

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИМ КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ В ТРУБКЕ КАРИУСА, ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ СЕКТОРНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИОНИЗАЦИЕЙ В ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ (ID-SF-HR/ICP-MS)

Ю.Л. Ронкин, И.С. Пухтель, О.П. Лепихина, Г.А. Лепихина

Формулировка проблемы. Изучение закономерностей распределения элементов платиновой группы (ЭПГ) Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os в геологических объектах позволяет получить информацию о разнообразных аспектах эволюции нашей планеты: ее ранней аккреции, формировании коры, дифференциации мантии, эволюции системы кора-мантия и т. д. [Rehkemper et al., 1997; Brandon et al., 1998; 1999; Puchtel and Humayun, 2000; Righter et al., 2000]. Кроме того, ЭПГ весьма информативны и в космохимии – на этапе создания феноменологических моделей эволюции внеземного вещества, метеоритов, комет и т. д. В последние годы интерес к этой группе элементов в мировой науке резко возрос, что находит отражение в соответствующем увеличении числа публикаций, однако в России темпы развития этого процесса явно уступают зарубежным. Существующая ситуация, вероятно, связана с очевидными аналитическими проблемами при определении содержаний ЭПГ в исходном материале, поскольку в отличие от рудного вещества и метеоритов, где содержания суммы ЭПГ могут достигать значительных величин (до $n \cdot \text{ppm}$ и более), в породах наблюдаются крайне низкие концентрации (ppb и менее) и, кроме того, ЭПГ относятся к числу наиболее трудно экстрагируемых элементов. Иными словами, определение их следовых содержаний в геологических объектах, в том числе при оценке месторождений, является весьма сложной аналитической задачей, трудно решаемой до сих пор. Достаточно сказать, что количество международных стандартных образцов пород и руд, в которых аттестовано содержание ЭПГ, исчисляется единицами. В частности, в международном аттестационном анализе (GeoPT) ультрамафитовой породы, проведенном Открытым университетом (Department of Earth Sciences, The Open University, United Kingdom) в 2006 г., из 74 участников цифры по золоту и платине представили 6 и 4 лаборатории, соответственно, при этом

данные разных лабораторий расходились на 1-3 порядка (!). Основной причиной этому являются низкие содержания ЭПГ, разнообразие форм их нахождения в природных объектах, сложный матричный состав платиносодержащих руд и пород, и как следствие – соответствующие проблемы с аналитикой, с которыми авторы так же столкнулись при выполнении договорной темы по определению ЭПГ в уральских хромитах и ультрамафитах. В настоящей работе рассматриваются (впервые реализованные в России) аналитические приемы определения ЭПГ с помощью масс-спектрометрического метода изотопного разбавления.

Экстракция ЭПГ из матрицы и выбор метода разложения. Одним из широко распространенных способов разложения является сплавление исходного вещества с коллектором, растворяющим ЭПГ свинцовым (Pb-fire assay) или сульфид – никелевым (NiS-fire assay), с дальнейшим переводением платиновых металлов в раствор [Reddi & Rao, 1999] при помощи соответствующих реагентов. Кислотное разложение, как альтернатива пробирному анализу, также активно используется при экстракции ЭПГ из геологического материала, однако, этот метод более критичен к типу исходной матрицы, предполагая, особенно на начальных стадиях своего развития, менее жесткие условия разложения в сравнении со сплавлением. В литературе [Reddi & Rao, 1999] можно найти описание разложения в открытых сосудах, автоклавах, микроволновых печах, а также сплавлением с различными коллекторами.

Фокусируясь на методах разложения, можно отметить тот факт, что каждый из них, помимо очевидных преимуществ имеет и определенные ограничения. Так, сплавление с активными коллекторами обеспечивает разложение практически всех компонентов горных пород и характеризуется достаточно высокой производительностью. В то же время условия сплавления (десятикратное по отношению к

массе образца количество флюса, почти непреодолимые трудности по обеспечению чистоты и предотвращению перекрестного загрязнения образцов во время сплавления и последующего растворения сплава) гарантируют высокий уровень загрязнения пробы ксеногенным веществом, что может оказаться решающим фактором в возможности точного определения их концентраций. Кроме того, масса анализируемого образца многократно увеличивается за счет флюса, что приводит к нежелательному увеличению матричного эффекта во время собственно масс-спектрометрического анализа.

Кислотное разложение силикатного материала (как автоклавное, так и микроволновое) также имеет некоторые недостатки, среди которых главным может считаться неполное вскрытие ряда минералов, устойчивых к действию кислот (главным образом, различных оксидов: шпинелидов, корунда и др.). Однако, для достаточно большого числа геологических образцов метод кислотного разложения весьма эффективен, позволяя сравнительно просто обеспечить низкий уровень загрязнения проб микроэлементами из реактивов, поскольку кислоты и реагенты легко подвергаются глубокой очистке в лабораторных условиях при наличии соответствующего оборудования. Очень важным преимуществом кислотного способа разложения является также отсутствие дополнительных матричных эффектов при масс-спектрометрическом анализе и более низкий (на порядок и более) предел обнаружения большинства микроэлементов. Более того, после опубликования работы [Shirey, Walker, 1995], в которой авторы предлагают осуществлять кислотное разложение в трубках Кариуса, позволяющих использовать более жесткие температурные режимы в сравнении с автоклавным и микроволновым¹, поскольку температурный предел сосудов из политетрафторэтилена ограничен 200 °С. Эта работа на наш взгляд является ключевой, и, по сути, ознаменовывает начало нового этапа в успешном применении кислотного разложения даже таких трудно разлагаемых ранее материалов как шпинелиды, корунд и т. д. Предложенная авторами работы [Shirey, Walker, 1995] стратегия разложения геологических образцов в трубке Кариуса оказа-

лась весьма результативной для широкого диапазона материалов, и в том числе для хромитов, полное разложение которых всегда являлось наитруднейшей проблемой, поскольку находящиеся в рудах оксиды хрома и магния являются весьма тугоплавкими материалами. Причем в случае хромитов, минералы платиновых металлов в этих рудах практически всегда локализованы непосредственно в кристаллах хромшпинелида или находятся в них в рассеянном состоянии [Рудашевский и др., 1992; Малич, Рудашевский, 1992], что также накладывает определенные ограничения на представительность анализируемых образцов. И хотя до появления методики разложения в трубках Кариуса авторы многих работ сообщали об успешном разложении хромитов, к примеру, путем сплавления с коллектором NiS, можно предполагать, что эти сведения были в определенной степени натяжкой.

Для проверки этого положения нами был произведен параллельный анализ коматиита (содержащего кристаллы хромита) как с помощью сплавления с NiS, так и при помощи техники разложения в трубке Кариуса (оба ID-SF-HR/ICP-MS) (табл. 1). Приведенные результаты демонстрируют систематическое занижение концентраций ЭПГ (в относительных процентах: Os-67 %, Ir-48 %, Ru-77 %, Pt-4 %, Pd-24 %), полученных сплавлением с NiS. Для выяснения причин, с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM был изучен кристалл хромита, извлеченный из коматиита после сплавления его с NiS (рис. 1). Как оказалось, полного разложения не произошло, более того, приведенная картинка явственно демонстрирует губкообразную внутреннюю структуру кристалла, тогда как внешний облик кристалла остался практически неизменным. Иными словами, в результате NiS-сплавления хромит хотя и был модифицирован (вероятно, в результате потери Fe), однако полного разложения не произошло (губкообразный остов представлен Cr и Al).

Другим, очень важным преимуществом (особенно при анализе следовых количеств ЭПГ) использования техники разложения в трубке Кариуса является низкий холостой, практически недостижимый для методов, использующих сплавление. Третьим аргументом

¹Здесь следует отметить относительно недавнее появление на рынке лабораторной техники микроволновой печи высокого давления НРА [<http://www.anton-paar.com>], также успешно позволяющей осуществлять разложение геологического материала для анализа ЭПГ [Meisel et al., 2004].

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Таблица 1

Результаты параллельных определений концентраций ЭПГ в коматиитах с помощью СТ ID-SF-HR/ICP-MS и NiS ID-SF-HR/ICP-MS. Все концентрации в ppb

Образец	Os		Ir		Ru		Pt		Pd	
	СТ	NiS	СТ	NiS	СТ	NiS	СТ	NiS	СТ	NiS
Скважина ALX-49-98										
ALX02	1,85	1,19	1,83	1,39	5,72	3,57	11,5	8,43	12,2	10,7
ALX04	1,51	1,30	1,46	1,38	5,07	3,19	10,9	6,39	10,9	8,55
ALX05	1,75	1,12	1,61	1,32	5,65	3,37	10,4	7,55	11,7	9,24
ALX07	1,43	1,06	1,49	1,21	5,13	3,22	11,6	6,41	11,1	8,35
ALX12	1,28	0,91	1,28	1,19	5,10	3,13	11,7	8,43	11,6	10,1
ALX15	1,03	0,61	5,10	0,85	5,73	3,09	10,8	6,99	11,1	9,33
ALX16	1,25	0,61	1,32	0,86	5,02	3,00	7,84	5,03	7,47	5,66
ALX17	1,00	0,53	1,00	0,71	5,30	3,21	6,46	4,43	6,11	4,75
ALX18	1,38	0,82	1,03	1,00	5,12	3,09	5,89	4,76	6,00	5,40
ALX19	4,20	2,10	3,31	1,93	5,47	2,80	7,31	5,19	7,09	5,56
ALX20	3,59	2,27	2,95	2,33	5,68	3,70	7,68	6,46	7,89	6,94
Скважина S-97-07, PH-I										
PH13	1,76	1,00	1,63	1,18	5,21	3,08	11,5	8,04	12,0	10,2
PH14	1,22	0,67	1,36	0,88	4,95	2,88	12,0	7,53	12,1	9,00
PH15	0,90	0,53	0,97	0,79	5,22	3,44	7,71	5,36	7,77	7,18
PH16	1,04	0,57	1,25	0,83	5,39	2,73	11,6	7,21	12,3	9,22
PH17	1,07	0,61	1,13	0,81	5,49	3,14	9,09	5,77	9,05	7,47
PH18	2,75	1,56	2,36	1,90	5,25	3,19	8,48	5,88	8,88	7,37
PH19	3,54	1,78	2,96	1,95	5,46	2,75	7,79	4,18	8,15	5,72
PH20	3,38	2,02	2,74	2,15	5,27	2,94	8,31	4,92	8,67	6,75
PH21	2,62	1,79	2,26	1,79	5,38	2,56	9,06	4,28	9,26	6,21
PH22	2,55	1,21	2,29	1,23	5,14	2,49	9,29	4,40	9,24	6,47
Скважина S-97-07, PH-II										
PH25	2,58	1,80	2,37	2,02	5,37	2,89	10,9	5,39	10,5	8,70
PH26	1,98	1,18	1,76	1,37	4,73	2,47	10,8	6,04	10,4	8,48
PH27	1,72	1,08	1,59	1,38	4,99	2,89	10,9	5,95	10,8	10,4
PH29	4,29	2,26	3,61	2,57	5,64	2,74	9,67	5,31	9,67	8,40
PH30	5,89	4,41	4,61	4,65	5,64	3,02	7,98	4,70	7,93	6,84
PH31	7,61	4,65	6,00	4,81	5,69	3,25	8,26	4,33	7,93	6,48
PH32	5,54	3,94	4,31	4,15	5,37	3,05	8,59	4,38	8,36	6,89

в пользу техники разложения в трубке Кариуса служит относительная простота реализации данного способа.

Таким образом, выбор кислотного разложения исходного материала в трубках Кариуса [Shirey, Walker, 1995] является на наш взгляд наиболее рациональным и обоснованным в настоящее время.

Виды инструментального анализа ЭПГ после разложения матрицы. Выбор вида микроанализатора. К настоящему времени для анализа ЭПГ в соответствующей литературе упоминаются следующие инструментальные методы [Reddi, Rao, 1999]: пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (FAAS),

атомно-эмиссионная спектрометрия с ионизацией в индукционно-связанной плазме (ICP-AES), масс-спектрометрия с ионизацией в индукционно-связанной плазме (ICP-MS) и нейтронно-активационный анализ (NAA). В данный момент времени наибольшей популярностью пользуется динамично развивающаяся масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS), представляющая собой один из наиболее совершенных методов атомной спектроскопии, благодаря высокой чувствительности, точности и возможности выполнения многоэлементного анализа в ходе одного эксперимента. Однако, возможности этого метода применительно к анализу ЭПГ в гео-

ID-SF-HR/ICP-MS результаты определения концентраций ЭПГ [ppb] в стандартных образцах KAL-1 (коматит) и GP-13 (перидотит)

Образец	Os	Ir	Ru	Pt	Pd
KAL-1 (1)	1,77	1,68	4,75	12,3	19,2
KAL-1 (2)	1,65	1,60	4,72	12,3	19,4
KAL-1 (3)	1,68	1,61	4,78	13,2	20,3
KAL-1 (4)	1,67	1,61	4,79	12,8	20,9
KAL-1 (5)	1,82	1,74	4,85	13,5	19,7
Среднее	1,72	1,65	4,78	12,8	19,9
$\pm 2\sigma$ средн.	0,04 (1 %)	0,6 (3 %)	0,04 (1 %)	0,5 (4 %)	0,6 (3 %)
KAL-1*	н.д.	1,71	5,1	13,9	20
$\pm 2\sigma$ средн.		0,5 (2 %)	0,42 (8 %)	0,7 (5 %)	0,5 (2 %)
GP-13 (1)	3,55	3,11	6,66	7,30	6,16
GP-13 (2)	3,45	3,23	6,66	6,25	5,51
GP-13 (3)	3,71	3,34	7,38	7,28	5,43
GP-13 (4)	3,72	3,47	6,98	6,46	5,31
GP-13 (5)	3,68	3,45	6,73	6,72	5,27
Average	3,62	3,32	6,88	6,80	5,54
$\pm 2\sigma$ средн.	0,10(3 %)	0,13 (4 %)	0,27 (4 %)	0,42 (6 %)	0,42 (6 %)
GP-13**	3,87	3,56	6,97	7	5,64
$\pm 2\sigma$ средн.	0,24 (6 %)	0,46 (13 %)	0,33 (5 %)	0,74(11 %)	0,50 (9 %)
GP-13**	4,06	3,40	6,05	6,38	5,80
$\pm 2\sigma$ средн.	0,07 (2 %)	0,18 (5 %)	0,95 (16 %)	1,1 (17 %)	0,36 (6 %)
GP-13***	н.д.	3,38	6,92	6,43	5,42
$\pm 2\sigma$ средн.		0,19(6 %)	1,0(15 %)	0,47 (7 %)	0,44 (8 %)

Примечания: Аликвоты стандарта GP-13 (1) и (2) разлагались при 240 °С 24 и 72 часа, (3), (4) и (5) при 270 °С 24, 48, и 96 часов соответственно, после предварительного прогрева 240 °С – 24 часа. Все аликвоты KAL-1 были разложены при 240 °С от 48 до 72 часов, за исключением (5), которая выдерживалась при 270 °С 24 часа, при разогреве 240 °С в течении 48 часов. н.д. – нет данных.

* Rehkmper et al., 1999, СТ ID-ICP-MS.

**Pearson et al., 2004, НРА ID-ICP-MS.

***Pearson et al., 2004, СТ ID-ICP-MS.

логическом материале без специальной пробоподготовки все еще имеют известные ограничения. Дело в том, что наиболее уязвимым моментом при анализе вещества методом ICP-MS является наличие большого количества спектроскопических интерференций, возникающих вследствие специфического способа ионизации исходного вещества. Очевидно, что наиболее рациональное решение возникающей проблемы дифференцирования изобарных наложений может быть реализовано путем применения высокоразрешающего масс-спектрометра с тандемной фокусировкой и, в частности, FS-HR/ICP-MS Element2, позволяющего минимизировать соответствующие изобарные интерференции при анализе масс-спектра ЭПГ.

Изотопное разбавление и параметры трассера. Метод изотопного разбавления

(МИР), являющийся в настоящее время наиболее точным инструментом определения концентраций и изотопных распространенностей некоторых элементов в геологических объектах, прочно обосновался в области изотопной геологии вот уже более 40 лет. Изначально он был адаптирован преимущественно к твердофазному масс-спектрометрическому анализу и далее, в результате эволюции был трансформирован в так называемый метод двойного изотопного разбавления (ДИР). МИР основан на использовании индикатора (spike, трассера, индикатора, метки) – элемента, приготовленного искусственно таким образом, что бы его изотопный состав имел отличие от природного (применяются как *стабильные*, так и *радиоактивные метки*). При выборе параметров необходимого смешанного трассера для анализа

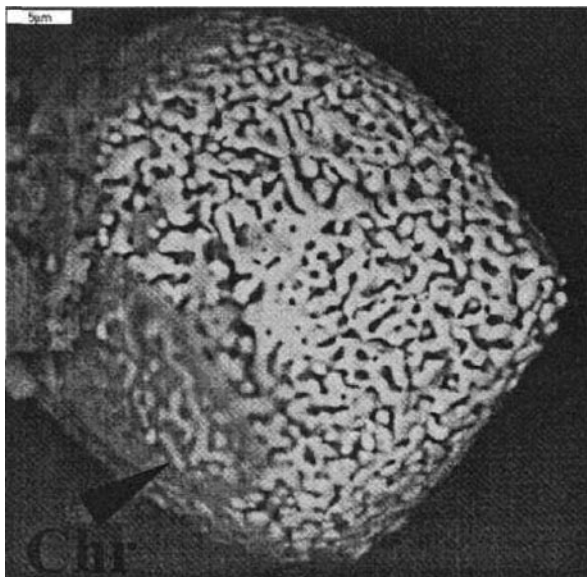


Рис. 1. Изображение зерна хромита, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Хромит выделен из коматиита после сплавления последнего с NiS (NiS-fire assay). Рисунок демонстрирует губкообразную внутреннюю структуру кристалла, тогда как внешний облик остался неизменным. Иными словами, в результате NiS сплавления хромит был модифицирован (потеря Fe), однако полного разложения не произошло (губкообразный остов представлен Cr и Al). В верхнем левом углу указана шкала в 5 микрометров).

ЭПГ масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления (ID-SF-HR/ICP-MS) мы исходили из нескольких принципиальных соображений. Во-первых, смешанный трассер должен был содержать максимально обогащенные изотопы ЭПГ относительно природного изотопного состава (разумеется, это положение лимитируется наличием солей на рынке, обладающих конкретным обогащением) с массовыми числами, позволяющим по возможности избежать главных интерференций и, во-вторых, концентрация ЭПГ в результирующем растворе должна была быть таковой, чтобы имелась возможность оптимального смешения количеств трассера с анализируемым веществом, что особенно важно для минимизации погрешностей МИР, поскольку диапазон вариации концентраций ЭПГ в природных образцах достигает значительных величин. В результате был приготовлен смешанный трассер ЭПГ: ^{99}Ru (1280,7 ppb), ^{105}Pd (1263,8 ppb), ^{191}Ir (1115,5 ppb), ^{194}Pt (2557,9

ppb), разбавленный дважды для получения более низких концентраций, позволяющих осуществлять оптимальное смешение образец/трассер во всем диапазоне природных распространенностей ЭПГ в геологических образцах. Не вдаваясь в подробности приготовления трассера, что является предметом самостоятельного изложения, отметим, что калибровка смешанного ПГЭ трассера была осуществлена также методом изотопного разбавления относительно так называемых «опорных» растворов, приготовление которых осуществлялось из чистых металлов платиновых элементов весовым способом.

Химические процедуры разделения ЭПГ для дальнейшего масс-спектрометрического анализа проводились с целью максимизации предела чувствительности анализа и одновременной минимизации влияния изобразных интерференций и матрицы. Упрощенная, в известной степени, схема химических процедур на этой стадии пробоподготовки изображена на рис. 2. Пробы горных пород (в виде тщательно перетертой пудры) весом до 2 г и строго определенного количества смешанного трассера (исходя из условий оптимального смешения и минимизации погрешностей изотопного разбавления) помещались в охлажденную льдом трубку Кариуса с добавлением от 5 до 10 мл инверсной царской водки ($15\text{N HNO}_3:12\text{N HCl}=2:1$). Далее трубка запаивалась, выстаивалась до достижения комнатной температуры, закладывалась в армирующие жакеты и подвергалась высокотемпературному нагреву $240\text{ }^\circ\text{C}$ продолжительностью от 24 до 72 часов. После очередного охлаждения трубка вскрывалась и растворы центрифугировались. Далее процедуры разделялись на две ветви, одна из которых давала возможность извлечения Os с помощью CCl_4 [Cohen & Waters, 1996], экстракции Nb и последующей пурификации через микродистилляцию [Birck, 1997]. Вторая ветвь предполагает использование от 30 до 50 % объема исходного разложенного раствора для дальнейшей колоночной хроматографии с целью получения соответствующих элюатов ЭПГ и их непосредственного инструментального анализа на SF-HR/ICP-MS Element2.

Все процедуры кислотного разложения стандартных и опытных образцов были выполнены в специальном стерильно-производственном помещении, предварительно очищенном, в пределах которого было реализовано избыточ-

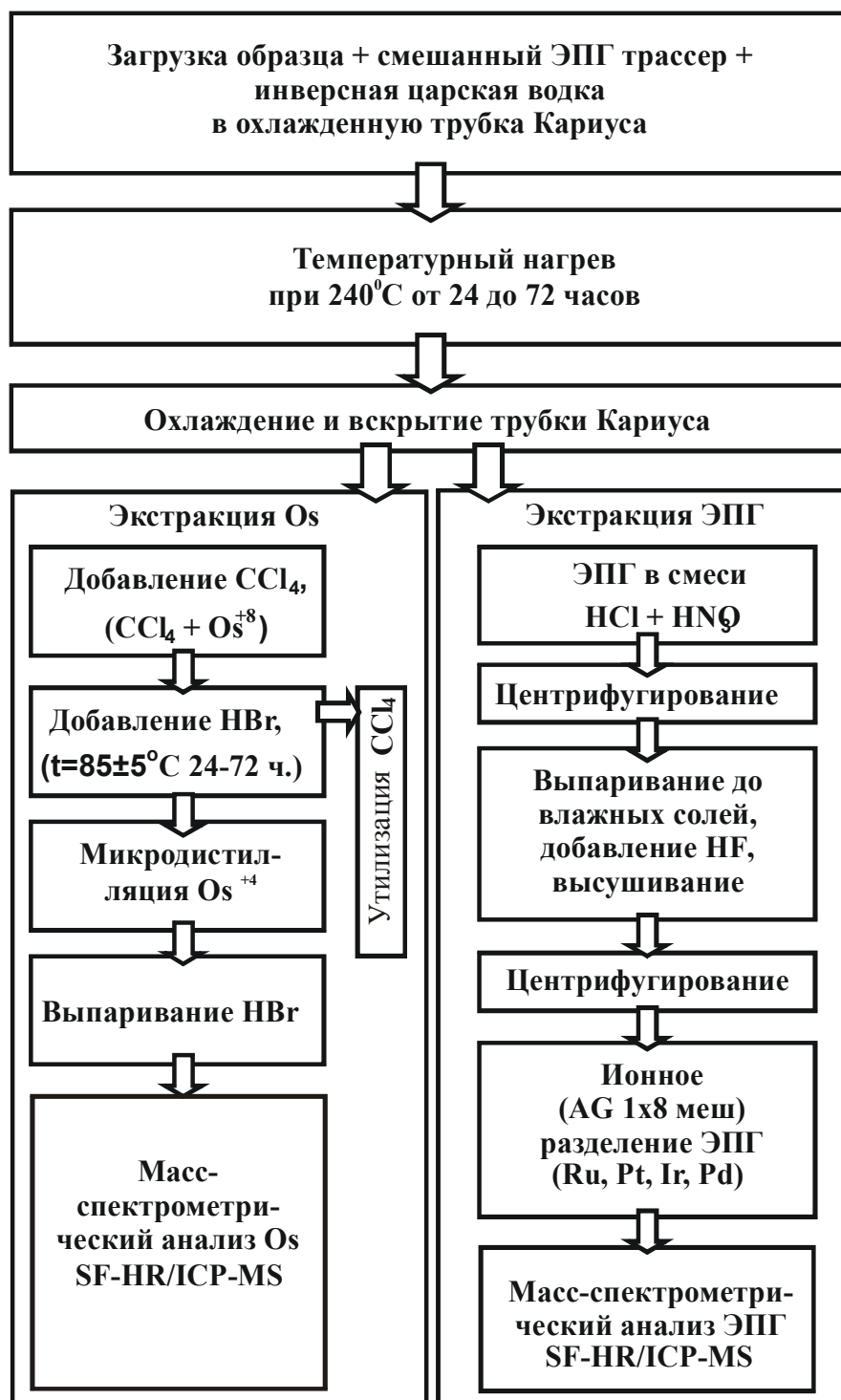


Рис. 2. Упрощенная схема химической пробоподготовки геологического материала для определения концентраций ЭПГ масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления.

ное давление (относительно внешней среды). Используемые в работе кислоты (HBr, HCl, HNO₃) и вода были очищены методом недокипания в специально изготовленных из кварца и политетфторэтилена аппаратах для этих целей. Уровень загрязнений (в настоящей работе: 5 pg для Os, 0,5 pg для Ir, 3 pg для Ru, 31

pg для Pt, 7 pg для Pd) оценивался для каждой партии используемых реактивов и контролировался периодически при исполнении анализа.

Результаты определения концентраций ЭПГ в стандартных образцах коматита (KAL-1) и перидотита (GP-13) приведены в табл. 2. Отсутствие систематических отклонений и

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

воспроизводимость полученных результатов оценивалась путем сравнения с опубликованными данными других лабораторий, использующим аналогичную методику анализа СТ ID-ICP-MS [Rehkämper et al., 1999; Вьргманн et al., 1987; Pearson et al., 2004], а также SPA-ID-ICP-MS-технику [Meisel et al., 1994].

Средние значения концентраций ЭПГ полученные в настоящей работе с помощью впервые реализованной в ИГГ УрО РАН СТ ID-SF-HR/ICP-MS-методики для коматиита KAL-1, варьируют в интервале 2-8 % ($\pm 2\sigma$). Несколько меньшим интервалом 3-6 % характеризуются измерения содержаний ЭПГ в стандарте перидотита GP-13.

Выводы

1. Определение концентраций ЭПГ в геологическом материале представляет собой весьма непростую методическую задачу, особенно для таких трудноразалагаемых веществ как шпинелиды, корунды и т. д.

2. Широко применяемые ранее методы определения содержаний ЭПГ, основанные на сплавлении анализируемого материала с коллекторами (Pb-fire assay, NiS-fire assay), в большинстве случаев не обеспечивают качественное разложение исходной матрицы и страдают наличием недопустимо большого процедурного бланка.

3. Наиболее оптимальным способом анализа содержаний ЭПГ является методы, предусматривающие кислотное разложение в трубке Кариуса, хроматографическое разделение и анализ с помощью секторных масс-спектрометров высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ID-SF-HR/ICP-MS).

4. Полученные для стандартных образцов коматиита (KAL-1) и перидотита (GP-13) с помощью реализованной в ИГГ УрО РАН ID-SF-HR/ICP-MS-методики значения концентраций ЭПГ характеризуются коэффициентом вариаций не превышающем 8 % ($\pm 2s$), что позволяет рекомендовать данную методику для успешного измерения содержаний ЭПГ широкой номенклатуры геологического вещества.

В заключении авторы выносят искреннюю благодарность академ. В.И. Коротееву, доктору геол.-мин. наук К.С. Иванову, канд. геол.-мин. наук Е.В. Аникиной и коллегам из Мерилендского университета (США) за всесторон-

нюю поддержку на всех этапах реализации данной работы. Авторы признательны рецензенту член. кор. РАН С.Л. Вотякову за конструктивные замечания, позволившие существенно улучшить исходную рукопись.

Список литературы

Малич К.Н., Рудашевский Н.С. О коренной минерализации платиноидов хромитов Гулинского массива // Докл. АН СССР. 1992. Т. 325. № 5. С. 1026-1029.

Рудашевский Н.С., Бураков Б.Е., Малич К.Н. и др. Акцессорная платиновая минерализация хромитов Кондерского щелочно-ультраосновного массива // Мин. журн. 1992. Т. 14. № 5. С. 12-22.

Brandon A.D., Norman M.D., Walker R.J. et al. ^{186}Os - ^{187}Os systematics of Hawaiian picrites // Earth Planet. Sci. Lett. 1999. V. 174. P. 25-42.

Brandon A.D., Walker R.J., Morgan J.W. et al. Coupled ^{186}Os and ^{187}Os evidence for core-mantle interaction // Science 280. 1998. P. 1570-1573.

Вьргманн G.E., Arndt N.T., Hofmann A.W. et al. Noble metal abundances in komatiite suites from Alexo, Ontario, and Gorgona Island, Colombia // Geochim. Cosmochim. Acta 51. 1987. P. 2159-2169.

Meisel T., Paliulionyte V., Moser J. et al. A new analytical procedure for PGE determinations in chromitites // J. Muhling et al. Eds: SEG 2004 – Predictive Mineral Discovery Under Cover, 27 Sept.-1 Oct. 2004 Perth, WA. Centre for Global Metallogeny, The Univ. of Western Australia Publication. V. 33. P. 247-250

Pearson D.G., Irvine G.J., Ionov D.A. et al. Re-Os isotope systematics and platinum group element fractionation during mantle melt extraction: a study of massif and xenolith peridotite suites // Chemical Geology. V. 208. 2004. P. 29-59.

Puchtel I.S., Humayun M. Platinum group elements in Kostomuksha komatiites and basalts: Implications for oceanic crust recycling and core-mantle interaction. Geochim. // Cosmochim. Acta. V. 64. 2000. P. 4227-4242.

Reddi G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials // The Analyst. 1999. V. 124. P. 1531-1540

Rehkämper M., Halliday A.N., Barfod D. et al. Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments // Science 278,

1997. P. 1595-1598.

Rehkömpfer M., Halliday A.N., Fitton J.G. et al. Ir, Ru, Pt and Pd in basalts and komatiites: New constraints for the geochemical behavior of the platinum group elements in the mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 63. 1999. P. 3915-3934.

Righter K., Walker R.J., Warren P.H.

Significance of highly siderophile elements and osmium isotopes in the lunar and terrestrial mantles // *Origin of the Earth and Moon*, (eds. K. Righter and R. M. Canup). 2000. P. 291-322.

Shirey S.B., Walker R.J. Carius tube digestion for lowblank rhenium-osmium analysis // *Anal. Chem.* V. 67. 1995. P. 2136-2141.