

МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ В УЛЬТРАМАФИТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ICP-MS МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ ELAN 6100 DRC И ELAN 9000 И РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

И. С. Чашухин

В связи с изучением вещественного состава ультрамафитов Урала методом ICP-MS были выполнены анализы 16 образцов пород на редкоземельные элементы в Лаборатории физико-химических методов ИГГ УрО РАН с использованием разных ICP-MS масс-спектрометров – Elan 6100 DRC и Elan 9000 – и различных способов разложения. Ниже приведены результаты сопоставления полученных данных.

Лаборатория ФХМИ аккредитована в системе СААЛ на техническую компетентность при проведении количественного химического анализа горных пород и минералов различного состава (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.516761). Для определения содержания редких и рассеянных элементов в горных породах используется аттестован-

ная методика масс-спектрального анализа с различными способами пробоподготовки.

Выборка образцов включала максимально полный диапазон петрографических составов ультрамафитов. Были проанализированы дунит-гарцбургит-лерцолитовые серии Урала в шпинелевой и плагиоклазовой фациях, гарцбургиты и апогарцбургитовые дуниты, продукты постсерпентинного прогрессивного метаморфизма – магнетит-хризотил-лизардитовые серпентиниты, Cr-магнетит-клинохлор-талек-тремолит-оливиновые породы, Cr-магнетит-клинохлор-тремолит-антигорит-оливиновые породы и Cr-магнетит-пеннин-диопсид-антигорит-оливиновые породы (войкариты), а также дуниты Платиноносного пояса Урала.

Таблица 1. Сопоставление результатов определения La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd в ультрамафитах Урала, выполненных в ИГГ УрО РАН

№ п.п.	№ обр.	Порода	La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Gd	
			1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	747	дунит	0.238	0.195	0.589	0.502	0.079	0.065	0.348	0.308	0.090	0.083	0.007	0.015	0.106	0.097
2	827	дунит	0.018	0.016	0.041	0.042	0.006	0.006	0.025	0.025	0.007	0.007	0.002	0.002	0.008	0.005
3	6012	гарцбургит	0.320	0.173	0.679	0.439	0.092	0.058	0.369	0.262	0.104	0.076	0.038	0.015	0.145	0.097
4	6013	дунит	0.158	0.157	0.342	0.398	0.037	0.051	0.151	0.234	0.038	0.059	0.014	0.011	0.052	0.070
5	6043	гарцбургит	0.045	0.023	0.098	0.069	0.016	0.010	0.083	0.040	0.029	0.014	0.012	0.004	0.044	0.019
6	6444	антигорит-хлорит-тремолит-оливиновая порода	0.069	0.024	0.142	0.061	0.021	0.009	0.082	0.038	0.022	0.009	0.017	0.004	0.029	0.012
7	6447	антигорит-хлорит-диопсид-оливиновая порода	0.031	0.035	0.046	0.073	0.006	0.009	0.025	0.042	0.007	0.010	0.002	0.003	0.009	0.010
8	7075	гарцбургит	0.019	0.033	0.044	0.078	0.006	0.012	0.029	0.051	0.007	0.010	0.001	0.003	0.009	0.010
9	7089	гарцбургит	0.177	0.088	0.472	0.217	0.070	0.030	0.339	0.147	0.097	0.039	0.011	0.008	0.111	0.050
10	7185	шпинелевый лерцолит	0.019	0.092	0.067	0.216	0.009	0.026	0.040	0.123	0.020	0.051	0.009	0.019	0.042	0.105
11	7187	плагиоклазовый лерцолит	0.025	0.039	0.072	0.097	0.009	0.015	0.051	0.081	0.030	0.054	0.015	0.025	0.065	0.141
12	7203	дунит	0.010	0.032	0.027	0.089	0.004	0.011	0.017	0.064	0.005	0.015	0.002	0.003	0.007	0.016
13	7409	талек-хлорит-тремолит-оливиновая порода	0.022	0.026	0.048	0.064	0.011	0.011	0.093	0.066	0.062	0.049	0.030	0.021	0.133	0.116
14	8796	серпентинит	0.049	0.216	0.105	0.060	0.015	0.059	0.064	0.247	0.015	0.052	0.003	0.015	0.013	0.044
15	7516	шпинелевый лерцолит	0.137	0.260	0.545	0.829	0.092	0.133	0.522	0.764	0.167	0.279	0.064	0.100	0.267	0.423
16	8642	талек-хлорит-тремолит-оливиновая порода	0.013	0.027	0.026	0.040	0.004	0.009	0.018	0.040	0.005	0.009	0.001	0.002	0.010	0.010

Примечания: 1 – анализы лаборатории радиогеологии, 2 – анализы лаборатории ФХМИ. Массивы по порядковым номерам образцов: 1–2 – Нижнетагильский, 3–7 – Войкаро-Сынынский, 8–9 – Кемпирсайский, 10–12 – Нуралинский, 13–14 – Узьянский Крака, 15 – Северный Крака, 16 – Катарышский Крака.

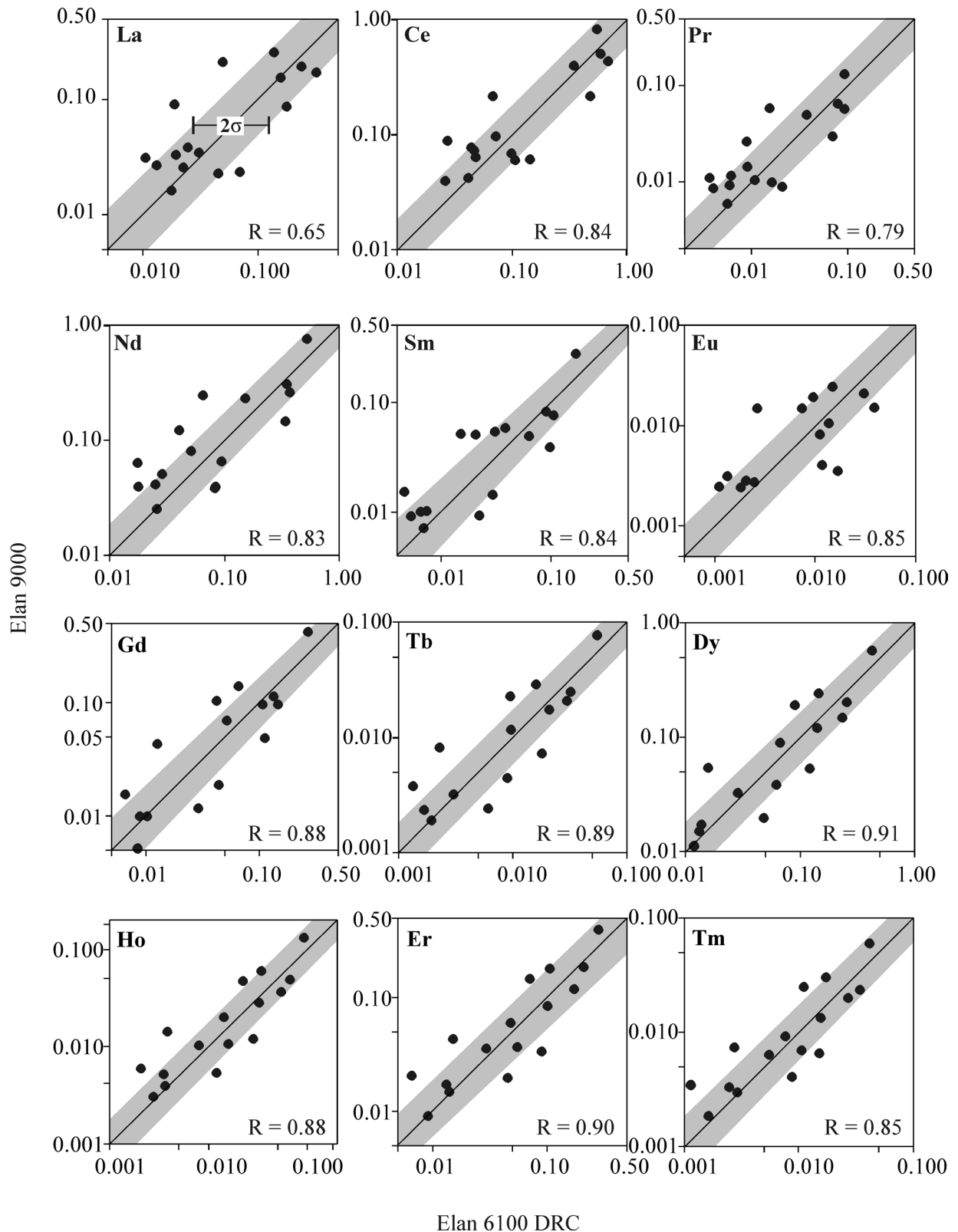


Рис. 1. Сопоставление результатов определения концентраций La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm. Прямая – линия равных концентраций элементов, серая полоса – поле относительных 10% отклонений от линии равных концентраций.

Исходный материал представлял собой тщательно истертую пудру. Начиная с взятия отдельных

навесок, пробоподготовка и анализы выполнены полностью автономно.

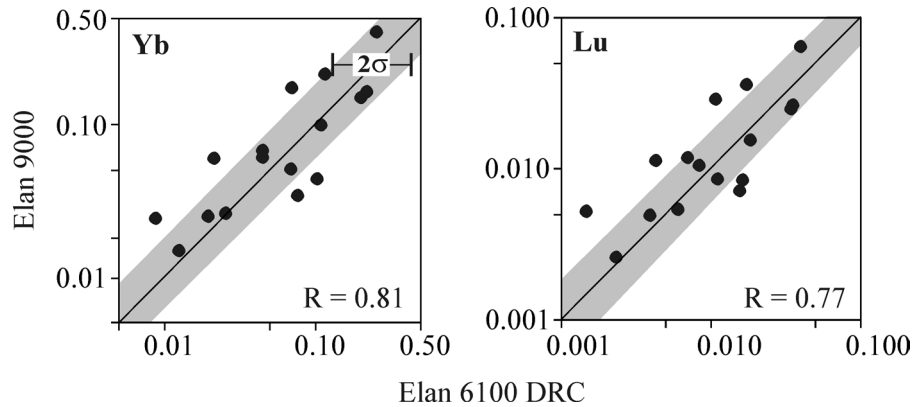


Рис. 2. Сопоставление результатов определения концентраций Yb и Lu. Условные обозначения те же, что на рис. 1.

При подготовке проб к анализу на масс-спектрометре Elan 6100 DRC исходный материал весом 50–100 мг помещался в тефлоновые стаканы и разлагался в автоклавах смесью плавиковой и азотной кислот в соотношении 5:1 при температуре 180°C в течение 24 часов. После медленного упаривания исследуемое вещество переводилось в раствор 3% азотной кислотой с коэффициентом разбав-

ления исходной пробы 10^3 и затем анализировалось с помощью ICP-MS анализатора Elan 6100 DRC. В качестве внутреннего стандарта использовался индий. Параллельно с анализом ультрамафитов с периодичностью 1:5–1:10 проводилось измерение стандартных образцов горных пород (CO), аттестованных с точностью 2–10%. Использовались стандартные образцы СГ-1А, СГД-1А, ВСР-1, ВСР-2. Параллель-

Таблица 2. Сопоставление результатов определения Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yd, Lu в ультрамафитах Урала, выполненных в ИГГ УрО РАН

№ п.п.	№ обр.	Порода	Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu	
			1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
1	747	дунит	0.021	0.018	0.140	0.121	0.032	0.029	0.100	0.086	0.015	0.014	0.109	0.100	0.018	0.016
2	827	дунит	н.д.	0.001	0.012	0.011	0.003	0.003	0.009	0.009	0.002	0.002	0.012	0.015	0.002	0.003
3	6012	гарцбургит	0.030	0.021	0.231	0.150	0.054	0.037	0.173	0.120	0.027	0.020	0.200	0.153	0.035	0.027
4	6013	дунит	0.010	0.012	0.067	0.090	0.014	0.020	0.048	0.061	0.008	0.009	0.045	0.068	0.007	0.012
5	6043	гарцбургит	0.009	0.004	0.062	0.038	0.016	0.011	0.055	0.037	0.011	0.007	0.068	0.051	0.011	0.009
6	6444	антигорит-хлорит-тремолит-оливиновая порода	0.006	0.002	0.048	0.020	0.012	0.005	0.045	0.020	0.009	0.004	0.076	0.035	0.015	0.007
7	6447	антигорит-хлорит-диопсид-оливиновая порода	0.002	0.002	0.014	0.017	0.003	0.005	0.013	0.017	0.002	0.003	0.019	0.025	0.004	0.005
8	7075	гарцбургит	0.002	0.002	0.013	0.015	0.004	0.004	0.014	0.015	0.003	0.003	0.025	0.026	0.006	0.005
9	7089	гарцбургит	0.018	0.007	0.120	0.054	0.028	0.012	0.089	0.034	0.015	0.007	0.102	0.045	0.016	0.008
10	7185	шпинелевый лерцолит	0.009	0.023	0.089	0.191	0.022	0.048	0.070	0.148	0.011	0.025	0.069	0.178	0.011	0.029
11	7187	плагноклазовый лерцолит	0.016	0.029	0.145	0.243	0.034	0.060	0.106	0.182	0.017	0.030	0.114	0.218	0.017	0.037
12	7203	дунит	0.001	0.004	0.009	0.027	0.002	0.006	0.007	0.021	0.001	0.004	0.009	0.024	0.001	0.005
13	7409	тальк-хлорит-тремолит-оливиновая порода	0.032	0.025	0.254	0.204	0.066	0.049	0.209	0.189	0.034	0.024	0.216	0.167	0.034	0.025
14	8796	серпентинит	0.002	0.008	0.016	0.055	0.004	0.014	0.015	0.044	0.003	0.007	0.021	0.060	0.004	0.011
15	7516	шпинелевый лерцолит	0.054	0.078	0.421	0.579	0.090	0.133	0.282	0.399	0.041	0.060	0.253	0.412	0.039	0.065
16	8642	тальк-хлорит-тремолит-оливиновая порода	0.003	0.003	0.029	0.033	0.008	0.010	0.029	0.036	0.005	0.006	0.044	0.061	0.008	0.011

Примечания: 1 – анализы лаборатории радиогеологии, 2 – анализы лаборатории ФХМИ; н.д. – нет данных. Массивы по порядковым номерам образцов: 1–2 – Нижнетагильский, 3–7 – Войкаро-Сыньинский, 8–9 – Кемпирсайский, 10–12 – Нуралинский, 13–14 – Узьянский Крака, 15 – Северный Крака, 16 – Катарышский Крака.

ные измерения CO позволили оперативно оценить качество анализов всей серии исследуемых образцов ультрамафитов и обеспечили учет дрейфа чувствительности прибора во всем диапазоне измеряемых масс. Вариации результатов параллельных анализов CO в зависимости от конкретного элемента и его концентрации были в пределах 3–12 отн. %.

Для анализа на масс-спектрометре Elan 9000 при разложении проб помимо автоклавного использовалось микроволновое вскрытие. Для автоклавного разложения навеску пробы массой 50 мг помещали в тефлоновые стаканы, заливали смесью 1.5 мл HCl + 1 мл HNO_3 + 1 мл HF и выдерживали на холоде. Разложение проводилось в аналитическом автоклаве модуле “Анкон-АТ” (Россия) при температуре 200°C в течение 18 часов. Если оставались нерастворенные частицы, добавляли 0.1 мл $HClO_4$ и продолжали разложение в течение 4–6 часов до полного растворения осадка. Для микроволнового вскрытия навеску пробы массой 50–100 мг заливали смесью 3 мл HCl + 1 мл HNO_3 , выдерживали сначала на холоде, а затем на водяной бане в течение 10 минут. После охлаждения добавляли 1 мл HF и проводили вскрытие в СВЧ-печи “Урал-Гефест” (Россия) по программе последовательного набора давления и выдержке при 450 кПа в течение 10 минут. После окончания как автоклавного, так и микроволнового разложения содержимое сосудов охлаждали, переводили во фторопластовые бюксы, выпаривали до влажных солей, отгоняли кремний в виде SiF_4 трехкратной обработкой концентрированной HNO_3 . Полученные препараты солей растворяли в 1% HNO_3 с добавлением 0.1 мл H_2O_2 и переводили в полипропиленовые контейнеры для масс-спектрального анализа. В качестве внутреннего стандарта использовался индий. Для контроля качества полученных результатов использовались стандартные образцы (например, ОРУ-1 – ультрамафитовая порода).

Результаты сопоставления полученных данных приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2. Коэффициент корреляции между аналитическими данными всегда положителен и в большинстве случаев варьирует от 0.8 до 0.9, редко снижаясь до 0.65–0.75 (La, Lu). Статистически концентрации РЗЭ по анализам на спектрометре Elan 9000 несколько более высокие по сравнению с таковыми на спектрометре Elan 6100 DRC. В среднем 60–70% результатов анализов концентрируется в поле 10% (отн.) отклонений от линии равных содержаний. Эта величина в большинстве современных публикаций принята в качестве относительной погрешности при анализах ультра-

трамафитов на РЗЭ методом ICP-MS в апробированных лабораториях (см. [1–8]).

Учитывая низкие (до 0.00n) концентрации РЗЭ в изученных ультрамафитах, приведенные данные свидетельствуют о хорошей воспроизводимости и точности выполненных в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН анализов на редкоземельные элементы методом ICP-MS, что может служить основой для получения корректных научных результатов при исследовании различных горных пород.

Автор выражает признательность Ю.Л. Ронкину, Д.В. Киселевой и О.П. Лепихиной за тщательное выполнение анализов и детальное описание их методик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ackerman L., Mahlen N., Jelinek E., Medaris G. et al.* Geochemistry and Evolution of Subcontinental Lithospheric Mantle in Central Europe: Evidence from Peridotite Xenoliths of the Kozakov Volcano, Czech Republic // *J. Petrol.* 2007. V. 48. № 12. P. 2235–2260.
2. *Bau M.* Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect // *Contrib Mineral Petrol.* 1996. V. 123. P. 323–333.
3. *Chalot-Prat F., Boullier A.-M.* Metasomatism in the subcontinental mantle beneath the Eastern Carpathians (Romania): new evidence from trace element geochemistry // *Contrib Mineral Petrol.* 1997. V. 129. P. 284–307.
4. *Ishimaru S., Arai S., Ishida Y. et al.* Melting and Multi-stage Metasomatism in the Mantle Wedge beneath a Frontal Arc Inferred from Highly Depleted Peridotite Xenoliths from the Avacha Volcano, Southern Kamchatka // *J. Petrol.* 2007. V. 48. № 2. P. 395–433.
5. *Niu Y.* Bulk-rock Major and Trace Element Compositions of Abyssal Peridotites: Implications for Mantle Melting, Melt Extraction and Post-melting Processes Beneath Mid-Ocean Ridges // *J. Petrol.* 2004. V. 45. № 12. P. 2423–2458.
6. *Pearce J.A., Barker P.F., Edwards S.J., Parkinson I.J., Leat P.T.* Geochemistry and tectonic significance of peridotites from the South Sandwich arc-basin system, South Atlantic // *Contrib Mineral Petrol.* 2000. V. 139. P. 36–53.
7. *Sano S., Kimura J.-I.* Clinopyroxene REE Geochemistry of the Red Hills Peridotite, New Zealand: Interpretation of Magmatic Processes in the Upper Mantle and in the Moho Transition Zone // *J. Petrol.* 2007. V. 48. № 1. P. 113–139.
8. *Zanetti A., D'Antonio M., Spadea P., Raffone N. et al.* Petrogenesis of mantle peridotites from Izu-Bonin-Mariana (IBM) forearc // *Ophioliti.* 2006. V. 31. № 2. P. 189–206.