

УДК 550.84:543.42.061:552.31

ПРЕЦИЗИОННЫЙ (ICP-MS, LA-ICP-MS) АНАЛИЗ СОСТАВА ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ: МЕТОДИКА И ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ НА ПРИМЕРЕ РАННЕДОКЕМБРИЙСКИХ МАФИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

С. А. Светов, А. В. Степанова, С. Ю. Чаженгина, Е. Н. Светова, З. П. Рыбникова, А. И. Михайлова, А. С. Парамонов, В. Л. Утицына, М. В. Эхова, В. С. Колодей

Институт геологии Карельского научного центра РАН

В статье обсуждается методика масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на примере анализа результатов изучения докембрийских мафитов и ультрамафитов восточной части Фенноскандинавского щита и слагающих их минералов. Показана возможность измерения валового состава проб, как с использованием химического разложения образцов, так и с применением локального лазерного прободоотбора (LA-ICP-MS). Качество анализа (точность и воспроизводимость) оценено с использованием российских и международных стандартных образцов горных пород и внутрилабораторных (*in house*) контрольных образцов. Приведен состав и результаты измерений внутрилабораторных стандартов С-1412, КН1 и КК1. Изучено влияние режимов лазерного испарения на точность и воспроизводимость результатов определения содержаний химических элементов при LA-ICP-MS анализе эталонных образцов, минералов и горных пород. Показано, что чувствительность метода зависит не только от физико-химических свойств природных объектов (температура плавления, летучесть), но и от применяемой методики лазерной абляции.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, индуктивно связанная плазма, лазерная абляция, качество химического анализа.

S. A. Svetov, A. V. Stepanova, S. Y. Chzhengina, E. N. Svetova, Z. P. Rybnikova, A. I. Mikhailova, A. S. Paramonov, V. L. Utitsyna, M. V. Ekhova, B. S. Kolodey. PRECISION GEOCHEMICAL (ICP-MS, LA-ICP-MS) ANALYSIS OF ROCK AND MINERAL COMPOSITION: THE METHOD AND ACCURACY ESTIMATION IN THE CASE STUDY OF EARLY PRECAMBRIAN MAFIC COMPLEXES

The application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is discussed in the case study of Precambrian mafic and ultramafic rocks of eastern Fennoscandian shield and their mineral components. Determination of bulk probe sample composition is reported to be possible using both the chemical digestion of samples and *in situ* laser ablation (LA-ICP-MS). The accuracy of the analyses was monitored by analyzing the USGS standard BHVO-2, Russian standard SGD-1A, and in-house reference materials. The composition and measurement results of in-house reference materials C-1412, KN1 and KK1 are presented. The effect of ablation modes on the accuracy and reproducibility of LA-ICP-MS elemental concentration analysis was

explored for standards, minerals and rocks. The sensitivity of the method is indicated to depend not only on the physicochemical properties of the samples (melting temperature, volatility), but also on the ablation mode and analysis procedure.

Key words: mass spectrometry, inductively coupled plasma, laser ablation, quality of chemical analysis.

Введение

Прецизионные методы анализа вещества лежат в основе новых знаний в широком ряду фундаментальных и прикладных геологических исследований. Появившаяся возможность изучать распределение редких и редкоземельных элементов в осадочных и магматических породах позволила еще в 1964 году [Taylor, 1964] определить тип источников осадочного материала формирующей верхнюю континентальную кору и предложить глобальные эволюционные модели формирования литосферы. С этого времени петрология, осадочная геология, минералогия получили новый, высокоточный инструмент анализа – масс-спектрометрию, результаты применения которого позволили решать как локальные научные задачи, так и разрабатывать глобальные эволюционные модели формирования современной Земли, планет Солнечной системы [Тейлор, Мак-Леннан, 1988].

Применение прецизионных методов анализа вещества при изучении раннедокембрийских магматических ассоциаций дает уникальную возможность систематики и генетического анализа комплексов, формирующих древнейшие образования Земли, такие как зеленокаменные и гранулит-гнейсовые области архейских кратонов, полиметаморфические складчатые пояса, позволяя получать информацию о процессах эволюции Земли на ранних стадиях ее развития [Santosh et al., 2013; Hoffmann et al., 2014; Huang et al., 2014; Kröner et al., 2014; Furnes et al., 2015].

В настоящее время уровень проводимых фундаментальных и прикладных исследований во многом определяется состоянием аналитической лабораторной базы, а именно, наличием современного оборудования и апробированных и сертифицированных методик, позволяющих получать корректные результаты.

Наиболее востребованным в геологии является прецизионный метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), позволяющий определять в пробах низкие концентрации рассеянных элементов. Недостатком данного метода является невозможность прямого анализа вещества и необходимость прове-

дения затратных, по ресурсам и времени, процедур пробоподготовки.

Появление в последние годы метода локального лазерного пробоотбора для масс-спектрометров (LA-ICP-MS) позволили, исключив стадию химической подготовки проб, выполнять прямой анализ твердых минеральных объектов с реальным размером области изучения состава 20–40 мкм. Методика локального опробования в масс-спектрометрии, ее плюсы и минусы, детально описаны во многих работах [Jarvis, Williams, 1993; Jackson, 2001, 2008; Адамович, Палесский, 2010; Вотяков, Адамович, 2011]. Однако главная проблема данного вида анализа – зависимость результатов от гомогенности/гетерогенности (наличия минеральных и газовой-жидких микровключений) изучаемого объекта, что может вызывать существенное искажение получаемых результатов и затруднять их интерпретацию. Кроме того, до сих пор не решена проблема стандартных образцов микрогомогенного состава, со свойствами, максимально близкими к изучаемым природным объектам.

Вместе с тем, несмотря на существующие проблемы, масс-спектрометрия становится надежной аналитической основой геологических работ, что приводит к существенному развитию не только аппаратной базы, но и методик аналитических исследований. Именно прецизионность метода ICP-MS, постановка и апробация его в конкретной лаборатории, направленной на изучение определенного вида природных или синтетических материалов, требует решения ряда прикладных задач для обеспечения точности и воспроизводимости результатов.

Цель данной работы – анализ особенностей подготовки природных объектов (пород и минералов) к геохимическому анализу валового состава проб и оценка достоверности получаемых результатов на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific) в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН. Кроме того, в статье представлены методические подходы к подготовке объектов и результаты локального редкоэлементного анализа твердых образцов с применением лазерного пробоотбора (LA-ICP-MS). Важно отметить, что несмотря на широкое

использование результатов измерений состава образцов методами ICP-MS и LA-ICP-MS, получаемых в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН, количественная оценка качества получаемых результатов ранее не проводилась. Данная работа призвана заполнить этот пробел.

В данном исследовании сделан акцент на анализе результатов изучения мафитовых и ультрамафитовых пород (и их минеральных агрегатов) из различных докембрийских комплексов Карельского кратона, при этом анализ составов прочих горных пород, анализируемых в лаборатории, а также качество получаемых результатов (по имеющимся в нашем распоряжении данным) имеет сопоставимую точность и воспроизводимость измерений.

При подготовке данной статьи были проанализированы результаты измерения аттестованных стандартов и внутрилабораторных стандартных образцов в течение последних двух лет, а также результаты изучения докембрийских метаморфизованных вулканических пород (коматиитов, пикритов, базальтов) Карельского кратона, Кольского полуострова и их минеральных агрегатов: магнетита, хромита, частично описанных ранее в следующих работах: [Светов и др., 2011; Светов, 2013; Светов, Голубев, 2013; Степанова и др., 2014; Stepanova et al., 2014, 2015]. Предварительно методика LA-ICP-MS анализа минералов отрабатывалась при изучении кварца, пирита, цирконов, карбонатов и доломитов [Светова и др., 2011, 2012; Седаева и др., 2013; Кожевников, Земцов, 2014].

Представленные в статье данные позволяют оценить точность и воспроизводимость анализа на примере изучения редкоземельного состава мезоархейских коматиитовых лав (Хаутаваарской и Койкарской) структур Карельского кратона [Светов, 2005] методом ICP-MS, вариолитовых лав пикробазальтов суйсарского комплекса Онежской структуры [Светов, 2013; Светов, Голубев, 2013] и пикритов Печенги [Смолькин, Светов, 1999; Светов и др., 2011] методом локального LA-ICP-MS анализа. Проблемы изучения минеральных фаз в данной статье рассмотрены на основе анализа редкоземельного состава шпинелидов в мезоархейских коматиитов Койкарской структуры.

I - прецизионный валовый анализ химического состава горных пород (ICP-MS): методика и точность результатов

В большинстве случаев изучение валового химического и редкоземельного (ICP-MS) состава образцов предваряет изучение их редкоэлементной геохимии локальными методами. Применяемые для анализа мафитов и ультра-

мафитов методы вскрытия образцов, условия и качество измерений приведены ниже.

Анализ концентраций рассеянных элементов в горных породах методом ICP-MS в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ проводится по адаптированной методике, разработанной с учетом методических процедур [Карандашев и др., 2007], которая сводится к следующим этапам:

Образцы проходят тщательную предварительную подготовку с контролем качества истирания для обеспечения гомогенности разлагаемого образца. Разложение образцов горных пород проводится путем кислотного вскрытия в открытой системе. В аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН при разложении используются особо чистые кислоты (ОСЧ), дополнительно очищенные путем перегонки в системе «PTFE/PFASubboilingEcolR», и деионизированная вода. Деионизация воды проводится с применением деионизатора серии «Водолей» производства НПП Химэлектроника. Качество полученной воды контролируется по параметрам удельной электропроводности и водородному показателю (рН).

При разложении образцы группируются по 7–10 шт. Для анализа используются навески массой 100 мг. Массы используемых навесок, масса переведенных проб, масса аликвоты при разбавлении пробы, масса аликвоты внутреннего стандарта с точностью до 4 знака фиксируются в электронных таблицах и используются в последующих расчетах.

Вместе с анализируемыми образцами выполняется разложение холостых проб и одного стандартного образца. При разложении пробы группируются таким образом, чтобы химический состав используемого стандарта был максимально близок к составам анализируемых пород. В случае, если такая группировка невозможна, используется несколько стандартных образцов.

На аналитических весах взвешивают навески анализируемых и стандартных образцов массой по 100 мг. Образцы помещают в тефлоновые стаканы объемом 50 мл, смачивают 0,2 мл деионизированной воды. В стаканы дозаторами отмеряют 0,5 мл концентрированной хлорной кислоты (70 % HClO₄, ОСЧ); 0,5 мл концентрированной азотной кислоты (65 % HNO₃, ОСЧ ГОСТ 11125-84, дополнительно очищенная); 3,0 мл фтористоводородной кислоты (40 % HF, ОСЧ, ТУ 6-09-3401-88); 0,1 мл раствора ¹⁶¹Du с концентрацией 8 мкг/л. Ду добавляется для контроля химического выхода при проведении процедуры разложения образцов согласно методике [Карандашев и др., 2007].

Тефлоновые стаканы закрываются тефлоновыми крышками (типа «часовое стекло»), доводятся до кипения и прогреваются в течение

30 мин. Затем крышки снимаются, обмываются из дозатора 0,5 мл деионизированной воды. Растворы упариваются до появления интенсивных белых паров. Затем стаканы снимаются с плитки, стенки стаканов обмываются деионизированной водой (2–4 мл) и упариваются до влажных солей. В каждый стакан дозаторами добавляется по 2 мл соляной кислоты и по 0,2 мл 0,1 М раствора H_3BO_3 (ЧДА). Полученная смесь нагревается до полного растворения солей. Затем стаканы охлаждаются, полученные растворы переносятся в предварительно взвешенные полимерные пробирки, объем полученных растворов доводится до 20 мл, пробирки взвешиваются. Вес пробирок фиксируется в электронной таблице. Полученные растворы разбавляются в 10 раз. Полимерные пробирки объемом 15 мл взвешивают, полученный вес фиксируют в электронной таблице, дозатором в пробирки отмеряют аликвоту полученных растворов объемом 0,5 мл, затем добавляют 0,05 мл раствора In с концентрацией 10 ppm, доводят объем растворов до 10 мл 2 % раствором HNO_3 . После каждой процедуры добавления очередного компонента пробирки взвешивают, вес фиксируют в электронной таблице. Аналогичная процедура проводится и для холостых проб.

В случае неполного разложения образца проводится его повторное разложение в автоклаве. На практике автоклавное разложение применимо в большей степени к образцам кислых горных пород, тогда как мафиты и ультрамафиты успешно разлагаются в открытой системе. Измерения выполняются на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific). В лаборатории ведется постоянный контроль параметров микроклимата, влияющих на качество измерений, с записью в соответствующий журнал.

Каждая аналитическая сессия включает в себя стандартные процедуры настройки и стабилизации параметров работы прибора и калибровки с использованием калибровочных растворов (ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B, High-purity Standards). Измерение исследуемых образцов, контрольных образцов и холостых образцов выполняется группами по 15–20 шт., с промежуточным измерением калибровочных блоков, что необходимо для фиксации дрейфа чувствительности прибора.

В качестве контрольных образцов в лаборатории используются российские и международные стандартные образцы горных пород СГД-1А, СТ-1, ВНВО-2, ВІР-1, GSP-2. Оценка качества результатов измерения методом ICP-MS проводилась с использованием результатов анализа стандартных образцов СГД-1А, ВНВО-2 и внутри-

лабораторных стандартных образцов, относимых по химическому составу к группе основных-ультраосновных пород (табл. 1). Как показал анализ имеющихся данных, измеренные значения концентраций для данных эталонных образцов характеризуются значениями относительного стандартного отклонения (RSD) от 4,51 до 10 %, для большинства элементов в редких случаях достигая значений, превышающих 20 % (Ta и Rb, табл. 2), и коэффициентами корреляции $R^2 = 0,997$ (рис. 1, табл. 2).

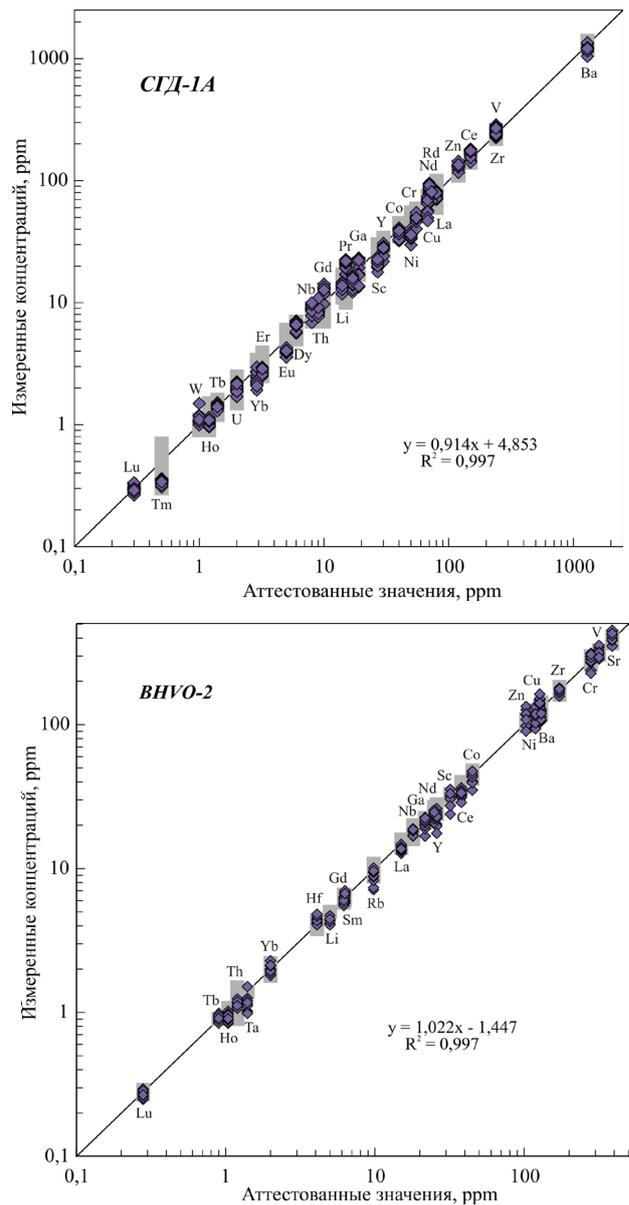


Рис. 1. Результаты тестовых измерений химического состава стандартных образцов СГД-1А (серия из 14 измерений) и ВНВО-2 (10 измерений) методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific) в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН в 2013–2015 годах. Серые области на диаграммах – аттестованные значения для стандартных образцов

Таблица 1. Химический состав (вес. %) аттестованных стандартов СГД-1А и ВНВО-2 и изученных внутрилабораторных (*in house*) стандартных образцов мафитов

Стандарты	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ^{tot}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Сумма
ВНВО-2*	49,9	2,73	13,5	12,3		7,23	11,4	2,22	0,52	0,27	100,07
СГД-1А*	46,4	1,71	14,88	11,66	0,17	7,0	10,97	2,82	2,96	1,01	99,58
С-1412	48,02	1,83	13,26	18,74	0,27	5,61	9,68	2,22	0,27	0,10	100,00
КН1	44,21	0,29	5,55	12,91	0,18	31,79	4,93	0,10	0,03	0,02	100,00
КК1	50,81	0,66	14,75	10,29	0,15	13,62	6,49	3,23	0,05	0,01	100,00

Примечание. *Аттестованные стандарты: ВНВО-2 – базальт, Гавайские острова, Геологическая служба США [Wilson, 1998], СГД-1А – эссекситовое габбро [Каталог..., 2009]; Внутрилабораторные стандарты (пересчитаны на безводный остаток): С-1412 – оливинсодержащий долерит о. Талвишари (оз. Пяозеро) [Stepanova et al., 2014]; КН1 – мезоархейский коматиит Хаутаваарской структуры [Светов, 2005]; КК1 – мезоархейский коматиитовый базальт Койкарской структуры [Светов, 2005].

Таблица 2. Результаты измерения химического состава (в ppm) аттестованных стандартов и внутрилабораторного стандартного образца С-1412 методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific) в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН в 2013–2015 годах

	ПО, ppm	ВНВО-2	±	Среднее, n=10	RSD, %	СГД-1А	±	Среднее, n=40	RSD, %	С-1412	Среднее, n=28	RSD, %
Li	0,936	5		4,32	4,68	14	3	13,4	6	7,7	7,44	13,3
Be	0,067			0,959	17,0	2	0,4	1,92	5,7	0,5	0,416	18,3
Sc	7,19	32	1	30,3	12,6	27	3	21	8,5	46,6	35,4	14,6
V	63,9	317	11	319	7,21	240	20	262	5,3	464	421	12,7
Cr	8,58	280	19	282	9,91	55	4	47,8	7,6	51,5	43,8	13,8
Co	0,397	45	3	42,3	10,4	40	5	37,1	7	69,4	65,1	9,4
Ni	1,15	119	7	112	10,3	50	5	35,1	7,7	80,1	77,4	8,9
Cu	2,76	127	7	144	6,65	68	7	62,2	12,7	267	256	10,1
Zn	3,65	103	6	113	11,7	120	10	131	8,8	183	159	11,3
Ga	0,012	21,7	0,9	20,1	9,89	19	2	18,3	19,6	21,7	18,8	10,0
Rb	2,08	9,8	1	8,86	10,7	73	4	75,4	6,4	7,6	7,3	11,2
Sr	0,195	389	23	404	8,49	2300	200	2123	10,5	121	115	6,3
Y	0,032	26	2	22,2	11,3	30	4	27,3	8,9	27,9	24,0	9,9
Zr	0,448	172	11	171	4,15	240	20	242	10,4	66,2	70,2	10,6
Nb	0,123	18	2	17,9	4,59	8	1	8,74	10,8	5,8	5,32	7,5
Ba	2,00	130	13	117	6,21	1300	100	1171	10,8	67,8	55,4	8,8
La	0,03	15	1	13,8	4,75	80	20	78,9	4,7	5,1	4,52	6,7
Ce	0,035	38	2	32,8	6,34	150	10	170	5,4	13,3	11,9	4,2
Pr	0,006			4,81	5,34	15	5	19,7	12,1	2	1,80	5,3
Nd	0,023	25	1,8	23,3	6,11	70	10	86,7	8,5	10,1	9,63	6,1
Sm	0,010	6,2	0,4	5,91	4,44	17	1	16	5,8	3,2	2,99	6,7
Eu	0,007			1,96	5,74	5	1	3,98	5,2	1,2	1,08	6,8
Gd	0,006	6,3	0,2	6,38	6,79	10	3	12,6	8,6	4,5	4,17	7,8
Tb	0,004	0,9		0,915	4,57	1,4	0,2	1,44	6,3	0,7	0,683	7,3
Dy	0,026			4,97	5,32	6	1	6,46	7	4,7	4,58	6,7
Ho	0,002	1,04	0,04	0,921	5,73	1,2	0,3	1,08	5,5	1	0,929	6,4
Er	0,001			2,44	5,51	3,2	0,7	2,84	5,2	3	2,78	7,1
Tm	0,004			0,317	7,36	0,5	0,2	0,344	6,9	0,4	0,402	8,1
Yb	0,004	2	0,2	2,01	7,31	2,9	0,5	2,38	16,3	2,9	2,76	7,6
Lu	0,008	0,28	0,01	0,272	5,19	0,3		0,295	8,2	0,4	0,399	7,3
Hf	0,019	4,1	0,3	4,34	5,54			7,08	14,3	2,1	1,97	9,6
Ta	0,043	1,4		1,16	12,6			0,91	27,8	0,4	0,40	39,1
W	0,282			0,277	13,6	1		1,13	12,3			
Pb	0,136			1,86	35,8	17	2	15,0	13	2,6	2,57	22,7
Th	0,014	1,2	0,3	1,14	4,69	9	1	8,67	10,8	0,4	0,429	21,1
U	0,006			0,394	4,30	2	0,5	2,13	11,4	0,1	0,101	10,3

Примечание. ПО – предел обнаружения элемента, ВНВО-2 – базальт, Гавайские острова, Геологическая служба США [Wilson, 1998], СГД-1А – эссекситовое габбро [Каталог..., 2009], С-1412 – оливинсодержащий долерит [Stepanova et al., 2014], RSD – относительное стандартное отклонение.

Кроме аттестованных стандартных образцов, для контроля точности измерений в аналитической лаборатории используются внутрилабораторные (*in house*) стандартные образцы. Выбор внутрилабораторных стандартных образцов обусловлен несколькими факторами. Каждый

из них характеризует широко распространенный среди раннедокембрийских мафит-ультрамафитов Фенноскандии тип пород. При этом внутрилабораторные стандартные образцы контрастно отличаются по составу от аттестованных стандартов СГД-1А (эссекситовое габбро

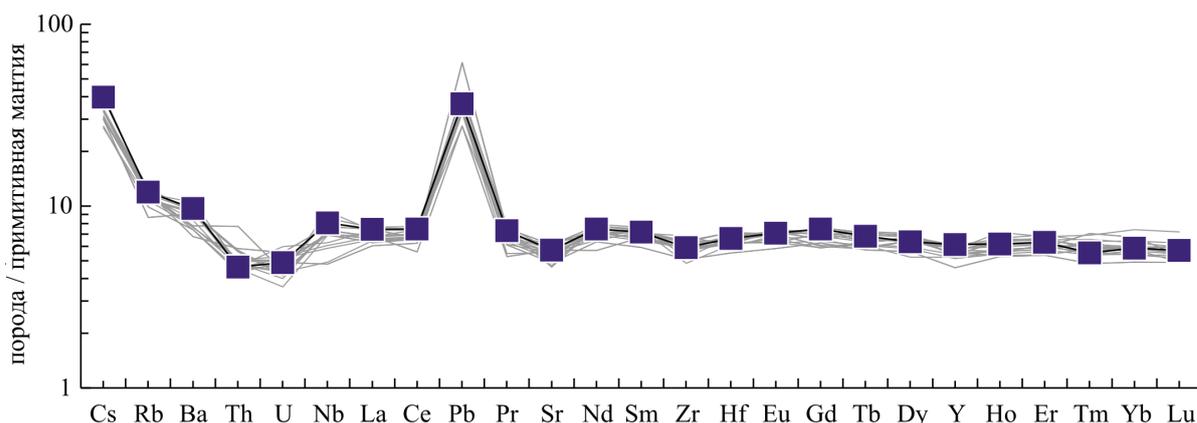


Рис. 2. Содержания рассеянных элементов, нормированные к примитивной мантии [Sun, McDonough, 1989] во внутрилабораторном стандарте С-1412 (28 измерений). Квадратами показано значение концентраций по результатам межлабораторных тестов

с высокими (например, до 2300 ppm Sr) концентрациями рассеянных элементов) и BHVO-2 (высоко-Ti базальт OIB-типа). Все используемые в лаборатории внутренние стандарты характеризуются высокой степенью однородности пород в точке опробования, тщательной подготовкой проб.

При анализе базитов нормального ряда щелочности используется образец **С-1412** (см. табл. 1, 2), представляющий палеопротерозойский оливинсодержащий долерит (о. Талвишари, оз. Пяозеро), который детально геохимически, геохронологически и изотопно охарактеризован в работе А. В. Степановой с соавторами [Stepanova et al., 2014] и многократно проанализирован различными методами в нескольких лабораториях (XRF в ИГЕМ РАН, ICP-MS и ICP-AES в ИПТМ РАН). По геохимическим характеристикам образец отвечает толеитовым базальтам (см. табл. 1) и имеет распределение рассеянных элементов, близкое к базальтам N-MORB. Характерной особенностью этого образца является содержание большинства рассеянных элементов на уровне, в 4–10 раз превышающем их концентрации в примитивной мантии (рис. 2) и слабодифференцированный характер распределения РЗЭ.

При ICP-MS анализе высокомагнезиальных мафит-ультрамафитов (коматиитов, пикритов) в качестве внутрилабораторного (*in house*) стандарта используются пробы: 1) мезоархейского коматиита Хаутаваарской структуры **КН1**; 2) коматиитового базальта Койкарской структуры **КК1** (см. табл. 1); данные пробы представляют массивные, тонкозернистые участки лавовых потоков, метаморфизованы в условиях зеленосланцевой фации, но сохраняют реликты первично-магматических оливина (**проба КН1**) и хромита (**проба КК1**) [Светов, 2005]. Эти образцы ранее многократно

анализировались методами ICP-MS в аналитических лабораториях ИГГ УрО РАН и Геологической службе Финляндии.

Следует отметить, что по геохимическим характеристикам пробы отвечают крайним членам дифференцированной коматиит-базальтовой серии, содержание MgO в них варьирует от 13 (**КК1**) до 28 мас.% (**КН1**) (см. табл. 1). При этом пробы имеют топологически близкое распределение рассеянных элементов, типичное для архейских коматиит-базальтовых серий Карельского кратона. Результаты анализа концентраций рассеянных элементов в аттестованных стандартах и внутрилабораторном стандартном образце С-1412 отражены в табл. 2.

Установлено, что концентрации элементов в изученных стандартах в большинстве случаев характеризуются RSD не более 8 %, для некоторых элементов значения концентраций имеют RSD от 8 до 12 % (Be, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Ba, Pr, Yb, Hf) и в редких случаях выше 20 % (Ta, Pb) (см. табл. 2). При этом погрешность измерений для BHVO-2 ниже, чем для СГД-1А.

Анализ воспроизводимости результатов измерения концентрации элементов во внутрилабораторном стандартном образце С-1412 дает значения RSD для большинства элементов < 10 %, за исключением Li, Sc, Cr, V, Cu, Zn, Rb, Zr, U, (RSD < 15 %) и Be, Ta, Th, Pb, для которых RSD может достигать 18–40 %, для образцов **КК1** и **КН1** параметр RSD < 7 %, за исключением Li, Sc, V, Te, Cs, Ta, W, U, для которых RSD < 25 %.

Спайдерграмма для образца С-1412 (см. рис. 2), построенная на серии из 28 измерений, выполненных в течение 2013–2014 годов, показывает хорошую топологическую сходимость спектров. Максимальные колебания концентраций отмечаются для Nb, Zr, Y, что отражает измерения 2013 года с использованием одного калибровочного раствора (ICP-MS-68 solution A) и

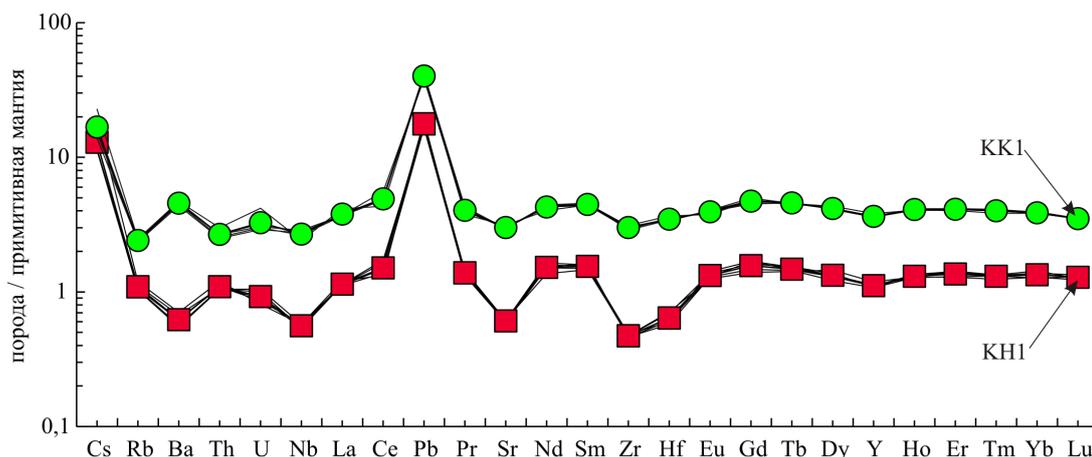


Рис. 3. Содержания рассеянных элементов, нормированные к примитивной мантии [Sun, McDonough, 1989] во внутрилабораторном стандарте **КН1** (квадрат) и **КК1** (круг) (по 10 измерений, проведенных в течение 2015 года) с использованием одного калибровочного раствора (**ICP-MS-68 solution A-B**)

определением вышеперечисленных элементов полуколичественным методом, с использованием программного обеспечения прибора. Для внутрилабораторных стандартов **КН1** и **КК1** (по 10 измерениям проведенных в течение 2014–2015 годов) воспроизводимость лучше (рис. 3).

Таким образом, полученные результаты показывают удовлетворительную воспроизводимость анализа методом ICP-MS в режиме стандартной пробоподготовки, для широкого ряда составов основных и ультраосновных пород.

II - локальный пробоотбор при прецизионном анализе состава пород и минералов (LA-ICP-MS): методика и точность результатов

В локальных аналитических исследованиях в настоящее время наиболее широко применяются твердотельные импульсные наносекундные лазеры на основе Nd:YAG с излучением 266 или 213 нм и в меньшей степени ArF эксимерные лазеры с излучением 213 или 193 нм [Вотьяков, Адамович, 2011]. Под воздействием лазерного излучения на минеральные фазы происходит последовательно их нагревание, плавление, испарение, ионизация вещества и образование плазмы [Laser-Ablation..., 2001], при этом скорость процесса непосредственно зависит от параметров лазерного импульса. В наиболее широко распространенных приставках локального пробоотбора (серия UP) излучение вызывает испарение вещества, а его ионизация осуществляется в аргоновой горелке масс-спектрометра [Вотьяков, Адамович, 2011].

Процесс плавления и испарения определяется параметрами излучения лазера (длиной волны, мощностью, плотностью энергии на пробе, частотой, количеством импульсов и др.) и строением, химическим составом минера-

лов, их оптической прозрачностью, свойствами поверхности, степенью кристалличности матрицы [Laser-Ablation..., 2001; Eggins, 2003; Черноножкин, Сапрыкин, 2011].

Важно отметить, что метод лазерного пробоотбора позволяет существенно уменьшить возможное загрязнение пробы в связи с отсутствием стадии ее химического разложения и позволяет изучать минимальные по размеру объекты (отдельные зоны пород, минеральные зерна, зоны в них и включения) [Светов и др., 2011; Светова и др., 2011, 2012; Седаева и др., 2013].

Локальное изучение химического состава минеральных агрегатов выполнялось методом лазерного испарения LA-ICP-MS с использованием приставки лазерной абляции UP-266 Macro (New Wave Research), дополняющей квадрупольный масс-спектрометр (X-SERIES 2 Terhmo Scientific).

Система UP-266 Macro включает в себя учетверенный по частоте лазер Nd: YAG с длиной волны 266 нм, позволяющий проводить испарение с энергией в импульсе на уровне от 0,133 до 10 мДж, стандартные настройки проводимых аналитических экспериментов позволяли варьировать количеством импульсов (от 50 до 300) в ходе анализа одной точки, частоту повторения импульсов – 10 Гц. Минимальный размер пятна лазерного испарения в экспериментах варьировал от 15 до 35 мкм.

Каждая аналитическая сессия в режиме LA-ICP-MS включает в себя ряд этапов:

- 1) Перед подключением устройства лазерного пробоотбора проводится масс-калибровка квадрупольной приставки, при необходимости установка усиливающих напряжений и перекрестная калибровка детектора с использованием много-

элементных калибровочных растворов ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B с введением через распылительную камеру;

2) Дополнительно выполняется юстировка лазера в системе абляции, прибор переключается в режим LA и осуществляется испарение стандартного образца (в нашем случае – NIST 612 – National Institute of Standards and Technology) с подстройкой прибора с целью получения максимальной чувствительности по интересующим анализам;

3) Далее проводится съёмочная серия, включается анализ 5–10 изучаемых образцов.

Важно отметить, что аналитические исследования авторами проводились на различных типах образцов: полированных шлифах, аншлифах и минеральных фракциях, вмонтированных в шайбы из эпоксидной смолы или самотвердеющей пластмассы «Протакрил-М», при этом до выполнения исследования осуществляется ультразвуковая очистка полированных поверхностей в дистиллированной воде в течение 3 минут.

Количественный анализ при LA-ICP-MS проводился по внешней калибровке (аттестованный силикатный стандарт – NIST 612) для групп из 38 или 42 элементов. Стандартная процедура включала определение следующих серий элементов (38): Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Pb, Bi, Th, U; или (run 42 с добавлением РЗЭ) Li, Be, Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, U.

В процессе постановки методики использования системы лазерного пробоотбора UP-266 Masco авторами выполнено изучение размера и геометрии кратеров испарения тестовых и реальных проб (минеральных агрегатов различной плотности). В данной статье обсуждаются результаты, полученные в ходе изучения аксессуарных минеральных агрегатов – шпинелидов из коматиитовой ассоциации Койкарской структуры [Рыбникова и др., 2014]. Более ранние исследования выполнялись на примере тонкокристаллического кварца, халцедона [Светова и др., 2011, 2014], магнетита [Рыбникова и др., 2014], кальцита [Светов, Светова, 2013] и доломита [Medvedev et al., 2014]. Изучение морфологии абляционных кратеров проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan). Анализ 3D поверхности проб с картированием рельефа кратеров проводился на лазерном сканирующем микроскопе

с модулем анализа поверхности VK-9710 (Keyence) в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН.

Анализ данных, полученных в результате изучения морфологии кратеров (рис. 4), оценка их рельефа и непосредственно поверхности объектов, позволяет сделать следующие выводы:

1) Кристаллическое строение минеральных агрегатов (а именно их состав, плотность, однородность, структура поверхности) имеет важное значение при выборе режима лазерного испарения;

2) Размер и морфология кратеров (зон пробоотбора) определяется, главным образом, мощностью лазера, диаметром пучка, частотой повторений и общим количеством импульсов;

3) При серийном лазерном опробовании (в одной точке) происходит углубление кратера, для случая шпинелидов, на глубину менее 5 мкм, при этом диаметр его увеличивается незначительно.

Как показали наши эксперименты, при локальном изучении минералов группы шпинели, стабильность аналитического сигнала в ходе анализа, непосредственно влияющая на результат измерения, может достигаться только за счет тщательного подбора энергии лазера, частоты повторений импульсов и их общего количества. Устанавливая при энергии в импульсе на уровне – 0,13–0,14 мДж, количестве импульсов – 50, и при частоте повторения – 10 Гц. В этом случае удалось достигнуть формирования при лазерном испарении хромитов, хроммагнетитов и магнетитов, близких к округлой форме кратеров, со следующими характеристиками: диаметр центральной глубокой зоны воронки варьирует от 30 до 50 мкм, сам кратер достигает диаметра 70–100 мкм, его глубина составляет от 8 до 14 мкм, при этом кратерный вал имеет минимальные размеры (менее 3–4 мкм) (см. рис. 4).

Следует отметить, что проблема выбора рабочих параметров лазера является ключевой для получения корректных и, что важно, воспроизводимых аналитических данных при локальном пробоотборе. Для этого необходимо исключить разбрызгивание материала, формирование «высоких» кратерных конусов [Адамович, Палесский, 2010], а также оплавления и контаминации материала при образовании широких (или чрезмерно глубоких) конусов при исследовании гетерогенных объектов.

В связи с тем, что в ходе аналитического изучения минеральных агрегатов методом LA-ICP-MS происходит калибровка по эталонному

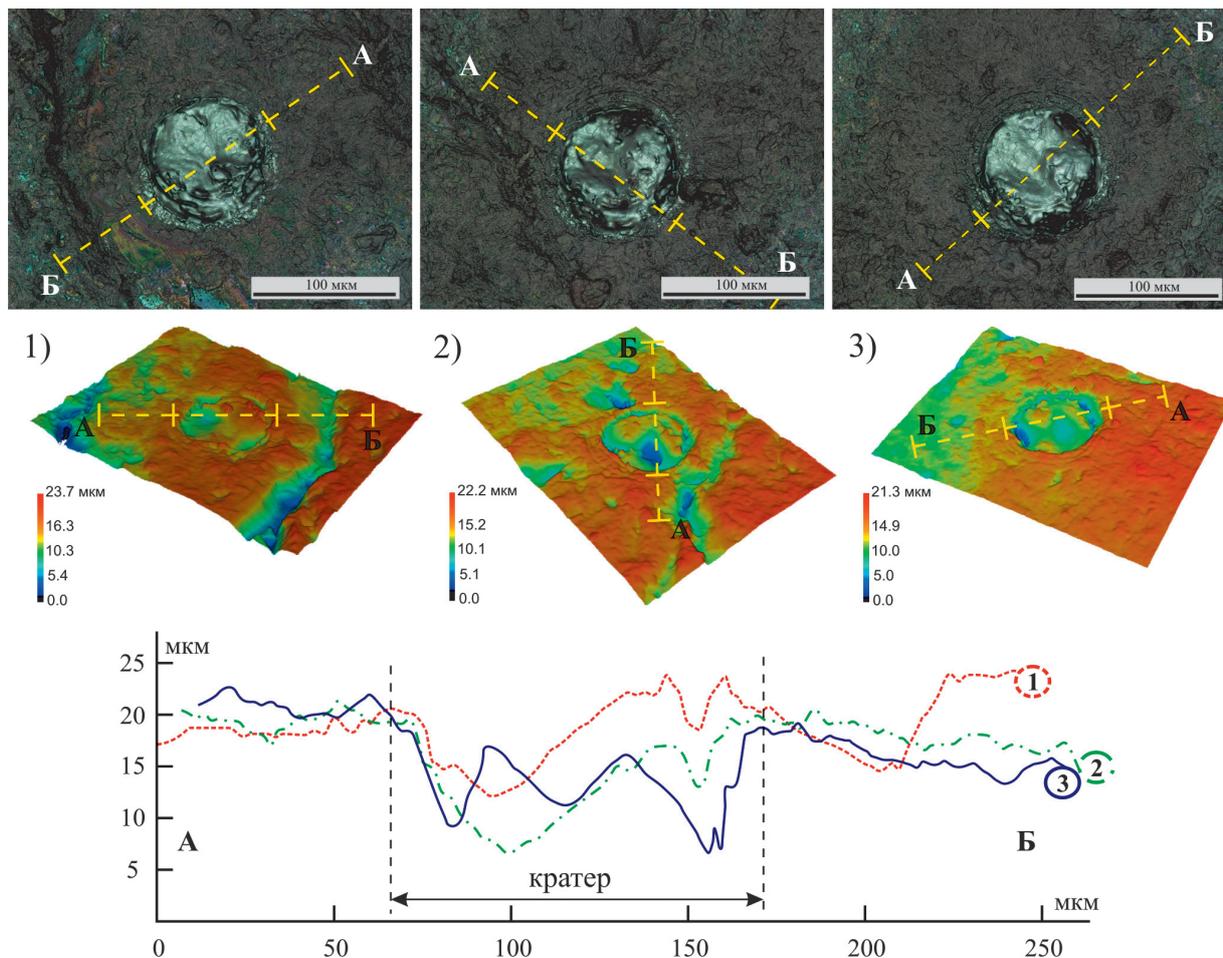


Рис. 4. Топография поверхности кратеров лазерного испарения (LA) для хроммагнетитов из мезоархейских коматиитовых лав Койкарской структуры: 1) единичное испарение; 2) серия из 2 испарений; 3) серия из 3 испарений в точке. Диаграмма характеризует рельеф кратеров при различных вариантах испарения

образцу NIST 612, нас интересовала воспроизводимость результатов при анализе химического состава непосредственно основного эталона.

Важно отметить, что при расчете концентраций в минеральных объектах использовался наилучший интервал стабильного сигнала («плато») для уменьшения погрешностей, выбор которого осуществлялся путем анализа спектров набора стандарта NIST-612 и спектров измеряемых образцов. Диапазон сбора данных был одинаков для стандарта и для образцов в рамках одного эксперимента. Выбор области «плато» осуществлялся на основе сопоставления измеряемых LA-ICP-MS концентрации Cr, Co в хромитах-хроммагнетитах с данными, полученными по результатам микронзондового анализа изучаемых проб.

При анализе минералов это позволяет контролировать отсутствие попадания каких-либо минеральных включений или влияния зональности фаз на рассчитанный химический состав минералов. На рис. 5 показан пример аналити-

ческого сигнала при анализе эталонного образца NIST 612. В расчете использовался «стабильный» уровень сигнала, который уменьшался на величину фонового сигнала газа для каждого элемента, в случае анализа состава природных объектов использовался аналогичный временной интервал «стабильного сигнала» при сборе данных. Все количественные результаты рассчитывались после коррекции времени дрейфа и количественной калибровки прибора.

Анализ результатов 50 измерений химического состава эталона NIST 612 показал (табл. 3), что полученные значения концентраций химических элементов характеризуются более высокими значениями относительного стандартного отклонения (RSD), чем в случае химического анализа растворенных эталонных образцов.

Большинство определений концентрации элементов в ходе анализа стандартного образца NIST 612 имеет RSD < 15 % (см. табл. 3, 4). Самые низкие значения RSD характеризуют аналитические определения концентраций Cr,

Co, Ni, Ga, As – менее 10 %, для большинства элементов, таких как: Li, Sc, V, Mn, Cu, Zn, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Pb, Bi, Th, U – RSD варьирует от 10 до 20 %, при этом для всех РЗЭ RSD меняется от 12 до 20 %, максимальные значения RSD характеризуют определение концентраций Be, Te, Mo, In (от 22 до 32 %) (рис. 6, 7).

Таблица 3. Результаты измерения концентрации рассеянных элементов (в ppm) в стандартном образце NIST 612 (50 измерений) методом LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific) с использованием приставки лазерной абляции UP-266 Macro (New Wave research) в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН в 2014–2015 годах

Элемент	NIST 612	Ср. значение	RSD %
Li	40,73	40,04	19,95
Be	37,25	36,04	22,08
Sc	42,23	42,19	14,20
V	40,12	40,02	14,74
Cr	31,48	32,08	8,60
Mn	37,73	39,05	14,07
Co	37,46	37,04	9,75
Ni	38,32	38,49	9,58
Cu	39,48	40,65	13,95
Zn	38,69	39,99	16,05
Ga	36,92	37,38	6,12
Ge	32,77	33,64	13,27
As	39,57	40,00	8,54
Rb	31,77	31,39	12,49
Sr	73,47	73,11	11,67
Y	37,54	37,63	11,37
Zr	35,32	35,74	15,72
Nb	37,18	37,34	10,78
Mo	36,84	36,85	22,74
Ag	20,86	20,62	15,46
In	33,03	32,47	22,01
Cd	28,28	27,44	18,96
Sn	37,51	36,73	13,55
Sb	35,59	35,90	17,97
Te	36,60	38,47	31,75
Cs	39,46	38,65	17,95
Ba	35,94	35,54	15,25
La	34,60	33,85	18,33
Hf	33,58	33,53	11,25
Ta	41,26	41,13	10,28
W	26,50	26,03	12,65
Pb	39,32	38,77	17,78
Bi	31,45	30,92	14,39
Th	38,00	37,99	11,86
U	35,92	34,98	13,78

Измеренные концентрации микроэлементов в стандарте NIST 612 показывают хорошую сходимость с аттестованными значениями концентраций в эталоне. Коэффициент корреляции по данным 50 измерений составил $R^2 = 0,9971$ (рис. 6). В случае измерения концентрации РЗЭ подобная зависимость (по данным 25 измерений) имеет коэффициент корреляции $R^2 = 0,9624$. Таким образом, проведенный анализ

показывает, что аналитическая точность прибора, воспроизводимость результатов в случае проведения лазерного пробоотбора, существенно ниже, чем при изучении валовых проб с предварительным химическим разложением.

Таблица 4. Результаты измерения концентрации РЗЭ (в ppm) в стандартном образце NIST 612 (25 измерений) методом LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific) с использованием приставки лазерной абляции UP-266 Macro (New Wave research) в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН в 2015 году

Элемент	NIST 612	Ср. значение	RSD %
La	34,60	33,85	18,33
Ce	36,93	37,06	19,48
Pr	37,09	37,31	13,52
Nd	34,91	34,89	18,87
Sm	37,00	36,72	14,88
Eu	34,48	34,93	17,31
Gd	37,11	36,50	12,36
Tb	36,67	36,40	17,77
Dy	34,71	33,94	19,11
Ho	38,37	38,33	17,15
Er	37,32	37,30	16,88
Tm	37,32	37,18	14,51
Yb	38,89	38,80	16,95
Lu	37,58	37,37	16,28

В случае, если возможно увеличение общего количества анализируемых точек в пробе при изучении объектов (как это было установлено в ходе измерения эталона NIST 612), достоверность получаемых результатов существенно возрастает, однако это подразумевает гомогенное строение изучаемых объектов. В отдельных экспериментах, на примере эталонных проб и гомогенных природных минеральных образцов (когда объем материала позволял проводить серийный лазерный пробоотбор), нами отработана методика повторяющихся испарений (до 3 измерений в одной точке анализа), показавшая, что такой вариант исследования позволяет существенно уменьшить значения RSD, для большинства элементов до уровня $< 18\%$.

В случае изучения NIST 612 (анализ проводится как единичными испарениями, так и серией из 2–3 повторов в одной точке с энергией в импульсе – 0,13 мДж, при количестве импульсов – 50 и частоте повторения – 10 Гц) отмечается более высокий уровень RSD % в первом измерении (табл. 4), что вызывается инициализацией процесса испарения, потерей вещества, как на кратерообразование, так и в ходе разбрызгивания материала, приводящего к более значимому отклонению в измеренных концентрациях.

Таким образом, погрешности при определении концентрации элементов методом LA-ICP-MS обуславливаются не только условиями съемки (мощность лазера, тип режима

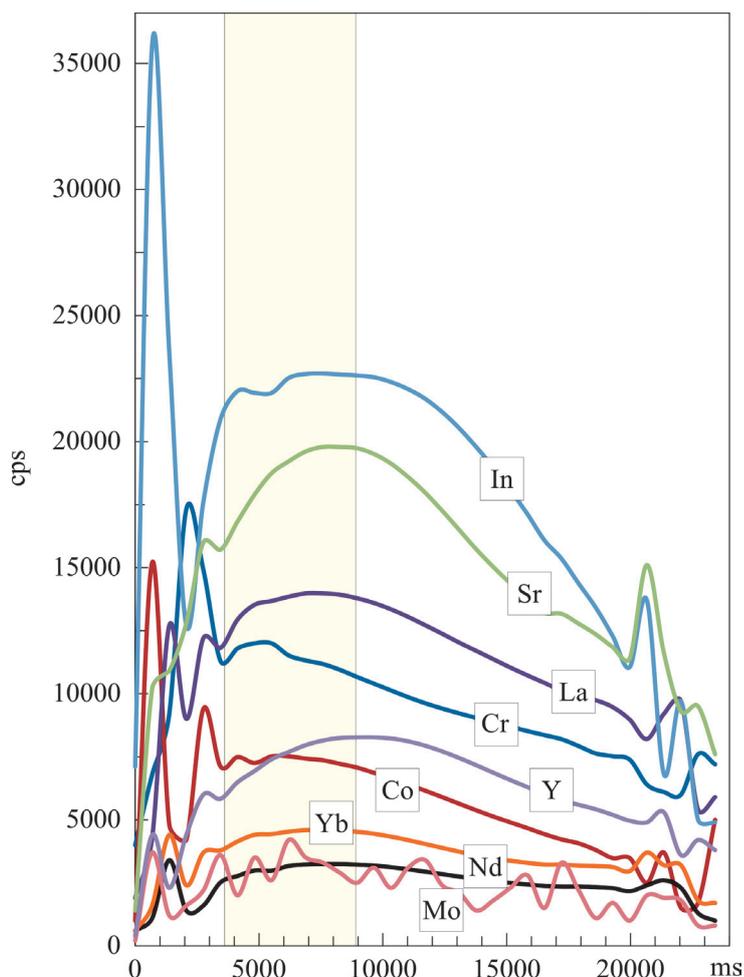


Рис. 5. Характеристика изменения аналитических сигналов LA-ICP-MS (в координатах время (ms) – импульсы в секунды (CPS)) во время анализа рассеянных элементов в эталонном образце NIST 612. Цветом выделен интервал, учитываемый при расчете

абляции, выбор области анализа (точечная, линейная), но и непосредственно зависят от свойств определяемых элементов (атомной массы, ионного потенциала, летучести и др.) и физико-химических свойств образца, включая химический и минеральный состав, оптиче-

скую прозрачность, свойства поверхности, степень кристалличности матрицы и др. [Laser-Ablation..., 2001; Eggins, 2003; Черноножкин, Сапрыкин, 2011].

Влияние летучести элементов на их фракционирование в процессе абляции показано на

Таблица 5. Сопоставление результатов трехстадийного и единичного измерений (по одной точке) концентрации рассеянных элементов (в ppm) для стандартного образца NIST 612 методом LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific) с использованием приставки лазерной абляции

Группы*	RSD < 10 %		10 < RSD < 20 %						RSD < 30 %	
	Cr	Co	Rb	Sr	Y	La	Nd	Yb	Mo	In
NIST 612	31,48	37,46	31,77	73,47	37,54	34,60	34,91	38,89	36,84	33,03
трехстадийное измерение (n=6, по 3 точки в каждой, суммарно 18)										
1-й промер в точке										
Среднее значение	28,45	31,30	26,68	62,03	32,37	27,01	26,87	33,72	37,09	26,00
RSD %	8,46	11,85	19,22	11,31	12,39	21,82	18,78	12,06	27,03	12,89
2-й промер в точке										
Среднее значение	33,94	38,47	31,94	77,42	38,83	37,85	37,42	39,76	35,52	34,51
RSD %	5,34	1,89	10,88	4,75	7,43	19,49	14,11	7,54	13,29	10,51
3-й промер в точке										
Среднее значение	32,15	41,46	35,66	77,34	39,34	33,36	35,36	40,23	38,02	35,38
RSD %	13,08	10,26	11,60	3,23	5,93	9,99	7,29	6,91	7,44	8,02
Измерение в один промер с увеличенной длительностью (n=41)										
Среднее значение	31,51	37,04	31,39	73,11	37,64	33,85	34,89	38,80	36,85	32,47
RSD %	11,25	9,75	12,49	11,67	11,37	18,33	18,87	16,95	22,74	22,01

Примечание. *Представленные элементы характеризуют группы химических элементов, определяемых методом LA-ICP-MS с различным уровнем RSD до 10, 20 и 30 %.

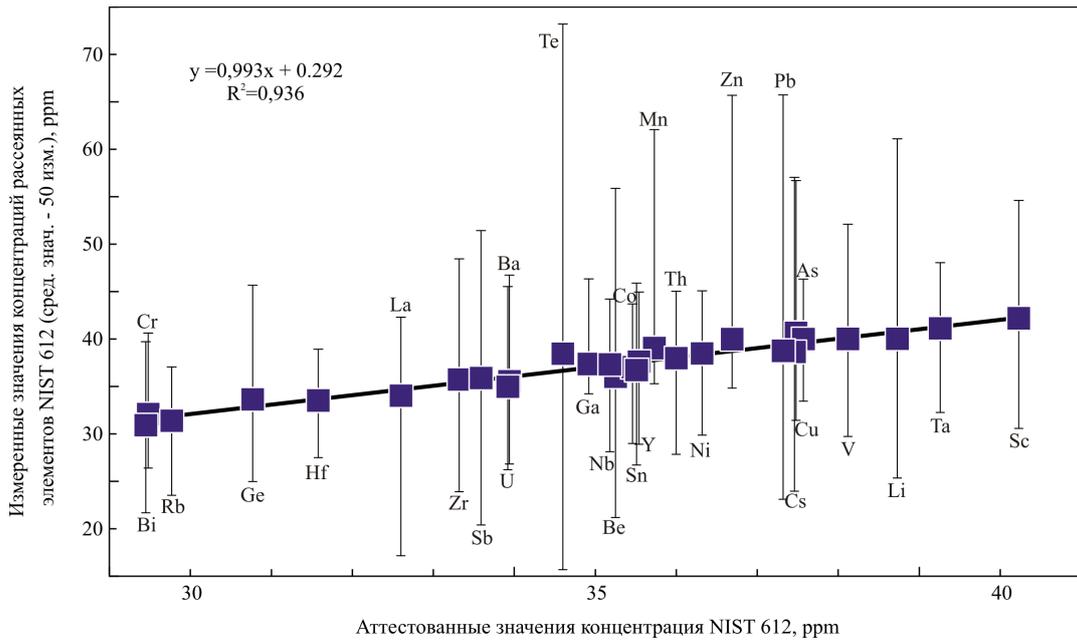


Рис. 6. Соотношение измеренных значений концентрации рассеянных элементов и аттестованных значений в стандарте NIST 612 (квадрат – среднее по 50 измерениям, отрезками показаны максимальные и минимальные значения измеренных концентраций) методом LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific) в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН в 2014–2015 годах

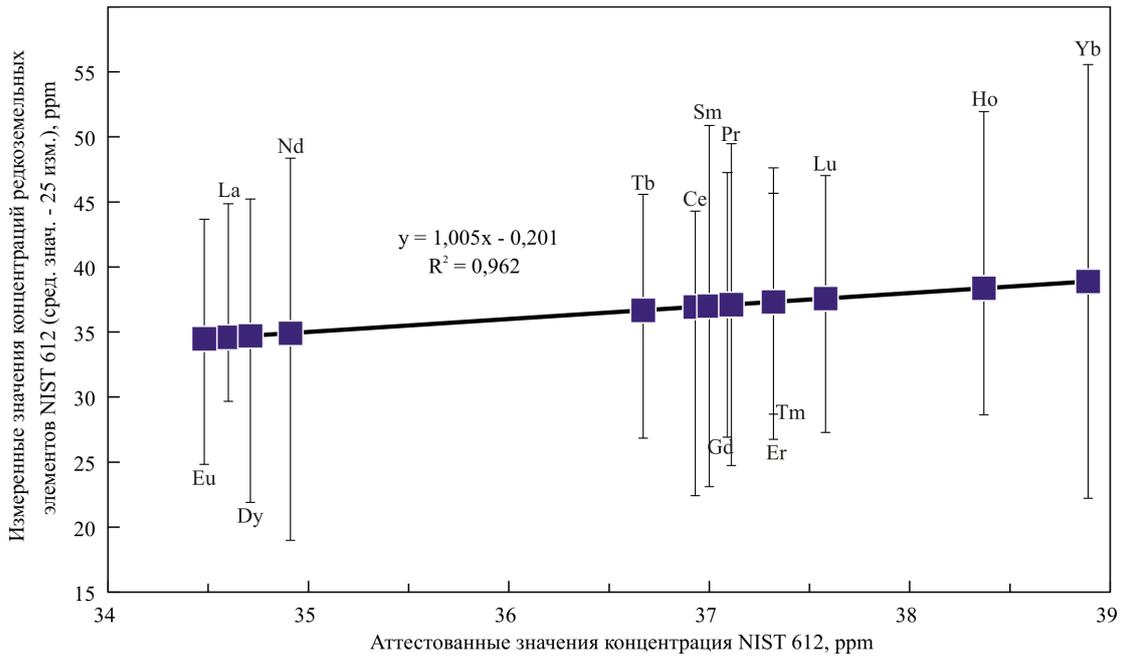


Рис. 7. Соотношение измеренных значений концентрации редкоземельных элементов и аттестованных значений в стандарте NIST 612 (квадрат – среднее по 25 измерениям, отрезками показаны максимальные и минимальные значения измеренных концентраций) методом LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific) в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН в 2015 году

рис. 8, на котором представлены отклонения измеренных концентраций элементов в эталоне NIST 612 от стандартных значений в зависимости от летучести элементов. Поскольку на сегодняшний день не существует надежных количественных параметров, характеризующих

летучесть элементов в процессе абляции, то для их ранжирования по степени летучести, как правило, применяют температуру конденсации элементов в Солнечной системе («in solar nebula») [Lodders, 2003]. В отличие от температуры кипения или плавления, этот параметр

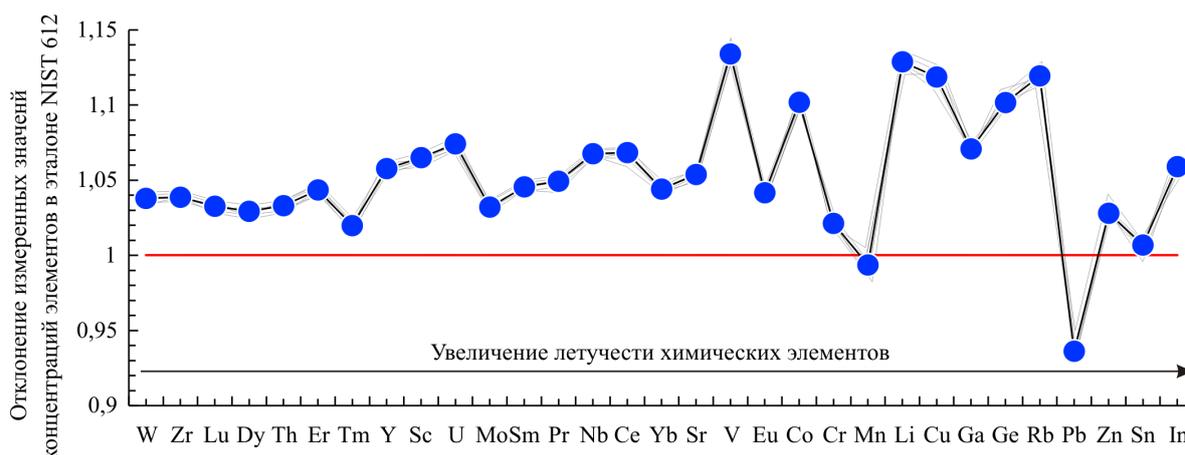


Рис. 8. Отклонение измеренных концентраций элементов в эталоне NIST 612 от аттестованных значений концентраций (рассчитанное как отношение измеренных концентраций к аттестованным) в зависимости от летучести элементов (круг – среднее значение). Элементы ранжированы в последовательности увеличения элементарной температуры конденсации

отражает термодинамические взаимодействия элементов в многокомпонентных оксидо-силикатных системах. На рис. 8 видно, что погрешность определения концентрации рассеянных элементов (рассчитанную как отношение измеренных концентраций к аттестованным значениям концентрации) возрастает в ряду от тугоплавких к летучим элементам.

Результаты проведенных нами исследований химического состава мономинеральных достаточно гомогенных (на изучаемом уровне) объектов (хромитов, магнетитов), подтверждают, что точность определения концентраций редких элементов (величина RSD) при LA-ICP-MS анализе коррелирует с их летучестью.

В отличие от рудных минеральных фаз, для силикатных стекол исследование фракционирования химических элементов при лазерном испарении [Gaboardi, Humayun, 2009] показало, что точность анализа существенно уменьшается и по мере увеличения их прозрачности. Это связано с тем, что при увеличении прозрачности стекол доля тугоплавких элементов снижается, и соответственно возрастает объем летучих элементов, и, как следствие, в целом возрастают погрешности определения их концентраций.

При LA-ICP-MS анализе может возникать «матричный эффект» в случае резких отличий физико-химических свойств исследуемых образцов от стандартных эталонов. В идеале для каждого типа изучаемого объекта необходимо использовать стандартный образец с соответствующей по минеральному и химическому составу матрицей, что на практике невозможно осуществить. Для нивелирования эффекта влияния матрицы на точность определения может использоваться метод «внутреннего стандарта» [Jackson, 2008], включающего в себя

нормирование по элементу с известной концентрацией. В качестве нормирующего элемента для силикатных пород, как правило, используют Ca [Jackson, 2008; Gaboardi, Humayun, 2009]. Многими исследователями было показано, что на практике вполне корректные результаты могут быть получены при использовании стандарта NIST 612 при анализе не только силикатных фаз, но и фосфатов [Jackson, 2008; Вотяков, Адамович, 2011] и карбонатов [Sylvester, 2008], даже без учета «внутреннего стандарта».

Дополнительно авторами статьи ставились серии экспериментов по оценке возможностей применения метода лазерного пробоотбора при изучении гетерогенных природных объектов с «тонкозернистым» строением – магматических пород, метаморфически измененных вулканических стекол. Данной работе предшествовали эксперименты по изучению методом LA-ICP-MS химического состава тонкозернистых хемогенных архейских силицитов Койкарской и Эльмусской структур [Светов и др., 2011], ростров белемнитов и юрских глауконитовых глин [Светов, Светова, 2013], давших положительные результаты.

Объектом нового этапа исследований стали детально изученные ранее палеопротерозойские пикробазальты Ялгубского кряжа, имеющие ликвационные обособления [Светов, 2013; Светов, Голубев, 2013] и ликвационные образования в пикритах Печенгской структуры [Светов и др., 2011].

С применением лазерного пробоотбора (рис. 9) выполнялся анализ состава матрикса и ликвационных образований (вариолей, линз), имеющих радиально-лучистые структуры, и структуры, сформированные игольча-

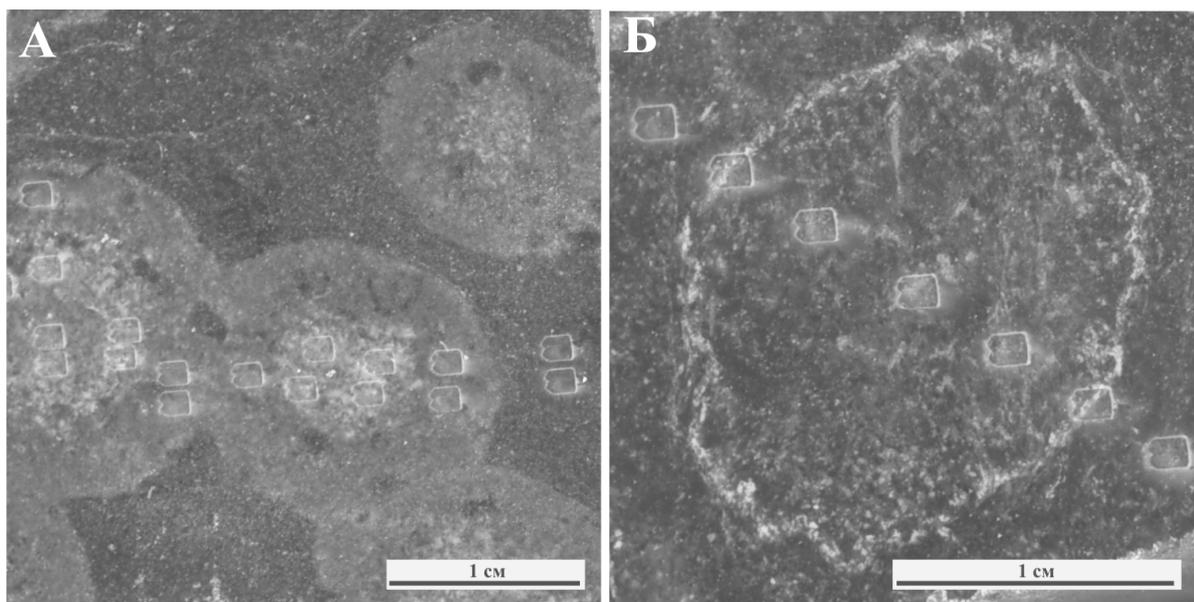


Рис. 9. Пример разметки областей лазерного пробоотбора (видны прямоугольные следы лазерного испарения) на аншлифе вариолитовой лавы пикробазальта Ялгубской структуры (А) и пикрита Печенгской структуры (Б)



Рис. 10. Следы «дорожек» лазерного пробоотбора (показаны стрелками) при изучении ликвационной неоднородности (в данном случае проводилось опробование центральных частей ликвационных глобул-микровариолей) в пикритах Печенги (А) и базальтах Ялгубы (В)

тими микролейстами клинопироксена – авгита в стекловатой однородной массе. Матрикс пород выполнен плагиоклаз-пироксен-амфибол-хлоритовым материалом и хлоритизированным, биотитизированным и эпидотизированным стеклом. Ядра в вариолях имеют лучисто-волоконистое строение, сложены волокнами и микролитами плагиоклаза. В этой же массе встречаются вкрапленники моно-

клинного пироксена, которые расположены внутри вариолей и в основной массе [Светов, 2013].

В данных экспериментах анализ проводился в стандартном режиме работы лазера по профильным линиям (применялась «П» образная разметка профиля), покрывающим область в среднем от 400 x 400 мкм до 600 x 400 мкм (рис. 10).

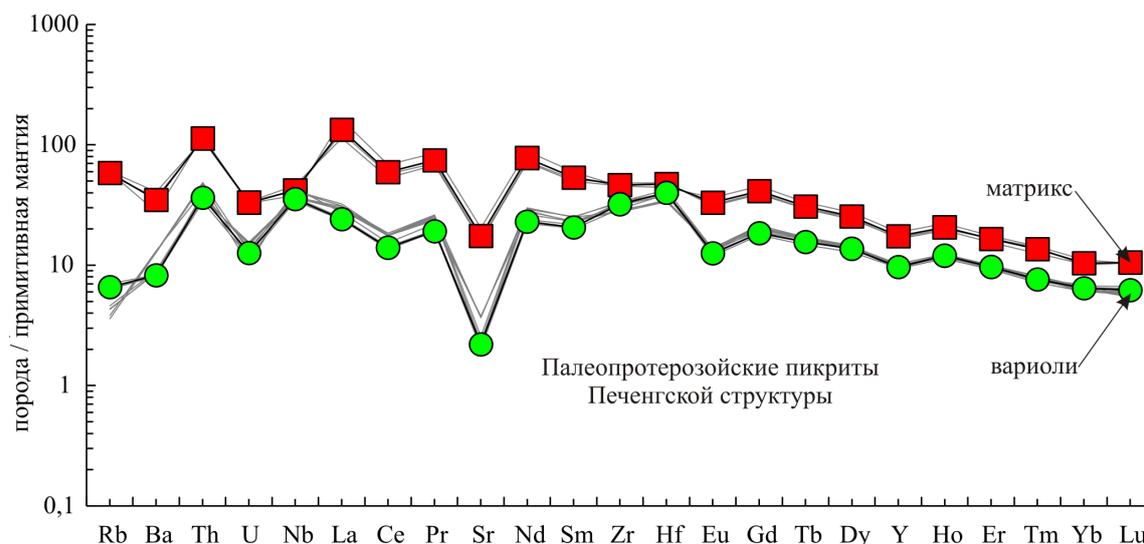


Рис. 11. Содержания рассеянных элементов, нормированные к примитивной мантии [Sun, McDonough, 1989], в раскристаллизованном стекловатом матриксе (квадрат – средняя концентрация) и вариолитах (круг – средняя концентрация) палеопротерозойских пикритов Печенгской структуры, полученные методом LA-ICP-MS. Для матрикса выполнена серия из трех прожигов в одной точке, для вариолей опробовано 3 точки по 3 прожига

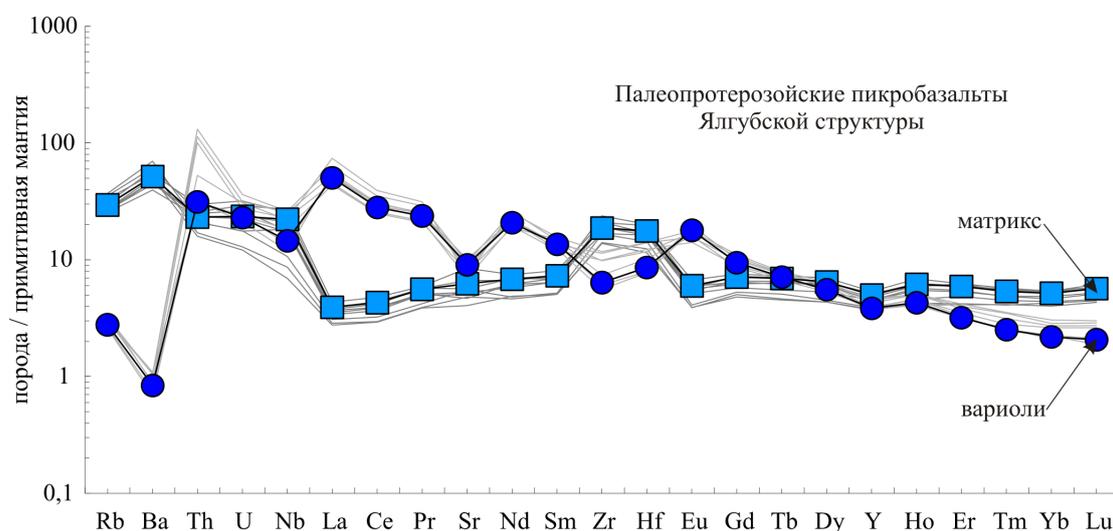


Рис. 12. Содержания рассеянных элементов, нормированные к примитивной мантии [Sun, McDonough, 1989], в раскристаллизованном стекловатом матриксе (квадрат – средняя концентрация) и вариолитах (круг – средняя концентрация) палеопротерозойских пикробазальтов Ялгубской структуры, полученные методом LA-ICP-MS. Для матрикса выполнены 3 серии из 3 прожигов в каждой точке, для вариолей опробовано 2 точки по 3 прожига

Полученные во всех случаях результаты показали прекрасную сходимость в повторяющихся сериях анализов и малую разницу в концентрациях, полученных при первом, втором или третьем измерении (рис. 11, 12). Основное преимущество использования лазерного пробоотбора в данных примерах – это детальное изучение химического состава всех видов ликвационных образований (а не валовых составов пород), что позволило предложить принципиально новый механизм возникновения ликвационного фракционирования в расплаве за

счет инициальной контаминации [Светов, 2013; Светов, Голубев, 2013].

Важно отметить, что LA-ICP-MS анализу породных литотипов предшествовало детальное изучение проб методами сканирующей электронной и лазерной микроскопии для разметки областей максимально однородных по своей внутренней структуре для последующего лазерного пробоотбора.

Форма областей «прожига» может задаваться при настройке процедуры абляции, главная задача при этом – контроль попадания лазером

в заданную область, чтобы исключить контаминацию материалом из смежных областей пробы и получение недостоверных данных.

Проведенное исследование позволило разработать логическую схему LA-ICP-MS химического изучения, как гомогенных, так и гетерогенных природных объектов (пород мафитового состава и их минералов), включающую целый набор предварительных исследований, базирующихся на сканирующей электронной и лазерной микроскопии с целью выбора максимально гомогенных областей для химического изучения.

Выводы

Проведенные исследования показали, что анализ состава горных пород и минералов, выполняемый в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН методами ICP-MS и LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific), является высокоэффективным и точным инструментом в определении химического состава докембрийских мафитовых и ультрамафитовых пород.

1. В ходе работы установлено, что погрешность измерений химического состава валовых проб методом ICP-MS для большинства элементов составляет в среднем 4,5–10 %, Cr, Zn, Sc, Th, Ga, Be характеризуются погрешностью измерений 10–13 %, Pb и Ta > 20 %. Тем не менее, для оценки качества измерений в каждой конкретной партии анализируемых образцов необходим постоянный контроль точности измерения, как на основе аттестованных стандартов, так и внутрилабораторных стандартных проб.

2. Существующая методика химического разложения позволяет получать стабильные воспроизводимые аналитические данные.

3. Анализ результатов измерения составов стекол NIST методом LA-ICP-MS показал удовлетворительную воспроизводимость и точность результатов. Однако при анализе природных объектов возникает целый ряд проблем, в частности, гетерогенность и зональность образцов, наличие в них твердофазных и газовой-жидких включений, наличие сростков в образцах минеральных фракций и т. д. Решение части этих проблем возможно с применением дополнительных методов изучения – сканирующей электронной и лазерной микроскопии. Таким образом, применение методики LA-ICP-MS для анализа химического состава гетерогенных объектов требует не только корректной постановки аналитической задачи исследования, но и особо тщательного выбора области изучения и экспериментального подбора режимов лазерного испарения.

4. Несмотря на существующие проблемы при LA-ICP-MS изучении мафических пород, данный метод открывает существенные перспективы – возможность на микроуровне изучать процессы магматической дифференциации расплавов (фракционирования, ликвации), анализируя не только валовые составы пород, а составы систем микроуровня, что делает исследование более корректным и адаптированным к изучению природных систем.

Авторы признательны Я. В. Бычковой, критические замечания которой позволили существенно улучшить статью.

Представленная работа отражает аналитические и методические выводы, полученные в ходе реализации проектов, выполненных при поддержке РФФИ: 13-05-00402А, 14-35-5019, 14-05-00432. Экспериментальная часть работы является вкладом в выполнение госзаданий (темы № 200 и 203, реализуемые в ИГ КарНЦ РАН).

Литература

Адамович Н. Н., Палесский С. В. Масс-спектрометрический анализ локального микроэлементного состава минералов: методические аспекты // Труды ИГ УрО РАН. 2010. Вып. 157. С. 305–309.

Вотьяков С. Л., Адамович Н. Н. О процессах лазерного испарения и использовании водных стандартов при ла-исп-мс-анализе // Литосфера. 2011. № 4. С. 56–69.

Карандашев В. К., Туранов А. Н., Орлова Т. А. и др. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. 73. С. 12–22.

Каталог стандартных образцов природных и техногенных сред. 2009. С. 76.

Кожевников В. Н., Земцов В. А. Гидротермальные цирконы из рудных амфиболитов массива Травяная Губа, Северная Карелия // Труды КарНЦ РАН. 2014. Серия Геология докембрия. № 1. С. 76–90.

Рыбникова З. П., Светов С. А., Вревский А. Б. и др. Акцессорные хромшпинелиды из мезоархейских коматиитов Фенноскандинавского щита // Литосфера. 2014. № 6. С. 3–13.

Светов С. А. Магматические системы зоны перехода океан-континент в архее восточной части Фенноскандинавского щита. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. 230 с.

Светов С. А. Контаминация – как фактор инициализации ликвационного фракционирования базальтовых расплавов // Литосфера. 2013. № 2. С. 3–19.

Светов С. А., Голубев А. И. Ликвация в базальтовых расплавах: Морфологические признаки, геохимическая характеристика и причины возникновения // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2013. Серия Геология. № 3. С. 65–80.

Светов С. А., Светова А. И., Назарова Т. Н., Парамонов А. С. Редкие и редкоземельные элементы в зоне локального гипергенеза // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. Вып. 14. С. 177–183.

Светов С. А., Светова Е. Н. Геохимическая характеристика ростров белемнитов как отражение изменения палеоэкологических условий морских бассейнов // Вестник Института геологии КомиНЦ ЦРО РАН. 2013. № 5. С. 2–5.

Светов С. А., Смолькин В. Ф., Парамонов А. С. Коровая контаминация – как фактор инициализации ликвационной дифференциации в силикатных системах // Материалы Междунар. конф. «Современное состояние наук о Земле», посвященной памяти Виктора Ефимовича Хаина, 1–4 февраля 2011 года. М.: МГУ, 2011. С. 1647–1652.

Светова Е. Н., Светов С. А., Степанова А. В., Парамонов А. С. Перспективы использования прецизионного метода LA-ICP-MS для решения проблемы типоморфизма кварца // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. Вып. 14. С. 184–189.

Светова Е. Н., Светов С. А. Агатовая минерализация в эффузивах суйсарского комплекса Центральной Карелии // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия Естественные и технические науки. 2014. № 4 (141). С. 61–66.

Светова Е. Н., Светов С. А., Данилевская Л. А. Редкие и редкоземельные элементы в кварце как индикаторы условий минералообразования // Труды Карельского научного центра РАН. 2012. Сер. Геология докембрия. № 3. С. 137–144.

Седаева К. М., Майорова Т. П., Устюгова К. С. и др. Пирит осадочных и магматических комплексов горного Крыма и его минералого-геохимическая характеристика // Вестник Московского университета. Сер. 4: Геология. 2013. № 5. С. 45–56.

Смолькин В. Ф., Светов С. А. Генезис глобулярных и вариолитовых лав коматиитов, пикритов и ассоциирующих с ними толеитовых базальтов докембрия (Кольский полуостров, Карелия) // Физико-химические проблемы эндогенных геологических процессов: международный симпозиум, посвященный 100-летию академика Д. С. Коржинского: тез. докладов. М., 1999. С. 55.

Степанова А. В., Самсонов А. В., Ларионов А. Н. Заключительный эпизод магматизма среднего палеопротерозоя в Онежской структуре: данные по долеритам Заонежья // Труды Карельского научного центра РАН. 2014. Серия Геология докембрия. № 1. С. 3–16.

Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.

Черноножкин С. М., Сапрыкин А. И. Особенности лазерной абляции стекла и стали и их влияние на результаты ла-исп-мс анализа // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 4. С. 413–420.

Eggins S. M. Laser ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses // Geostandards Newsletter. 2003. Vol. 27, No 2. P. 147–162.

Furnes H., Dilek Y., DeWit M. Precambrian greenstone sequences represent different ophiolite types // Gondwana research. 2015. Vol. 27. P. 649–685.

Gaboardi M., Humayun M. Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: implications for matrix-independent standardization // J. Anal. At. Spectrom. 2009. Vol. 24. P. 1188–1197.

Hoffmann J. E., Nagel T. J., Müunker C. et al. Constraining the process of Eoarchean TTG formation in the Itsaq Gneiss Complex, southern West Greenland // Earth and Planetary Science Letters. 2014. Vol. 388. P. 374–386.

Huang H., Fryer B. J., Polat A., Pan Y. Amphibole, plagioclase and clinopyroxene geochemistry of the Archean Fiskensasset Complex at Majorqap qáva, southwestern Greenland: Implications for Archean petrogenetic and geodynamic processes // Precambrian Research. 2014. Vol. 247. P. 64–91.

Jackson S. E. Calibration strategies for elemental analysis by LA-ICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and Outstanding Issues (P. Sylvester, eds.) // Mineral. Assoc. Can. Short Course Series. 2008. Vol. 40. P. 169–185.

Jackson S. E. The application of Nd: YAG lasers in LA-ICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: principles and applications (P. Sylvester, eds.) // Mineral. Assoc. Can. Short Course Series. 2001. Vol. 29. P. 29–45.

Jarvis K. E., Williams J. G. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): a rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples // Chemical Geology. 1993. Vol. 106. P. 251–262.

Kröner A., Hoffmann J. E., Xie H. et al. Generation of early Archaean grey gneisses through melting of older crust in the eastern Kaapvaal craton, southern Africa // Precambrian Research. 2014. Vol. 255. P. 823–846.

Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences principles and applications / P. Sylvester, St. John's // Newfoundland: Mineralogical Association of Canada. 2001. Vol. 29. 252 p.

Lodders K. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements // The Astrophysical Journal. 2003. Vol. 591. P. 1220–1247.

Medvedev P. V., Chazhengina S. Y., Svetov S. A. Application of raman spectroscopy and high-precision geochemistry for study of stromatolites // V Международный симпозиум «Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах». 20–22 октября. СПб., 2014. С. 108–110.

Santosh M., Shaji E., Tsunogae T. et al. Suprasubduction zone ophiolite from Agali hill: Petrology, zircon SHRIMP U–Pb geochronology, geochemistry and implications for Neoproterozoic plate tectonics in southern India // Precambrian Research. 2013. Vol. 231. P. 301–324.

Stepanova A. V., Salnikova E. B., Samsonov A. V. et al. The 2.31Ga mafic dykes in the Karelian Craton, eastern Fennoscandian shield: U–Pb age, source characteristics and implications for continental break-up processes // Precambrian Research. 2015. Vol. 259. P. 43–57.

Stepanova A. V., Samsonov A. V., Salnikova E. B. et al. Palaeoproterozoic Continental MORB-type Tholeiites in the Karelian Craton: Petrology, Geochronology, and Tectonic Setting // *Journal of Petrology*. 2014. Vol. 55. P. 1719–1751.

Sun S. S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes / A. D. Saunders, M. J. Norry (eds.) // *Magmatism in the ocean basins*. Geol. Soc. Spec. Publ. 1989. No 42. P. 313–345.

Sylvester P. J. Matrix effects in laser ablation-IC-MS. In *Laser ablation IC-MS in the Earth Sciences: Current practices and Outstanding Issues* (P. Sylvester, eds.) // *Mineral. Assoc. Can. Short Course Series*. 2008. Vol. 40. P. 67–78.

Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1964. 28(8). 1273–1285. doi: 10.1016/0016-7037(64)90129-2.

Wilson S. A. Data compilation for USGS reference materials, Hawaiian basalt, US Geological Survey open file. 1998.

Postupila v redaktsiyu 11.03.2015

References

Adamovich N. N., Palesskii S. V. Mass-spektrometricheskii analiz lokal'nogo mikroelementnogo sostava mineralov: metodicheskie aspekty [Mass spectrometry of local microelemental composition of minerals: methodological aspects]. *Tr. IGG UrO RAN*. Iss. 157. 2010. P. 305–309.

Votyakov S. L., Adamovich N. N. O protsessakh lazernogo ispareniiya i ispol'zovaniya vodnykh standartov pri la-isp-ms-analize [On laser ablation and water use standards for LA-ICP-MS analysis]. *Litosfera*. 2011. No 4. P. 56–69.

Karandashev V. K., Turanov A. N., Orlova T. A., Lezhnev A. E., Nosenko S. V., Zolotareva N. I., Moskvina I. R. Ispol'zovanie metoda mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi v elementnom analize ob"ektov okruzhayushchei sredy. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Use of the inductively coupled plasma mass spectrometry for element analysis of environmental objects. Industrial laboratory. Diagnostics of materials]. 2007. Vol. 73. P. 12–22.

Katalog standartnykh obraztsov prirodnykh i tekhnogennykh sred [Catalogue of standard samples of natural and man-made environments]. 2009. P. 76.

Kozhevnikov V. N., Zemtsov V. A. Gidrotermal'nye tsirkony iz rudnykh amfibolitov massiva Travyanaya Guba, Severnaya Kareliya [Hydrothermal zircons from ore amphibolites of the Travyanaya Guba massif, North Karelia]. *Trudy KarNTs RAN* [Proceedings of KarRC RAS]. 2014. No 1. P. 76–90.

Rybnikova Z. P., Svetov S. A., Vrevskii A. B., Klimovskaya E. A., Chazhengina S. Yu. Akmessornye khromshpinelidy iz mezoarkheiskikh komatiitov Fennoskandinavskogo shchita [Accessory chrome-spinels in Mesoarchean komatiites of the Fennoscandian shield]. *Litosfera*. 2014. No 6. P. 3–13.

Svetov S. A. Kontaminatsiya – kak faktor initsializatsii likvatsionnogo fraktsionirovaniya bazal'tovykh rasplavov [Contamination as a factor of initialization of liquid immiscibility in basaltic melts]. *Litosfera*. 2013. No 2. P. 3–19.

Svetov S. A. Magmaticheskie sistemy zony perekhoda okean-kontinent v arkhее vostochnoi chasti Fennoskandinavskogo shchita [Magmatic systems in the ocean-continent transition zone in the Archean of the eastern Fennoscandian Shield]. *Petrozavodsk: KarRC of RAS*, 2005. 230 p.

Svetov S. A., Golubev A. I. Likvatsiya v bazal'tovykh rasplavakh: Morfologicheskie priznaki, geokhimicheskaya kharakteristika i prichiny vozniknoveniya [Basaltic melt immiscibility. Morphologic features, geochemical properties and its origin]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Seriya Geologiya*. 2013. No 3. P. 65–80.

Svetov S. A., Svetova A. I., Nazarova T. N., Paramonov A. S. Redkie i redkozemel'nye elementy v zone lokal'nogo gipergeneza [Rare and rare earth elements in the local hypergenesis zone]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii* [Geology and mineral resources of Karelia]. *Petrozavodsk: KarRC of RAS*, 2011. Iss. 14. P. 177–183.

Svetov S. A., Svetova E. N. Geokhimicheskaya kharakteristika rostrov belemnitov kak otrazhenie izmeneniya paleoekologicheskikh uslovii morskikh basseinov [Geochemical characteristic of belemnite as reflection of change of paleoecologic condition of sea basins]. *Vestnik Instituta geologii KomiNTs TsRO RAN* [Herald of Institute of Geology Komi SC Ural Branch of RAS]. 2013. No 5. P. 2–5.

Svetov S. A., Smol'kin V. F., Paramonov A. S. Korovaya kontaminatsiya – kak faktor initsializatsii likvatsionnoi differentsiatsii v silikatnykh sistemakh [Crustal contamination as a factor of initialization of liquid immiscibility in silicate systems]. *Materialy mezhdunarodnoi konferentsii «Sovremennoe sostoyanie nauk o Zemle», posvyashchennoi pamyati Viktora Efimovicha Khaina, 1–4 fevralya 2011 goda*. M.: MGU, 2011. P. 1647–1652.

Svetova E. N., Svetov S. A., Stepanova A. V., Paramonov A. S. Perspektivy ispol'zovaniya pretsizionnogo metoda LA-ICP-MS dlya resheniya problemy tipomorfizma kvartsa [Prospects of LA-ICP-MS precision method application for solving quartz typomorphism problems]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii* [Geology and mineral resources of Karelia]. *Petrozavodsk: KarRC of RAS*, 2011. Iss. 14. P. 184–189.

Svetova E. N., Svetov S. A. Agatovaya mineralizatsiya v effuzivakh suisarskogo kompleksa Tsentral'noi Karelii [Agate mineralization in effusives of Suysar complex located in central Karelia]. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta* [Proceedings of Petrozavodsk State University]. *Ceriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki*. 2014. No 4 (141). P. 61–66.

Svetova E. N., Svetov S. A., Danilevskaya L. A. Redkie i redkozemel'nye elementy v kvartse kak indikatory uslovii mineraloobrazovaniya [Rare and rare earth elements in quartz as indicators of mineralogenesis]. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN [Proceedings of Karelian Research Centre of RAS]*. 2012. No 3. P. 137–144.

Sedaeva K. M., Maiorova T. P., Ustyugova K. S., Svetov S. A., Filippov V. N. Pirit osadochnykh i magmaticheskikh kompleksov gornogo Kryma i ego mineralo-geokhimicheskaya kharakteristika [Pyrites from sedimentary and magmatic complexes of the Crimean Mountains and its mineral-geochemical characteristics]. *Vestnik Moskovskogo universiteta [Moscow University Herald]*. Seriya 4: Geologiya. 2013. No 5. P. 45–56.

Smol'kin V. F., Svetov S. A. Genезis globulyarnykh i variolitovykh lav komatiitov, pikritov i assotsiiruyushchikh s nimi toleitovykh bazal'tov dokembriya (Kol'skii poluostrovov, Kareliya) [Genesis of globular and variolitic magmas of komatiites, picrites and associated tholeiitic Precambrian basalts (Kola peninsula, Karelia)]. Fiziko-khimicheskie problemy endogennykh geologicheskikh protsessov: mezhdunarodnyi simpozium, posvyashchennyi 100-letiyu akademika D. S. Korzhinskogo: tezisy dokladov. Moscow, 1999. P. 55.

Stepanova A. V., Samsonov A. V., Larionov A. N. Zaklyuchitel'nyi epizod magmatizma srednego paleoproterozoya v Onezhskoi strukture: dannye po doleritam Zaonezh'ya [The final episode of the middle Proterozoic magmatism in the Onega structure: data on trans-Onega dolerites]. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN [Proceedings of Karelian Research Centre of RAS]*. 2014. No 1. P. 3–16.

Teilor S. R., Mak-Lennan S. M. Kontinental'naya kora, ee sostav i evolyutsiya [The continental crust: its composition and evolution]. Moscow: Mir, 1988. 384 p.

Chernonozhkin S. M., Saprykin A. I. Osobennosti lazernoi ablyatsii stekla i stali i ikh vliyanie na rezul'taty la-isp-ms analiza [Ablation features of glass and steel and their effect on LA-ICP-MS results]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*. 2011. Vol. 15, No 4. P. 413–420.

Eggin S. M. Laser ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses. *Geostandards Newsletter*. 2003. Vol. 27, No 2. P. 147–162.

Furnes H., Dilek Y., DeWit M. Precambrian greenstone sequences represent different ophiolite types. *Gondwana research*. 2015. Vol. 27. P. 649–685.

Gaboardi M., Humayun M. Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: implications for matrix-independent standardization. *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. Vol. 24. P. 1188–1197.

Hoffmann J. E., Nagel T. J., Munker C., Næraa T., Rosing M. T. Constraining the process of Eoarchean TTG formation in the Itsaq Gneiss Complex, southern West Greenland. *Earth and Planetary Science Letters* 2014. Vol. 388. P. 374–386.

Huang H., Fryer B. J., Polat A., Pan Y. Amphibole, plagioclase and clinopyroxene geochemistry of the Archean Fiskensæset Complex at Majorqap qâva, southwestern Greenland: Implications for Archean petrogenetic and geodynamic processes. *Precambrian Research*. 2014. Vol. 247. P. 64–91.

Jackson S. E. Calibration strategies for elemental analysis by LA-ICP-MS. In *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and Outstanding Issues* (P. Sylvester, eds.). *Mineral. Assoc. Can. Short Course Series*. 2008. Vol. 40. P. 169–185.

Jackson S. E. The application of Nd: YAG lasers in LA-ICP-MS. In *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: principles and applications* (P. Sylvester, eds.). *Mineral. Assoc. Can. Short Course Series*. 2001. Vol. 29. P. 29–45.

Jarvis K. E., Williams J. G. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): a rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples. *Chemical Geology*. 1993. Vol. 106. P. 251–262.

Kröner A., Hoffmann J. E., Xie H., Munker C., Hegner E., Wan Y., Hofmann A., Liu D., Yang J. Generation of early Archaean grey gneisses through melting of older crust in the eastern Kaapvaal craton, southern Africa. *Precambrian Research*. 2014. Vol. 255. P. 823–846.

Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences principles and applications. Sylvester P. St. John's, Newfoundland: Mineralogical Association of Canada. 2001. Vol. 29. 252 p.

Lodders K. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*. 2003. Vol. 591. P. 1220–1247.

Medvedev P. V., Chazhengina S. Y., Svetov S. A. Application of raman spectroscopy and high-precision geochemistry for study of stromatolites. V Mezhdunarodnyi simpozium «Biokosnye vzaimodeistviya v prirodnykh i antropogennykh sistemakh», 20–22 oktyabrya. St. Petersburg, 2014. P. 108–110.

Santosh M., Shaji E., Tsunogae T., Ram Mohan M., Satyanarayanan M., Horie K. Suprasubduction zone ophiolite from Agali hill: Petrology, zircon SHRIMP U–Pb geochronology, geochemistry and implications for Neoproterozoic plate tectonics in southern India. *Precambrian Research*. 2013. Vol. 231. P. 301–324.

Stepanova A. V., Salnikova E. B., Samsonov A. V., Egorova S. V., Larionova Y. O., Stepanov V. S. The 2.31 Ga mafic dykes in the Karelian Craton, eastern Fennoscandian shield: U–Pb age, source characteristics and implications for continental break-up processes. *Precambrian Research*. 2015. Vol. 259. P. 43–57.

Stepanova A. V., Samsonov A. V., Salnikova E. B., Puchtel I. S., Larionova Y. O., Larionov A. N., Stepanov V. S., Shapovalov Y. B., Egorova S. V. Palaeoproterozoic Continental MORB-type Tholeiites in the Karelian Craton: Petrology, Geochronology, and Tectonic Setting. *Journal of Petrology*. 2014. Vol. 55. P. 1719–1751.

Sun S. S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. A. D. Saunders, M. J. Norry (eds.). *Magmatism in the ocean basins*. *Geol. Soc. Spec. Publ.* 1989. No 42. P. 313–345.

Sylvester P. J. Matrix effects in laser ablation-ICP-MS. In *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and Outstanding Issues* (P. Sylvester, eds.). *Mineral. Assoc. Can. Short Course Series*. 2008. Vol. 40. P. 67–78.

Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1964. 28(8). 1273–1285. doi: 10.1016/0016-7037(64)90129-2.

Wilson S. A. Data compilation for USGS reference materials, Hawaiian basalt, *US Geological Survey open file*. 1998.

Received March 11, 2015

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Светов Сергей Анатольевич

зам. директора по научным вопросам, д. г.-м. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: ssvetov@krc.karelia.ru

Степанова Александра Владимировна

ведущий научный сотрудник, к. г.-м. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: stepanov@krc.karelia.ru

Чаженгина Светлана Юрьевна

старший научный сотрудник, к. г.-м. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: chazhengina@mail.ru

Светова Евгения Николаевна

старший научный сотрудник, к. г.-м. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: ensvetova@igkrc.ru

Рыбникова Зоя Павловна

аспирант
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: zoya_rybnikova@mail.ru

Михайлова Анжела Ивановна

зав. лаб., к. х. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: geolog@krc.karelia.ru

Парамонов Арсений Сергеевич

ведущий физик
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: geolog@krc.karelia.ru

Эхова Марина Валерьяновна

ведущий химик
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: geolog@krc.karelia.ru

Колодей Владимир Александрович

ведущий физик
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: geolog@krc.karelia.ru

CONTRIBUTORS:

Svetov, Sergey

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: ssvetov@krc.karelia.ru

Stepanova, Alexandra

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: stepanov@krc.karelia.ru

Chazhengina, Svetlana

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: chazhengina@mail.ru

Svetova, Evgeniya

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: ensvetova@igkrc.ru

Rybnikova, Zoya

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: zoya_rybnikova@mail.ru

Mikhaylova, Anzhela

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: geolog@krc.karelia.ru

Paramonov, Arseniy

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: geolog@krc.karelia.ru

Ekhova, Marina

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: geolog@krc.karelia.ru

Kolodey, Vladimir

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: geolog@krc.karelia.ru