минералами (халькопиритом, магнетитом, маггемитом). Еще одним достоинством таких систем является уменьшение поправки контрольного опыта по сравнению с методиками разложения в открытых сосудах, обусловленное снижением риска внесения загрязнений и тем, что закрытые сосуды позволяют использовать

меньшие количества реагентов (Кубракова, Торопченова, 2013).

Особо следует отметить проблемы, связанные с подготовкой проб к определению осмия. В процессе обработки кислотами он образует легколетучий оксид OsO_4 , что приводит к потерям этого элемента и получению заниженных результатов (Jarvis et al., 1997; Brauns, 2001). Подготовку и определение осмия проводят отдельно от других ЭПГ, чаще всего с использованием закрытых сосудов. Одним из решений является кислотное разложение проб в автоклавах с использованием МВ нагрева (Киселева и др., 2014).

В целом преимуществами кислотной обработки являются минимальный солевой фон и возможность достижения наиболее низких пределов обнаружения (Niemelä et al., 2009), а также достаточно высокая производительность; часто эти преимущества являются определяющими. Если стадия сплавления неизбежна, для минимизации солевого фона и количества добавляемого плавня пробу сначала обрабатывают кислотами, а нерастворившийся осадок доплавляют (Pearson, Woodland, 2000).

Кислотное разложение обеспечивает свободу выбора варианта концентрирования; чаще всего предпочтение отдается простым и технологичным сорбционным методам (Ravindra et al., 2004). Желательно, чтобы сорбенты обеспечивали селективность, эффективность использования в динамических условиях, возможность элюирования аналитов и повторное использование сорбента. Очень важна возможность использования кислых сред, неизбежных при подготовке геологических материалов. Динамический режим концентрирования, т.е. работа в “замкнутом цикле”, обеспечивает низкие уровни контаминации растворов и снижение пределов обнаружения, однако в практике рутинного анализа этот вариант используется редко: целесообразность работы в режиме on-line неочевидна из-за больших различий времен концентрирования и измерения. Схемы анализа, основанные на сорбционном концентрировании ЭПГ в сочетании с инструментальными методами, рассмотрены, в частности, в работах (Моходоева и др., 2007; Николаева и др., 2016; Lesniewska et al., 2004; Dubenskiy et al., 2016; Меньшиков и др., 2016).

Среди материалов для сорбционного концентрирования ЭПГ и золота наиболее широкое распространение получили ионообменные смолы (Pearson, Woodland, 2000; Hann et al., 2001; Gonzalez et al., 2003), однако они обладают низкой селективностью, что часто требует применения дополнительных методов удаления матрицы (Qi et al., 2004). Предложено большое число комплексобразующих сорбентов (Myasoedova et al., 2007), которые различаются по функциональным группам

(обычно серо- и азотсодержащим), типам матриц, сорбционными свойствам и особенностям практического применения. Дополнительная селективность извлечения ими ЭПГ и золота обеспечивается использованием сильноокислых сред. Высокой избирательностью по отношению к платине, палладию и золоту в присутствии меди, железа, никеля и других металлов обладают комплексообразующие сорбционные материалы, например, российские сорбенты ряда ПОЛИОРГС (Моходоева и др., 2007; Myasoedova et al., 2007). Поскольку из-за прочности образующихся комплексов благородных металлов (БМ) с группами сорбента десорбция с них затруднена, концентраты вводят в ЭТААС атомизатор в виде суспензии в воде или подходящих органических растворителях (Kubrakova, 1997).

В последние годы завоевали популярность твердофазные экстрагенты (ТФЭ) (Spivakov et al., 2006), селективность которых по отношению к определяемым элементам регулируется выбором подходящего импрегнирующего реагента. Большинство ТФЭ используются при анализе экологических объектов в нейтральных или слабоокислых средах и недостаточно избирательны (допустимый избыток мешающих элементов обычно не превышает 10^3); только в некоторых случаях (Моходоева и др., 2010) концентрирование удается осуществлять из сильноокислых сред, в которых достигается необходимая селективность извлечения ЭПГ и возможность применения этого вида концентрирования в анализе геохимических объектов (Моходоева и др., 2012). Коммерчески доступные твердофазные экстрагенты для определения ЭПГ пока отсутствуют.

Для концентрирования осмия чаще всего используют его отгонку в виде тетраоксида, происходящую одновременно с разложением пробы, и последующее поглощение этого соединения кислотными растворами. В результате можно получить водный концентрат, практически свободный от примесей других компонентов и пригодный для определения не только содержания осмия, но и его изотопного состава (Qi, Zhou, 2008; Chu et al., 2015).

Примеры комбинированных методов определения следовых содержаний ЭПГ и золота обобщены, в частности, в работе (Кубракова и др., 2012).

Выбор метода инструментального определения следов БМ. Атомно-абсорбционная спектрометрия в электротермическом варианте (ЭТААС) является одним из наиболее широко используемых инструментальных методов определения следовых содержаний БМ в природных объектах после их перевода в раствор (Boch et al., 2002; Bosch et al., 2003), обеспечивая для легких платиноидов и золота низкие пределы обнаружения, а также высокую воспроизводимость определения (относительное стандартное отклонение — на уровне

0.02–0.04). ЭТААС имеет небольшой рабочий диапазон (примерно 2 порядка), но остается одним из наиболее востребованных методов благодаря относительной простоте конструкции атомно-абсорбционного спектрометра и, как следствие, его невысокой стоимости. Новые перспективы для метода открывает использование в ЭТААС непрерывных источников спектра (Кацков, 2018).

Несмотря на эффективность коррекции неселективного поглощения матрицы пробы различными инструментальными способами (с использованием непрерывных источников излучения, эффекта самообращения линии поглощения или расщепления ее в магнитном поле), реализовать характеристики метода при прямом определении содержаний БМ, свойственных природным объектам (10^{-4} – $10^{-8}\%$), не удается. Это обусловлено физико-химическими свойствами БМ: низкой степенью атомизации, особенно наиболее тугоплавких ЭПГ, в графитовых печах, а также образованием устойчивых интерметаллических соединений, в результате чего большое влияние на определение платины, палладия и золота оказывают железо, медь, никель — основные компоненты руд и пород. Кроме того, несмотря на небольшое число прямых спектральных наложений в ААС, для некоторых элементов группы БМ они характерны (золото–железо, платина–хром). Эти влияния инструментальными способами устранить невозможно.

Наиболее радикальным способом устранения влияния основы на определяемые элементы является удаление матрицы, что позволяет не только унифицировать состав анализируемых образцов, но и в значительной степени улучшить правильность определения следовых количеств БМ в природных объектах. Принципиально важной особенностью метода ЭТААС является толерантность к форме концентрата, который может быть введен в атомизатор в любом виде — в виде раствора, суспензии или элюата (водного или органического).

Основными преимуществами метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) являются одновременное многоэлементное определение, широкий динамический диапазон определяемых концентраций (до 5 порядков), экспрессность. Однако при определении следовых и ультраследовых содержаний ЭПГ в геологических образцах наблюдается большое количество спектральных влияний со стороны матричных компонентов (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P, Si и Ti) на линии Pt, Pd, Rh (Petrova et al., 2010), что ожидается при использовании такого высокотемпературного источника, как ИСП. Спектральные наложения ухудшают пределы обнаружения БМ настолько, что не позволяют определять их в геологических объектах. Да-

Таблица 1. Основные полиатомные влияния при МС-ИСП-определении палладия и платины

Элемент	Изотопы и их распространенность	Мешающие ионы
Палладий	^{104}Pd (11.1%)	ZnAr^+ (^{64}Zn и ^{40}Ar), NiAr^+ (^{64}Ni и ^{40}Ar)
	^{105}Pd (22.3%)	YO^+ (^{89}Y и ^{16}O), CuAr^+ (^{65}Cu и ^{40}Ar)
	^{106}Pd (27.3%)	$^{106}\text{Cd}^+$, ZrO^+ (^{90}Zr и ^{16}O), ZnAr^+ (^{66}Zn и ^{40}Ar)
	^{108}Pd (26.5%)	$^{108}\text{Cd}^+$
Платина	^{194}Pt (32.9%)	HfO^+ (^{178}Hf и ^{16}O)
	^{195}Pt (33.8%)	HfO^+ (^{179}Hf и ^{16}O)

же рудные содержания можно определять этим методом только после предварительного концентрирования методами экстракции (Бухбиндер и др., 2009) или ионного обмена.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) представляется наиболее перспективным из современных методов определения следов БМ. МС-ИСП, обладая всеми преимуществами АЭС-ИСП, обеспечивает уникально низкий уровень определяемых концентраций элементов. Развитию этого многоэлементного метода в последнее время уделяют большое внимание не только благодаря высокой чувствительности и экспрессности (Perry et al., 1995; Jarvis et al., 1997; Rao, Reddi, 2000; Pretorius et al., 2003), но и, в первую очередь, благодаря возможности определять весь спектр БМ, что имеет первостепенное значение для фундаментальных геохимических исследований (Палесский и др., 2009; Меньшиков и др., 2016; Бережная, Дубинин, 2017).

Для растворов простого состава метод позволяет обеспечить пределы обнаружения на уровне ppt. Однако реализовать их на практике в подавляющем большинстве случаев невозможно, что обусловлено влиянием различных факторов на формирование аналитического сигнала.

Одной из основных проблем метода МС-ИСП являются спектральные влияния, обусловленные образованием в плазме большого количества ионов аргона, водорода, кислорода и других компонентов анализируемого образца (Nelms, 2005). Спектральные влияния можно разделить на изобарные наложения, вызванные перекрытием сигналов ионов изотопов различных элементов с примерно одинаковой массой (например, ^{106}Pd и $^{106}\text{Cd}^+$), и полиатомные наложения, вызванные образованием в плазме ионов, содержащих более чем один атом элемента. При этом ни один из БМ не остается свободным от наложений; наиболее существенные искажения наблюдаются для платины и особенно палладия (табл. 1).

Для снижения/устранения влияний полиатомных ионов в МС-ИСП предложен ряд подходов: использование различных систем десольватации, изменение состава плазмообразующего

газа, применение реакционных/столкновительных ячеек. Однако практически все перечисленные подходы ориентированы, как правило, на коррекцию влияний при определении одного из ЭПГ, в то время как при МС-ИСП определении ЭПГ важно использовать преимущество этого метода как многоэлементного.

Для определения ЭПГ в геологических образцах хорошо себя зарекомендовал метод изотопного разбавления, т.к. данный прием является самым точным способом определения содержания элементов в МС-ИСП (Agatemor, Beauchemin, 2011). На точность анализа с применением изотопного разбавления не оказывают влияние неспектральные интерференции, связанные с изменением чувствительности прибора во времени, матричные эффекты и т.д., поскольку измеряется не абсолютная концентрация изотопа, а изотопное отношение. В случае определения следовых и ультраследовых содержаний ЭПГ метод изотопного разбавления используют в сочетании с предварительным ионообменным концентрированием. Однако этот прием неприменим для определения моноизотопов золота и родия, а в ряде случаев платины и иридия, т.к. не выполняется основное требование – существование не менее двух изотопов, свободных от полиатомных влияний. Кроме того, этот подход значительно увеличивает трудоемкость и стоимость анализа.

Ограничением метода МС-ИСП являются и жесткие требования к составу анализируемых растворов. Их минерализация обычно не должна превышать 0.2%. Сильно ограничена возможность введения в плазму органических веществ – как водных растворов, содержащих БМ в виде комплексов с органическими реагентами, так и органических растворителей, что зачастую значительно усложняет процедуру подготовки аналитов к определению. К числу неспецифических влияний в МС-ИСП-системах следует отнести эффекты памяти, поэтому измерение желательности вести в азотнокислых средах, где эти эффекты минимальны. Однако в аналитической химии БМ традиционной и наиболее часто используемой средой являются растворы хлороводородной кис-

лоты, поскольку хлоридные формы этих элементов наиболее устойчивы. Это также может быть источником дополнительных проблем при определении БМ методом МС-ИСП.

В целом возможность создания комбинированных схем анализа определяется эффективностью сочетания стадий подготовки проб (включая концентрирование) и определения с учётом физико-химических свойств ЭПГ, матричных компонентов, сорбционных материалов и особенностей инструментальных методов. Примеры таких сочетаний, реализованные при решении различных геохимических задач, приведены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Были разработаны и апробированы методики, предназначенные для анализа пород океанического ложа (железомарганцевых конкреций и корок, абиссальных перидотитов срединно-океанических хребтов), малосульфидных руд (Норильский регион), метеоритного вещества (Челябинский и др. метеориты) и других природных объектов. Для оценки метрологических характеристик методик использовали стандартные образцы состава (СОС) платиновой руды SARM-7B, золото-мышьяковистой углеродсодержащей руды СОП-3-СР, руды сульфидной медно-никелевой ВТ-1 и Ж-3, концентрата никелевого КН-1, железомарганцевых корок GSMC-1, GSMC-2, CDO-4, CDO-5, а также образцы международной программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT (перидотит ОРУ-1, гарцбургит HAZ-01, железомарганцевая конкреция FeMn-1).

Оборудование, материалы

Бидистиллированную воду ($R > 18.2$ МΩ/мл) и кислоты (HF, HCl, HNO₃) очищали с помощью системы перегонки без кипения BSB-939-IR (Berghof, Германия).

Для МВ разложения проб при определении осмия использовали лабораторную систему MARS6 (SEM Corp., США) (максимальная выходная мощность 1800 Вт, частота 2.45 ГГц) с сосудами XP-1500Plus (ёмкость 100 мл, максимальная рабочая температура 300°C, давление 100 атм, загрузка ротора до 12 сосудов одновременно). Температуру контролировали с помощью системы Duo-Temp, включающей дистанционный ИК-датчик и погружной опволоконный зонд MTS-300 Plus. Избыточное давление в контрольном сосуде измеряли датчиком ESP-1500 Plus.

Отделение тетраоксида осмия от матричных элементов проводили в диффузионных ячейках. Диффузионная ячейка представляет собой двухкамерный цилиндрический сосуд из фторопласта

высотой 45 мм и диаметром 115 мм с герметично навинчивающейся крышкой. Внутренняя восстановительная камера представляет собой цилиндр диаметром 45 мм (объемом ~30 мл), расположенный внутри окислительной камеры объемом ~100 мл. Крышка камеры имеет два герметично закрывающихся отверстия для введения окислительной смеси во внешнюю камеру ячейки и отбора проб из внутренней камеры без существенного нарушения герметичности ячейки (Тютюнник и др., 2004).

Для отделения других БМ от матричных компонентов использовали комплексообразующий полимерный сорбент ПОЛИОРГС IV с группами 3(5)метилпиразола (Мясоедова, Антокольская, 1991), катионообменную смолу AG50W×8 (100–200 меш) (Bio Rad, USA) и твердофазный экстрагент, полученный в лабораторных условиях импрегнированием полимерных носителей (сверхсшитого и высокосшитого полистирола) имидазолиевой ионной жидкостью — бромидом 1-гексадецил-3-метилимидазолия (Моходоева и др., 2010).

Определение микрограммовых количеств Pt, Pd, Au, Os выполняли с использованием АЭС-ИСП спектрометра IRIS Intrepid II duo (Thermo Electron Corp., США) с CID-детектором. Спектральный диапазон прибора 165–1050 нм. Измерение проводили на λ 214.423 и 360.955, 208.209, 225.585, 228.226 нм, соответственно.

Для определения нанogramмовых количеств платины, палладия и золота использовали атомно-абсорбционный спектрометр AA-6300 (Shimadzu Corp., Япония); фоновое поглощение корректировали с помощью дейтериевого источника. В качестве источников излучения использовали лампы полого катода фирмы Hamamatsu (Япония); в качестве защитного газа применяли аргон. Для этих же целей использовали ЭТАА спектрометр Solaar MQZ (Thermo Electron Corp. UK) с Земановской коррекцией фона. Измерения выполняли на наиболее чувствительных линиях платины, палладия и золота ($\lambda = 265.9; 247.6; 242.8$ нм), используя графитовые печи с пиропокрытием. Введение проб осуществляли автоматически с помощью автодозатора и ручным дозированием с помощью микропипетки со съёмными пластиковыми наконечниками ёмкостью от 5 до 20 мкл. Сигнал измеряли по высоте и площади пика.

МС-ИСП измерения выполняли на спектрометре высокого разрешения Element XR, (Finnigan MAT, Германия) с внешней градуировкой. Использовали изотопы ¹⁰²Ru, ¹⁰⁶Pd, ¹⁹¹Ir, ¹⁹⁵Pt, ¹⁹⁷Au, ¹⁰³Rh и режим “среднее разрешение”.

Для проверки правильности результатов одновременно с пробами анализировали образцы состава SARM 7B, ОРУ-1, HAZ-01, ВТ-1, Ж-3, СОП-3-СР.

Пробоподготовка

В данной работе мы не рассматриваем вопросов, связанных с первичной подготовкой образцов и их измельчением, однако следует подчеркнуть особую важность этих операций при определении ультраследов элементов, в том числе ЭПГ, в природных объектах. Возможный вклад этой стадии анализа в общую ошибку определения детально рассмотрен, например, в работах (Козьменко и др., 2011; Ely et al., 1999).

Подготовка кислот и посуды. Бидистиллированную воду ($R > 18.2$ М Ω /мл) и кислоты (HF, HCl, HNO₃) очищали с помощью системы перегонки без кипения. Всю используемую посуду очищали кипячением в “царской водке” с последующей многократной промывкой дистиллированной, а затем бидистиллированной водой.

Разложение проб. Пробы массой 0.5–1 г с размером частиц 200 меш, высушенные при температуре 105°C¹, разлагали² смесью фтороводородной и азотной кислот (4 : 1), затем дважды обрабатывали царской водкой (HCl : HNO₃ = 3 : 1) (10 мл) и концентрированной хлороводородной кислотой (5 мл). Образовавшиеся соли растворяли в 45 мл 1 М HCl. Нерастворившийся осадок отфильтровывали, промывали и высушивали. Далее фильтр с осадком озоляли в муфельной печи при температуре 500–550°C, а затем сплавляли остаток с Na₂O₂ (2 : 1) при температуре 600°C. Полученный плав выщелачивали водой, подкисляли, выпаривали до влажных солей, дважды обрабатывали “царской водкой” (3 мл), а затем конц. HCl (2 мл). Полученные растворы, предназначенные для сорбционного концентрирования БМ, объединяли и доводили до объема 100 мл 1 М HCl.

При определении осмия образцы массой 1 г разлагали в закрытых сосудах МВ системы при 180°C (время набора температуры 15 мин, время выдерживания 10 мин); использовали 7 мл “царской водки” и 3 мл HF. Полученный после разложения раствор вводили вместе с компонентами окислительной смеси (KIO₄ (10 г/л) в H₂SO₄ (1 : 1)) во внешний (окислительный) сосуд диффузионной ячейки. Образующийся легколетучий тетраоксид осмия диффундировал к внутренней камере, где поглощался раствором 0.1 М HCl объемом 5–10 мл. Полученный раствор осмия анализировали методом АЭС-ИСП.

Концентрирование. Для ЭТААС определения благородные металлы концентрировали в статических условиях на порошкообразном сорбенте

ПОЛИОРГС-IV. К раствору объемом 25–80 мл, полученному после разложения пробы, добавляли 100 мг сорбента, доводили объем раствора до 150 мл 1 М HCl, кипятили под крышкой в течение 1 ч, смывая частицы сорбента со стенок стакана небольшим количеством 1 М HCl. Осадок отфильтровывали через мембранный фильтр, промывали горячей 1М HCl и водой, затем количественно переносили в пробирку 2 мл 2% (об.) HCl. Концентрирование БМ твердофазным экстрагентом выполняли в динамических условиях (объем раствора 100 мл, скорость пропускания через колонку с сорбентом 1.5 мл/мин); элюирование аналитов проводили 2%-ным раствором тиомочевины в 1М HCl в условиях МВ нагрева (50–60°C) или ацетоном при комнатной температуре (Моходоева и др., 2012).

Для определения Pt, Pd, Rh, Ir, Ru и Au методом АЭС-ИСП или МС-ИСП матричные элементы отделяли на катионообменной смоле AG50W×8. Аликвоту раствора (10 мл), полученного разложением пробы, выпаривали в стеклянном стакане, обрабатывали “царской водкой”, затем конц. HCl и переводили в 5 мл 0.3 М HCl. Раствор пропускали через предварительно подготовленную колонку с катионитом (5 мл), элюируя 0.3 М HCl. Отбирали 20 мл элюата, выпаривали до влажных солей и переводили в 1М HCl (5–10 мл). Полученный раствор анализировали.

Анализ концентратов

ЭТААС анализ полимерных сорбентов-концентратов проводили путем дозирования их водных суспензий (50 мг/мл) в ЭТ атомизатор спектрометра. В диапазоне концентраций 1–100 нг/мл погрешность определения не превышает 4% отн. ПрО: Au, Pd – 1 нг/г, Pt – 2.5 нг/г.

МС-ИСП определение БМ в водных растворах после концентрирования проводили в соответствии с рекомендациями фирм-производителей. После градуировки промывали систему 0.5 М HNO₃ 3 минуты, остаточные содержания элементов контролировали, анализируя фоновый (“холостой”) раствор – 0.5 М HCl. После анализа пробы системе промывали 0.5 М HCl в течение 2 минут. Для градуировки использовали растворы, приготовленные весовым методом из исходных стандартных растворов Pt, Pd, Ru, Rh, Au, Ir (Sigma, Germany) последовательным разбавлением в день измерения до концентраций 0.005–1 ppb. Пределы обнаружения элементов (в пересчете на исходное вещество) составляли Ir – 0.1; Rh – 0.5; Ru – 0.5; Pt – 0.5; Pd – 1.0 нг/г.

Принципиальная схема анализа природных объектов, позволяющая полностью охарактеризовать вещественный состав образцов, приведена ниже (рис. 1).

¹ Материал железомарганцевых корок и конкреций очень гигроскопичен, поэтому его предварительно высушивали до постоянного веса при 110°C в течение 48 ч и затем хранили в эксикаторе.

² При анализе образцов с высоким содержанием сульфидов проводили предварительную обработку навесок проб обратной “царской водкой” (HNO₃ : HCl = 3 : 1).



Рис. 1. Схема анализа природных объектов, использованная в работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ пород океанического ложа

Возможности определения ультраследов ЭПГ в геохимических объектах изучали на примере анализа пород океанического дна: абиссальных перидотитов и железомарганцевых образований.

Большое внимание к железомарганцевым образованиям (ЖМО) подводных гор Тихого и Индийского океанов обусловлено потенциальной возможностью рассмотрения их в качестве нового источника платинометалльного сырья (фактор накопления платины в них составляет 10^4 по сравнению с подстилающими породами). Вместе с тем, фундаментальные аспекты формирования ЖМО (вещественный состав конкреций и корок, характер и количественные характеристики накопления платины в них, источники и формы ее поступления, транспорт и механизм взаимодействия с оксидами железа и марганца, формы нахождения в осадке) требуют изучения. В качестве инструмента для углубления исследований в этой области необходимы аналитические методы изучения состава ЖМО.

Методические особенности определения ЭПГ и золота в ЖМО обусловлены их составом (высокими содержаниями железа и марганца, влияющими на концентрирование БМ) и нети-

пичностью соотношений содержаний аналитов в образцах. В рамках этих исследований оценены инструментальные возможности ЭТААС определения БМ в одноэлементных растворах (воспроизводимость анализа на примере золота, платины и палладия приведена в табл. 2). Результаты, полученные в суспензиях концентратов приведены в табл. 3. Исследованы межэлементные влияния. Показано, что определению золота и платины мешает железо, а палладия – марганец. Выбраны условия концентрирования, обеспечивающие количественное отделение матричных компонентов. Показано, что исходные растворы должны содержать не более 1 мг/мл по каждому из компонентов, что достигается разбавлением растворов после разложения реальных объектов. При выборе температурно-временных режимов ЭТААС анализа выявлена необходимость введения дополнительной стадии термообработки для деструкции и удаления полимерной матрицы сорбента. Установлено, что стадия определения не вносит решающего вклада ($RSD \leq 0.04$) в погрешность анализа, которая в большей степени зависит от погрешности на стадиях химической подготовки.

Немногочисленность и значительные различия результатов, полученных для образца конкреции FeMn-1 в рамках международной программы

Таблица 2. Воспроизводимость ЭТААС определения золота, платины, палладия в растворе (объем аликвоты 10 мкл)

Номер измерения	Величина атомного поглощения								
	Au, нг/мл			Pt, нг/мл			Pd, нг/мл		
	20	50	100	20	50	100	20	50	100
1	0.174	0.395	0.704	0.0157	0.0450	0.0938	0.0987	0.2444	0.4889
2	0.182	0.394	0.716	0.0165	0.0459	0.0941	0.1020	0.2362	0.4760
3	0.190	0.405	0.732	0.0153	0.0436	0.0891	0.0955	0.2586	0.4824
4	0.186	0.410	0.731	0.0150	0.0447	0.0933	0.0993	0.2435	0.4886
5	0.187	0.408	0.737	0.0161	0.0460	0.0903	0.0989	0.2497	0.4996
$X_{\text{ср}}$	0.184 ± 0.007	0.402 ± 0.007	0.724 ± 0.014	0.0157 ± 0.0006	0.045 ± 0.001	0.090 ± 0.0002	0.0989 ± 0.002	0.2465 ± 0.008	0.4871 ± 0.009
RSD, %	3.9	1.8	1.9	3.8	2.2	2.5	2.3	3.4	1.8

Таблица 3. Воспроизводимость ЭТААС определения платины и палладия в суспензии сорбента-концентрата

Элемент	Введено, нг/мл	Найдено, нг/мл	C_{cp} , нг/мл	RSD, %
Pt	100	99.4	99.8 ± 1.5	1.5
		99.6		
		100.1		
		99.0		
		101.0		
Pd	100	97.8	99.6 ± 3.3	3.3
		102.0		
		98.2		
		99.7		
		100.2		

тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT (табл. 4), не позволили провести непосредственное сопоставление данных, полученных нами с применением разработанной методики, с данными, полученными в других лабораториях иными методами.

В связи с этим для оценки аналитических характеристик использованной методики проведен анализ нескольких других стандартных образцов состава железомарганцевых образований. Можно видеть (табл. 5), что воспроизводимость и правильность определения зависят от природы элемента, его распределения в образце и содержания (Результаты для золота, платины и палладия в СОС GSMC-1.2 в литературе отсутствуют).

Полученные данные подтвердили возможность применения разработанной методики для анализа железомарганцевых образований различного происхождения. С ее использованием был исследован вещественный состав конкреций и корок, отобранных в различных регионах, и выявлены некоторые геохимические закономерности их формирования (Короткина и др., 2010; Асавин и др., 2010). Некоторые данные о составе ЖМО Тихого океана, впервые опубликованные в этих работах, приведены в табл. 6.

Другим объектом, важным для решения фундаментальных проблем океанического петроге-

незиса, являются абиссальные перидотиты. Они характеризуются ультранизкими содержаниями БМ (единицы ppb), и в ЭТААС даже после концентрирования возможно определение (вблизи пределов обнаружения) лишь платины, палладия и золота. При анализе методом МС-ИСП определяют весь спектр элементов; в этом случае больше всего проблем возникает при определении палладия. Заметим, что в связи со сложностью подготовки проб к анализу в работах по океаническим перидотитам обычно приводят данные для очень ограниченного числа (не более 10–12) образцов.

В рамках международной программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT пятью лабораториями (из 74 участников) были получены данные о содержаниях платины, палладия и золота в образце перидотита ОРУ-1 с использованием различных методик пробоподготовки и определения (табл. 7). Можно отметить высокую сходимость результатов по платине и палладию, что свидетельствует о гомогенности распределения в образцах и высоком качестве подготовки исходного вещества. (В дальнейшем этот материал будут использовать в многочисленных работах по геохимии ультраосновных пород). Разброс результатов по золоту обусловлен, вероятно, значительной неоднородностью распределения этого элемента и наибольшей вероятностью случайных погрешностей вследствие загрязнений.

С использованием разработанной методики ЭТААС определения БМ были проанализированы образцы уникальной коллекции перидотитов СОХ, отражающей геохимическую эволюцию вещества субокеанической мантии при его подъеме (Силантьев и др., 2016). Полученные данные позволили установить, что характер распределения сидерофильных (к которым относятся и платиноиды) и халькофильных элементов в этих ультраосновных породах отражает относительный вклад магматических и гидротермальных процессов в картину преобразования мантийного вещества на

Таблица 4. Результаты (ppm) определения БМ в образце FeMn-1*

Код лаборатории	Pt	Pd	Au
Наши данные	0.057	0.003	0.02
X4 (Webb et al., 2008)	0.090	8.00	0.258
X102 (Webb et al., 2008)	0.08	0.021	0.045
X106 (Webb et al., 2008)	69.4	4.57	Н.д.

* – Состав образца (%): SiO₂ 10.4; Fe₂O₃ 9.22; Al₂O₃ 2.82; CaO 2.95; Na₂O 2.92; K₂O 0.91; MgO 2.42; MnO 45.5; Ni 1.61.

Таблица 5. Результаты (ppm) определения золота, платины и палладия в СОС железомарганцевых образований ($P = 0.95$)

СОС железомарганцевых образований	Au	Pt	Pd
GSMC-1	0.019	0.276	0.014
	0.009	0.334	0.013
	0.002	0.371	0.009
	0.007	0.357	0.006
	0.005	0.245	0.009
	0.008	0.307	0.006
C_{cp}	0.008 ± 0.006	0.32 ± 0.05	0.010 ± 0.004
S_r	0.7	0.15	0.36
GSMC-2	0.015	0.329	0.009
	0.014	0.423	0.014
	0.012	0.346	0.008
	0.009	0.346	0.004
	0.007	0.405	0.024
C_{cp}	0.011 ± 0.004	0.37 ± 0.05	0.012 ± 0.08
S_r	0.3	0.1	0.7
CDO-5	0.09	0.010	0.005
	0.07	0.003	0.005
	0.08	0.010	0.010
	0.05	0.005	0.006
C_{cp}	0.07 ± 0.02	0.007 ± 0.005	0.007 ± 0.005
S_r	0.24	0.71	0.71
Аттестовано	0.1	(0.006)	0.005
CDO-4	0.15	0.013	0.017
	0.21	0.012	0.015
	0.26	0.011	0.010
	0.18	0.009	0.012
	0.23	0.009	0.007
C_{cp}	0.21 ± 0.04	0.011 ± 0.002	0.012 ± 0.004
S_r	0.19	0.18	0.33
Аттестовано	0.21	(0.003)	0.01

мантийном и коровом этапах эволюции, а ЭПГ могут служить индикаторами этих процессов. Сделанный вывод нашел подтверждение в дальнейших более полных исследованиях перидотитов (Силантьев и др., 2018) выявивших различия по содержанию БМ в ультраосновных породах хребтов Стелмейт и Ширшова (северо-западная часть Тихого океана и Берингово море) и типичных реститогенных перидотитах СОХ. В цитируемой работе результаты, дополненные данными для золота и других ЭПГ (Rh, Ir, Ru), получены методом ИСП-МС после катионообменного отделения матричных компонентов.

Анализ руд и минералов

Содержания БМ в рудах и породах различаются на несколько порядков, поэтому возможностей для анализа руд значительно больше. В этом случае мы использовали описанные выше ЭТААС и МС-ИСП методики определения ЭПГ и золота с применением ПОЛИОРГСа-IV и катионообменной смолы AG50W×8, а также схемы с использованием твердофазных экстрагентов, импрегнированных ионными жидкостями.

Преимуществом предложенных и использованных твердофазных экстрагентов является возмож-

Таблица 6. Элементный состав образцов состава железомарганцевых образований Тихого океана (Магеллановы горы, гайот МЖ-37, корка толщиной 2.0 см, глубина 1460 м)

Номер образца	Fe, %	Mn, %	Cr, ppm	Cu, ppm	Ni, ppm	S, ppm	Zn, ppm	Pt, ppm	Pd, ppm
1	20.2	21.4	3.30	1640	3310	2100	550	0.07	0.003
2	19.7	18.9	12.7	2760	3440	1900	635	0.3	0.03
3	15.0	24.0	1.07	2640	5810	2300	644	0.7	0.06
4	19.5	24.8	4.50	2740	5830	3200	761	0.3	0.05
5	21.5	20.1	4.78	1810	3040	2000	465	0.2	0.03
6	20.3	19.2	8.76	884	2880	2000	333	0.07	0.003
7	14.4	23.8	5.03	364	2670	2800	453	0.16	0.003
8	4.85	17.5	6.81	1250	10700	3600	1020	0.09	0.02
9	18.1	24.1	8.59	2110	4160	2700	431	0.69	0.01
10	17.1	26.6	1.84	2470	9640	2600	523	0.52	0.003

Таблица 7. Данные определения ЭПГ и золота (ppb) в образце перидотита ОРУ-1, полученные различными лабораториями

Литература	Метод определения	Au	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru	Os
Наши данные	(МС-ИСП, $n = 3-5$, $P = 0.95$)	1.05 ± 0.10	12.2 ± 1.1	12.4 ± 0.6	0.89 ± 0.19	1.38 ± 0.29	2.8 ± 0.27	Н.д.
	ЭТААС	1.5	11	10	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.
U12 (Webb et al., 2007)	Н.д.	Н.д.	20	Н.д.	7	Н.д.	Н.д.	Н.д.
U36 (Webb et al., 2007)	Н.д.	0.52	10	10	0.94	1.25	3.78	1.01
U40 (Webb et al., 2007)	Н.д.	0.92	10.2	10.8	0.95	1.35	4.17	0.79
U48 (Webb et al., 2007)	Н.д.	0.84	5.6	11.2	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.
U65 (Webb et al., 2007)	Н.д.	1.41	11.4	11.7	0.97	1.46	4.54	Н.д.
(Меньшиков и др., 2016)	МС-ИСП	Н.д.	11.7 ± 1.3	8.1 ± 1.5	0.80 ± 0.09	0.90 ± 0.06	2.0 ± 0.2	0.81 ± 0.18
(Qi, Zhou, 2008)	МС-ИСП, МС	Н.д.	12.9 ± 0.4	12.2 ± 0.3	1.06 ± 0.05	1.53 ± 0.13	4.89 ± 0.16	0.66 ± 0.04

* – Н.д. – нет данных.

ность получения элюата, удобного для введения в анализатор. Этот способ обеспечил пределы обнаружения (при элюировании ацетоном) 5×10^{-7} , 2×10^{-7} , 3×10^{-8} % для платины, палладия и золота, соответственно. Элюирование тиомочевинной в условиях контролируемого микроволнового нагрева позволило анализировать объекты с различным матричным составом на уровне 10^{-5} %. Относительное стандартное отклонение ЭТААС определения при анализе ацетоновых элюатов

составляет 0.03–0.05 в зависимости от концентрации элементов, а при анализе тиомочевинных элюатов – 0.02–0.04 ($n = 10$). Влияние органических компонентов анализируемого раствора (включая ионную жидкость) на определение отсутствует, что достигается выбором температурно-временных условий.

В таблице 8 приведены результаты определения платины, палладия и золота в рудах различных типов, сопоставленные с паспортными данными.

Таблица 8. Результаты ЭТААС определения (мкг/г) платины, палладия и золота в платиновой (SARM-7B), золотомышьяковистой углеродсодержащей (СОП-3-CP) и сульфидных медно-никелевых (BT-1 и Ж-3) рудах ($n = 5$, $P = 0.95$)

Элемент		SARM-7B ¹	СОП-3-CP ²	BT-1 ³	Ж-3 ⁴
Au	Найдено	0.20 ± 0.04	2.86 ± 0.21	0.23 ± 0.03	Н.д.*
	Аттестовано	0.27 ± 0.015	3.30 ± 0.30	0.26 ± 0.04	Н.д.
Pt	Найдено	3.52 ± 0.20	Н.д.	2.40 ± 0.14	1.2 ± 0.1
	Аттестовано	3.74 ± 0.045	Н.д.	2.55 ± 0.34	1.16 ± 0.11
Pd	Найдено	1.57 ± 0.16	Н.д.	6.49 ± 0.29	5.5 ± 0.2
	Аттестовано	1.54 ± 0.032	Н.д.	6.40 ± 0.45	5.64 ± 0.30

* – Н.д. – нет данных. Содержание матричных компонентов, %: ¹SARM-7B: SiO₂ 52.0, Fe₂O₃ 12.0, Al₂O₃ 8.00, CaO 5.00, Na₂O 0.80, MgO 20.0; ²СОП-3-CP: SiO₂ 50.0, Fe₂O₃ 6.09, Al₂O₃ 11.4, CaO 14.4, K₂O 2.42, MgO 2.27, S 0.81; ³BT-1: SiO₂ 40.4, Fe₂O₃ 15.6, Al₂O₃ 12.2, CaO 7.35, Na₂O, 1.29 MgO 12.8, S 1.65; ⁴Ж-3 SiO₂ 10.2, Fe_{общ} 42.4, Al₂O₃ 3.4, CaO 2.5, K₂O 0.44, MgO 1.8, S 26.3.

Таблица 9. Элементный состав образцов месторождения Федорова Тундра

Номер образца	Fe, %	Mn, %	Cr, ppm	Cu, ppm	Ni, ppm	S, ppm	Zn, ppm	Pt, ppm	Pd, ppm
1	7.46	0.06	593	1660	4930	1070	117	0.58	0.71
2	5.71	0.11	547	664	635	2220	48.4	0.16	0.64
3	8.91	0.10	1020	2470	4720	541	101	0.47	1.8
4	5.22	0.10	392	1160	842	1970	42.4	0.22	0.61
5	7.13	0.15	2230	634	973	117	54.9	0.21	0.82
6	6.99	0.12	251	168	246	185	73.2	0.03	0.03
7	7.74	0.17	440	220	1070	234	77.1	0.02	0.06
8	5.02	0.10	195	222	4650	203	59.4	0.03	0.06
9	5.32	0.11	274	164	2680	171	52.3	0.02	0.07
10	7.58	0.17	2070	152	2170	163	63.5	0.03	0.03

Предложенные условия анализа, апробированные на стандартных образцах состава руд, использованы при исследовании вещественного состава уникальных по запасам и геологическому строению платино-медно-никелевых Норильских месторождений на севере Сибирской платформы. На основании полученных данных сделаны предположения о механизмах формирования ряда малосульфидных месторождений Талнахского рудного узла (Krivolutskaya et al., 2018a; Krivolutskaia et al., 2018b).

По этой же методике анализировали образцы месторождения Федорова Тундра. Примеры полученных данных приведены в табл. 9.

Анализ метеоритного вещества

Особые требования предъявляются к исследованиям вещественного состава метеоритного вещества, поскольку на основании этих данных проводится классификация метеоритов. При изучении метеоритных выпадений (Челябинского метеорита) был проведен полный анализ этого

материала, позволивший отнести его к группе LL обыкновенных хондритов (Galimov et al., 2013), а также определены содержания ЭПГ и золота. Определение платины, палладия, иридия и золота выполняли по ЭТААС методике с концентрированием на сорбенте ПОЛИОРГС IV, охарактеризованной выше. АЭС-ИСП определение осмия, образующего при разложении летучий оксид, проводили из отдельной навески при ее разложении в автоклавах с использованием микроволнового нагрева (Киселева и др., 2014) и последующей отгонке в двухкамерной диффузионной ячейке.

При АЭС-ИСП определении осмия наблюдаются многочисленные матричные влияния (на основной линии Os 225.585 – Fe (225.586), Ir (225.581) и Cr (225.601), на линии Os 228.226 – W (228.22) и Sn (228.226), на линии Os 189.865 – Rh (189.889) и Se (189.86)). Однако после отгонки осмия в виде оксида в поглотительной камере образуется раствор, в котором содержания мешающих элементов незначительны и определению осмия не мешают.

Таблица 10. Результаты определения ЭПГ и золота (ppm) в некоторых известных метеоритах и в фазах метеорита Челябинск (навеска 1 г, $n = 2$)

Литература	Ni	Co	Au	Pt	Pd	Ir	
	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	
<i>Chinge, 1912</i>							
(Lewis, 1971)	16.7	0.55	Н.д*	Н.д	Н.д	Н.д	
(Schaudy et al., 1972)	16.4	–	Н.д	Н.д	Н.д	3.6	
(Scott, 1978)	16.2	0.54	0.51	Н.д	Н.д	Н.д	
(Rasmussen et al., 1984)	16.5	0.58	0.51	Н.д	Н.д	3.9	
(Petaev, Yacobsen, 2004)	16.2	–	0.52 ± 0.05	9.56 ± 0.32	7.89 ± 0.34	4.13 ± 0.22	
Наши данные	16.2	0.55	0.48 ± 0.06	9.52 ± 0.45	7.9 ± 0.5	3 ± 0.5	
<i>New Westville, 1941</i>							
(Schaudy et al., 1972)	9.36	–	–	–	–	0.55	
Наши данные	8.72	0.39	2.9 ± 0.4	4.42 ± 0.35	5.2 ± 0.3	0.29 ± 0.07	
<i>Сихотэ-Алинь, 1947</i>							
(Herpers et al., 1969)	–	0.51	Н.д	Н.д	Н.д	0.022	
(Wasson, 1969)	5.87	–	Н.д	Н.д	Н.д	0.029	
(Явнель, 1975)	5.94	0.38	Н.д	Н.д	Н.д	Н.д	
(D’Orazio, Folco, 2003)	5.81	0.5	0.893	5.1	2.23	0.023	
(Petaev, Yacobsen, 2004)	5.87	–	0.958 ± 0.056	5.42 ± 0.34	2.84 ± 0.50	<0.05	
Наши данные	5.95	0.49	0.95 ± 0.05	5.61 ± 0.56	1.9 ± 0.2	Н.д	
<i>Челябинск, 2013</i>							
Наши дан- ные, (Galimov et al., 2013)	Светлая фаза	1.11	0.05	0.093 ± 0.020	0.61 ± 0.04	0.54 ± 0.05	0.25 ± 0.04
	Темная фаза	1.15	0.05	0.12 ± 0.03	0.74 ± 0.05	0.57 ± 0.04	0.26 ± 0.03
	Металлическая часть	18.3	1.5	2.62 ± 0.12	14.3 ± 0.14	10.8 ± 0.10	5.22 ± 0.52

* – Н.д. – нет данных.

Правильность выбранных условий определения осмия в породах подтверждена методом “введено-найдено” с использованием СОС МУ-1, а также СОС концентрата никелевого КН-1, полученного из сульфидных руд. Предел обнаружения осмия в растворе составил 0.005 мкг/мл, интервал определяемых содержаний 0.025–1 мкг/мл, $S_r = 0.08–0.12$. Среднее содержание осмия в веществе Челябинского метеорита – 0.030 мкг/г.

Результаты определения компонентов метеоритного вещества различных типов представлены в табл. 10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны и апробированы аналитические методы и подходы, включающие различные способы пробоподготовки, концентрирования и инструментального определения следовых количеств благородных металлов и расширяющие возможности получения фундаментальных данных о вещественном составе природных и техногенных платинометаллических объектов, геохимическом по-

ведении ЭПГ и золота в природных средах и характере переноса и накопления платиноидов в различных обстановках.

На примере анализа пород океанического дна (абиссальных перидотитов и железомарганцевых образований), а также соответствующих стандартных образцов состава, метрологически охарактеризованы предложенные методики и проиллюстрированы возможности применения для определения ультраследов (ppb) ЭПГ в геохимических объектах. В частности, установлено, что сидерофильные элементы, в том числе ЭПГ и золото, могут служить индикаторами характера гидротермальных преобразований при изменении состава океанической коры под действием морских флюидов. Экспериментально исследована подвижность палладия, платины и золота в средах, близких по составу к дериватам морской воды, и предложен механизм переноса палладия и золота в гидротермальном процессе. Изучен вещественный состав уникальных по запасам и геологическому строению платино-медно-никелевых Норильских месторождений на севере Си-

бирской платформы, подтвердивший особые условия формирования малосульфидных руд этого региона. Охарактеризован платинометалльный состав вещества Челябинского метеорита.

Авторы благодарят д. г.-м. н. С.А. Силантьева и к. х. н. О.Н. Гребневу-Балюк за полезные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Асавин А.М., Кубракова И.В., Мельников М.Е., Тютюнник О.А., Чесалова Е.И. (2010) Геохимическая зональность железомарганцевых корок гайота Ита-Майтай. *Геохимия* (5), 451-474.
- Asavin A.M., Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Chesalova E.I., Mel'nikov M.E. (2010) Geochemical zoning in ferromanganese crusts of Ita-MaiTai guyot. *Geochem. Int.* **48** (5), 423-445.
- Бережная Е.Д., Дубинин А.В. (2017) Элементы платиновой группы и золото в стандартном образце железомарганцевой конкреции NOD-A-1. *Геохимия* (2), 186-193.
- Berezhnaya E.D., Dubinin A.V. (2017) Determination of the platinum-group elements and gold in ferromanganese nodule reference material NOD-A-1. *Geochem. Int.* **55**(2), 218-224.
- Бухбиндер Г.Л., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Торгов В.Г. (2009) Определение платиновых металлов и золота в групповом экстракте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой после автоклавного разложения геологических проб. *Журнал аналитической химии* **64**(6), 611-619.
- Кацков Д.А. (2018) Введение в многоэлементный атомно-абсорбционный анализ. *Аналитика и контроль* **22**(4), 350-442.
- Киселева М.С., Тютюнник О.А., Никулин А.В., Кубракова И.В. (2014) Микроволновая подготовка природных объектов с использованием новых технических решений. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* **80**(6), 7-11.
- Козьменко О.А., Палесский С.В., Николаева И.В., Томас В.Г., Аношин Г.Н. (2011) Усовершенствование методики химической подготовки геологических образцов в трубках Карюса для определения элементов платиновой группы и рения. *Аналитика и контроль* **15**(4), 378-385.
- Короткина О.А., Когарко Л.Н., Базилевская Е.С., Кубракова И.В. (2010) Геохимические особенности железомарганцевых отложений Атлантического океана (впадина Страхова, гора Елена, полигон Зеленого мыса). *Геохимия* (12), 67-79.
- Korotkina O.A., Kogarko L.N., Bazilevskaya E.S., Kubrakova I.V. (2010) Geochemistry of Fe-Mn Deposits of the Atlantic Ocean (Strakhov Basin, Elena Seamount, and Cape Verde Quadrangle). *Geochem. Int.* **48**(12), 1166-1176.
- Кубракова И.В., Никулин А.В., Кошечеева И.Я., Тютюнник О.А. (2012) Платиновые металлы в окружающей среде: содержание, определение, поведение в природных системах. *Химия в интересах устойчивого развития* (6), 645-656.
- Кубракова И.В., Торопченнова Е.С. (2013) Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях. *Журн. аналитической химии* **68**(6), 524-534.
- Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Кошечеева И.Я., Садагов А.Ю., Набиуллина С.Н. (2017) Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах. *Геохимия* (1), 68-85.
- Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Koshcheeva I.Y., Nabiullina S.N., Sadagov A.Y. (2017) Migration behavior of platinum group elements in natural and technogene systems *Geochem. Int.* **55**(1), 108-124.
- Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольникова Ю.В. (2016) Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8. *Аналитика и контроль* **20**(3), 190-201.
- Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. (2007) Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов. *Журнал аналитической химии* **62**(7), 679-695.
- Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В., Никулин А.В., Аргюшин О.И., Одинец И.Л. (2010) Новые твердофазные экстрагенты для концентрирования благородных металлов. *Журнал аналитической химии* **65**(1), 15-20.
- Моходоева О.Б., Никулин А.В., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. (2012) Новый комбинированный метод ЭТААС определения следовых количеств платины, палладия и золота в природных объектах. *Журнал аналитической химии* **67**(6), 589-595.
- Мясоедова Г.В., Антокольская И.И. (1991) Комплексообразующие сорбенты ПОЛИОРГС для концентрирования благородных металлов. *Журнал аналитической химии* **46**(6), 1068-1075.
- Николаева И.В., Палесский С.В., Кузьменко О.А., Аношин Г.Н. (2016) Определение редких и рассеянных элементов в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Химический анализ в геологии и геохимии* (под ред. Аношина Г.Н.). Новосибирск: Академическое издательство ГЕО, С. 276-297.
- Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. (2009) Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием. *Журнал аналитической химии* **64**(3), 287-291.
- Силантьев С.А., Кубракова И.В., Тютюнник О.А. (2016) Характер распределения сидерофильных и халькофильных элементов в серпентинитах океанической литосферы как отражение магматической и внутрикоревой эволюции мантийного субстрата. *Геохимия* (12), 1059-1075.
- Silantyev S.A., Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A. (2016) Distribution of siderophile and chalcophile elements in serpentinites of the oceanic lithosphere as an insight into the magmatic and crustal evolution of mantle peridotites. *Geochem. Int.* **54** (12), 1019-1034.
- Силантьев С.А., Кубракова И.В., Портнягин М.В., Тютюнник О.А., Жилкина А.В., Грязнова А.С., Хернле К., Вернер Р. (2018) Ультрамафит-мафитовая ассоциация плутонических пород и роговообманковые

- сланцы хребтов Ширшова (Берингово море) и Стелмейт (Северо-Западная акватория Тихого океана): геодинамическая интерпретация геохимических данных. *Петрология* **26**(5), 511-534.
- Тютюнник О.А., Кошечева И.Я., Орлова В.А., Шумская Т.В., Горбачева С.А. (2004) Определение следовых количеств осмия в природных объектах. *Журнал аналитической химии* **59** (9), 985-986.
- Явнель А.А. (1975) О химическом составе Сихотэ-Алинского метеорита. *Академия наук СССР. Метеоритика* (34), 21-26.
- Agatemor C., Beauchemin D. (2011) Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Anal. Chim. Acta.* **706**(1), 66-83.
- Balcerzak M. (2011) Methods for the determination of platinum group elements in environmental and biological materials: a review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **41**, 214-235.
- Bencs L., Ravindra K., Van Grieken R. (2003) Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spectrochim. Acta. Part B.* **58**, 1723-1755.
- Boch K., Schuster M., Risse G., Schwarzer M. (2002) Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust. *Anal. Chim. Acta* **459**(2), 257-265.
- Bosch O.C., Rojas S., Cano Pavon J.M., Garsia de Torres A. (2003) Automated on-line separation-preconcentration system for platinum determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* **494**(1-2), 97-103.
- Brauns C.M. (2001) A rapid, low-blank technique for the extraction of osmium from geological samples. *Chem. Geol.* **176**, 379-384.
- Chu Z., Yan Y., Chen Z., Guo J., Yang Y., Li C., Zhang Y. (2015) A Comprehensive Method for Precise Determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd Concentrations and Os Isotopic Compositions in Geological Samples June 2014. *Geo-stand. Geoanalytical Res.* **39**(2), 151-169.
- D'Orazio M., Folco L. (2003) Chemical analysis of iron meteorites by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geo-stand. Geoanalytical Res.* **27**(3), 215-225.
- Dubenskiy A.S., Seregina I.F., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A., Davankov V.A., Bolshov M.A. (2016) Investigation of the new sorption preconcentration systems for determination of noble metals in rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta.* **153**, 240-246.
- Dubiella-Jackowska A., Kudłak B., Polkowska Ż., Namieśnik J. (2009) Environmental Fate of Traffic-Derived Platinum Group Metals. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **39**, 251-271.
- Ely C.J., Neal C. R., O'Neill Jr. J.A., Jain J.C. (1999) Quantifying of platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (UNS-ICP-MS). *Chem. Geology.* **157**, 219-234.
- Galimov E.M., Kolotov V.P., Nazarov M.A., Kostitsyn Yu.A., Kubrakova I.V., Kononkova N.N., Roshchina I.A., Alexeev V.A., Kashkarov L.L., Badyukov D.D., Sevast'yanov V.S. (2013) Analytical Results for the Material of the Chelyabinsk Meteorite. *Geochem. Int.* **51**(7), 522-539.
- Gonzalez Garcia M.M., Sanchez Rojas F., Bosch Ojeda C., Garcia de Torres A., Cano Pavon J.M. (2003) On-line ion-exchange preconcentration and determination of traces of platinum by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **V. 375**(8), 1229-1233.
- Hann S., Koellensperger G., Kanitsar K., Stingeder G. (2001) ICP-SFMS determination using IDMS in combination with on-line and off-line matrix separation. *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (9), 1057-1063.
- Herpers U., Herr W., Wölfle R. (1969) *Evaluation of ^{53}Mn by (n, γ) activation, ^{26}Al and special trace elements in meteorites by γ -coincidence techniques.* *Meteorit Res.* **P. 337-396**.
- Jarvis I., Totland M.M., Jarvis K.E. (1997) Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography. *Chem. Geol.* **143**, 27-42.
- ^aKrivolutskaya N., Tolstykh N., Kedrovskaya T., Naumov K., Kubrakova I., Tyutyunnik O., Gongalsky B., Kovalchuk E., Magazina L., Bychkova Ya. (2018) World-class PGE-Cu-Ni Talnakh Deposit: new data on the structure and unique mineralization of the southern branch. *Minerals* **8**(4), 124.
- ^bKrivolutskaya N.A., Gongalsky B.I., Shlychkova T.V., Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Chikatueva V.Yu., Kononkova N.N., Bychkova Ya.V., Kovalchuk E.V., Yakushev A.I. (2018) Geology of the Western Flanks of the Oktyabr'skoe Deposit, Norilsk District, Russia: Evidence of Close Magmatic System. *Miner. Depos.* **14 August**, 1-20.
- Kubrakova I.V. (1997) Microwave-assisted sample preparation and ETAAS. *Spectrochim. Acta.* **52B**(8-9), 1469-1481.
- Lesniewska B.A., Godlewska-Zyskiewicz B., Bocca B., Caimi S., Hulanicki A. (2004) Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Bialystok area (Poland): A pilot study. *Sci. Total Environ.* **321**, 93-104.
- Lewis J.S. (1971) Satellites of the outer planets: their physical and chemical nature. *Icarus* **15**(2), 174-185.
- Meisel T., Moser J. (2004) Platinum-group element and rhenium concentrations in low abundance reference materials. *Geo-stand. Geoanalytical Res.* **28**, 233-250.
- Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V. (2007) Recent advances in the noble metal determination using the sorption preconcentration. *Analytical Sciences* **23**(9), 1031-1039.
- ICP mass spectrometry handbook/Ed. Nelms S.M., CRC Press. 2005. 485p.
- Niemelä M., Huttunen S.V., Gornostayev S.S., Perämäki P. (2009) Determination of Pt from coke samples by ICP-MS after microwave assisted digestion and microwave assisted cloud point extraction. *Microchim. Acta.* **166**, 255-260.
- Pearson D.G., Woodland S.J. (2000) Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS. *Chem. Geol.* **165**, 87-107.
- Perry B.J., Barefoot R.R., Van Loon J.C. (1995) Inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of platinum group elements and gold. *Trends Anal. Chem.* **14**(8), 388-397.
- Petaev M.I., Jacobsen S.B. (2004) Differentiation of metal-rich meteoritic parent bodies: I. Measurements of PGEs, Re, Mo, W, and Au in meteoritic Fe-Ni metal. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**(10), 1685-1697.
- Petrova P., Velichkov S., Velitchkova N., Havezov I., Daskalova N. (2010) Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

- in the determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition. *Spectrochim. Acta B* **65**, 130-136
- Pretorius W., Chipley D., Kyser K., Heimstaedt H. (2003) Direct determination of trace levels of Os, Ir, Ru, Pt and Re in kimberlite and other geological materials using HR-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **18**(4), 302-309.
- Qi L., Gao J., Huang X., Hu J., Zhou M.-fu, Zhong H. (2011) An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 1900-1904.
- Qi L., Zhou M. (2008) Determination of Platinum-Group Elements in OPY-1: Comparison of Results using Different Digestion Techniques. *Geostand. Geoanalytical Res.* **32**(3), 377-387.
- Qi L., Zhou M., Wang C.Y. (2004) Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **19**(10) 1335-1339.
- Rao C.R.M., Reddi G.S. (2000) Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trends Anal. Chem.* **19**(9), 565-585.
- Rasmussen K.L., Malvin D.J., Vagn F., Buchwald V.F., Wasson J.T. (1984) Compositional trends and cooling rates of group IVB iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 805-813.
- Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R. (2004) Platinum group elements in the environment and their health risk. *Sci. Total Environ.* **318**, 1-43.
- Schaudy R., Wasson J.T., Buchwald V.F. (1972) The chemical classification of iron meteorites. VI. A Reinvestigation of irons with Ge concentrations lower than 1 ppm. *Icarus* **17**, 174-192.
- Scott E.R.D. (1978) Primary fractionation of elements among iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**, 1447-1458.
- Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Sanchez A., Canals A. (2008) Platinum group elements in the environment and their health risk. *Talanta* **77**(2), 889-896.
- Spivakov B.Ya., Malofeeva G.I., Petrukhin O.M. (2006) Solid-phase extraction on alkyl-bonded silica gels in inorganic analysis. *Anal. Sci.* **22**, 503-519.
- Wasson J.T. (1969) The chemical classification of iron meteorites-III. Hexahedrites and other irons with germanium concentrations between 80 and 200 ppm. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **33**, 859-876.
- Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., (2007) Burnham M. GeoPT20 – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 20 (ultramafic rock, OPY-1) GeoPT20 report.
<http://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2017/10/GeoPT20Report.pdf>
- Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Watson J.S., Kriete C. (2008) GeoPT23 – An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 23 (Separation Lake pegmatite, OU-9) and 23A (Manganese nodule, FeMn-1).
<http://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2017/10/GeoPT23FullReport.pdf>