

УДК 550.84:543.42.061:552.31

ПРЕЦИЗИОННЫЙ ICP-MS АНАЛИЗ ДОКЕМБРИЙСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД: МЕТОДИКА И ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ

С. А. Светов*, **А. В. Степанова**, **С. В. Бурдюх**, **А. С. Парамонов**,
В. Л. Утицына, **М. В. Эхова**, **И. А. Теслюк**, **С. Ю. Чаженгина**,
Е. Н. Светова, **А. А. Конышев**

*Институт геологии КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН» (ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия, Россия, 185910), *ssvetov@krc.karelia.ru*

В статье обсуждаются результаты измерения состава раннедокембрийских базитов и гранитоидов восточной части Фенноскандинавского щита методом масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Показаны возможности измерения валового состава проб с использованием кислотного разложения образцов в открытой системе и с применением автоклавного разложения. Точность и воспроизводимость анализа оценена с использованием международных и российских стандартных образцов горных пород (BHVO-2, СГД-2А, GSP-2) и внутрिलाбораторного контрольного образца (С-1412).

Ключевые слова: масс-спектрометрия; индуктивно связанная плазма; элементы примеси; качество химического анализа; докембрийские горные породы

Для цитирования: Светов С. А., Степанова А. В., Бурдюх С. В., Парамонов А. С., Утицына В. Л., Эхова М. В., Теслюк И. А., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Конышев А. А. Прецизионный ICP-MS анализ докембрийских горных пород: методика и оценка точности результатов // Труды Карельского научного центра РАН. 2023. № 2. С. 73–86. doi: 10.17076/geo1755

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания КарНЦ РАН (Институт геологии КарНЦ РАН).

S. A. Svetov*, **A. V. Stepanova**, **S. V. Burdyukh**, **A. S. Paramonov**, **V. L. Utitsyna**,
M. V. Ekhova, **I. A. Teslyuk**, **S. Yu. Chazhengina**, **E. N. Svetova**, **A. A. Konyshev**.
**PRECISION GEOCHEMICAL (ICP-MS) ANALYSIS OF PRECAMBRIAN ROCKS:
THE METHOD AND ACCURACY ESTIMATION**

*Institute of Geology, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences (11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia), *ssvetov@krc.karelia.ru*

The article discusses the results of measuring the composition of Early Precambrian mafic rocks and granitoids of the eastern part of the Fennoscandian Shield by inductively coupled plasma mass spectrometric analysis (ICP-MS). It is demonstrated that the bulk

probe sample composition can be determined both by acid digestion of samples in an open system and by autoclave digestion. The accuracy and reproducibility of the analysis were monitored by analyzing the international and Russian standards and the in-house reference sample: BHVO-2, SHD-2A, GSP-2, C-1412.

Keywords: mass spectrometry; inductively coupled plasma; trace elements; quality of chemical analysis; precambrian rocks

For citation: Svetov S. A., Stepanova A. V., Burdyukh S. V., Paramonov A. S., Utitsyna V. L., Ekhova M. V., Teslyuk I. A., Chazhengina S. Yu., Svetova E. N., Konyshov A. A. Precision geochemical (ICP-MS) analysis of Precambrian rocks: the method and accuracy estimation. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2023. No. 2. P. 73–86. doi: 10.17076/geo1755

Funding. The study was carried out under state assignment to KarRC RAS (Institute of Geology KarRC RAS).

Введение

Большинство современных геологических исследований, как в фундаментальной, так и в прикладной области, базируются на прецизионном анализе состава горных пород и минералов. В настоящее время уровень и качество проводимых исследований определяется наличием современного оборудования, апробированных и сертифицированных методик, позволяющих получать достоверные высокоточные данные.

Результаты определения концентраций химических элементов в горных породах, донных осадках и почвах становятся надежной аналитической основой большинства геологических исследований в области петрологии, геодинамики, геохимии и геоэкологии [Тейлор, МакЛеннан, 1988; Condie, 2005; Pearce, 2008; Hoffmann et al., 2014; Furnes et al., 2015].

Необходимость получения надежных геохимических данных требует от аналитических лабораторий совершенствования методик пробоподготовки и решения ряда прикладных задач для обеспечения точности и воспроизводимости результатов химического анализа. Это приводит к существенному развитию не только аппаратной базы, но и методик аналитических исследований, способов пробоподготовки, включая методы химического разложения природных и синтетических образцов [Карандашев и др., 2007; Okina et al., 2018, 2020; Zhang, Hu, 2019].

Наиболее востребованным в геологии является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), позволяющий определять в пробах низкие (< 1 г/т) концентрации рассеянных элементов. Недостаток данного метода состоит в невозможности прямого анализа вещества и необходимости проведения затратных по ресурсам и времени процедур пробоподготовки.

Горные породы являются многокомпонентными минеральными системами и относятся к наиболее сложно разлагаемым типам проб. Полнота перевода проб в раствор при подготовке образцов горных пород к анализу является ключевым параметром, обуславливающим точность и воспроизводимость результатов определения концентраций рассеянных элементов. Адекватность перевода образцов горных пород в раствор определяется не только валовым химическим составом пробы и концентрацией главных породообразующих элементов, но и вариациями зернистости пород, степени и полноты их метаморфических преобразований [Okina et al., 2018, 2020].

К настоящему времени разработано несколько способов подготовки горных пород к анализу – кислотное разложение в открытой системе, кислотное разложение в условиях высоких температур и давлений, кислотное разложение в микроволновой печи, сплавление с флюсом и последующее кислотное разложение стекловатых дисков, перевод образца в легкоразлагаемые соединения посредством реакции с фторидом аммония (NH_4F), бифторидом аммония (NH_4HF_2) и перекисью водорода (H_2O_2) [Zhang, Hu, 2019 и ссылки в ней].

При довольно большом разнообразии методов наиболее адекватным, хотя и наиболее трудоемким и затратным, остается метод кислотного разложения в закрытой системе при высоких Р и Т (автоклавное разложение). Использование этого метода позволяет переводить в раствор такие сложноразлагаемые фазы, как циркон. Метод автоклавного разложения близок по времени экспозиции, пропорциям, составу используемых кислот к методикам подготовки циркона к U-Pb изотопному анализу методом ID-TIMS [Krogh, 1973].

Цель данной работы – оценка эффективности применяемых в Аналитическом центре Института геологии Карельского научного центра РАН (г. Петрозаводск) методов химического разложения проб докембрийских магматических и метаморфических пород при подготовке к ICP-MS анализу. Методической основой проводимых в указанном Аналитическом центре исследований является успешно применяемая с 2014 г. методика с кислотным разложением проб в открытой системе [Светов и др., 2015]. Методика автоклавного разложения проб использовалась в Аналитическом центре начиная с 2016 г. для плохо разлагаемых образцов, дававших осадок при переводе в раствор, в том числе большинства проб гранитоидов.

По мере накопления аналитических данных спектр пород, для которых целесообразно использование автоклавного разложения, существенно расширился и в настоящее время включает метабазиты, метаморфизованные в условиях зеленосланцевой, амфиболитовой, гранулитовой и эклогитовой фаций, гнейсы разного состава и метаморфизованные терригенные породы.

С сентября 2022 г. измерения в Аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН проводятся на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent Technologies, Singapore), поэтому в статье проанализированы результаты измерения аттестованных стандартных образцов, внутрилабораторного стандартного образца и четырех тестовых проб метабазитов и гранитоидов из породных комплексов Юго-Восточной Фенноскандии в период с 15.09.2022 по 01.02.2023 г.

Аналитические методики

Образцы горных пород (или концентраты минералов) проходят предварительную подготовку по принятой в ИГ КарНЦ РАН стандартной схеме, включающей дробление с использованием щековой дробилки ДГЩ 100×60, квартование и стирание навесок массой 30 г с использованием вибрационного стирателя ИВ-4 со стальными гарнитурами.

Контроль качества стирания производится для выборочных проб с определенной периодичностью с помощью лазерного анализатора размеров частиц Beckman Coulter LS 13 320XR, что позволяет обеспечить необходимую гомогенность проб.

Разложение образцов горных пород проводится двумя методами – в открытой системе и в автоклавах.

Разложение путем кислотного вскрытия в открытой системе (методика НСАМ 499-АЭС/МС)

Данный вид пробоподготовки максимально востребован при изучении пород ультраосновного, основного ряда и их метаморфизованных аналогов (перидотитов, дунитов, пикритов, базальтов, серпентинитов, актинолититов, хлоритов и им подобных).

Методика подробно рассмотрена в работе [Светов и др., 2015], однако появившаяся необходимость использования отечественных особо чистых кислот (ОСЧ) требует проведения дополнительных предварительных процедур и тщательного контроля холостого загрязнения, поэтому процедура разложения в открытой системе подробно описывается ниже.

В рассматриваемый период измерений, а также в настоящее время при разложении используются соляная кислота (HCl) 35–38% ОСЧ марка 20-4 ГОСТ 14261-77, азотная кислота (HNO₃) 70% ОСЧ марка 18-4 ГОСТ 11125-84, фтористоводородная кислота (HF) 46–49% ОСЧ марка 27-5 ТУ 2612-007-56853252-2010, производства РФ.

Данные кислоты в лаборатории проходят дополнительную очистку путем перегонки в системе «PTFE / PFA Subboiling Eco IR». Также применяется хлорная кислота (HClO₄) 70–72% марки «For analysis», производства Merck (Германия), без дополнительной очистки. Вода подготавливается с помощью дистиллятора и деионизатора серии «Водолей», производства НПП «Химэлектроника». Качество полученной воды контролируется по параметрам удельной электропроводности и водородному показателю (рН).

Состав холостых проб контролируется перед каждым измерением. В холостых пробах при использовании в рабочем процессе ОСЧ кислот указанных выше марок концентрации V, Rb, Sr, Cs, Ho, Tm, Lu, Ta и ряда других элементов превышают порог чувствительности масс-спектрометрического метода (табл. 1). Химическое загрязнение максимально проявлено по V, Rb, Sr, Cs, Ho, Tm, Lu, Ta, а содержание Y, Eu, Tb, Dy, Er, Yb, Hf находится на пороге чувствительности метода. Высокие значения стандартных отклонений и относительного стандартного отклонения (RSD) в случае измерения холостых проб связаны с вариациями состава применяемых реактивов от партии к партии, влиянием неконтролируемых загрязнений, связанных прежде всего с чистотой воздуха в системе вентиляции и концентрациями элементов на пороге предела их обнаружения.

Таблица 1. Предел обнаружения (ПО) химических элементов (в ppm) на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent Technologies, Singapore), средний состав холостых проб (ХП (СР)), стандартное отклонение (СО) и относительное стандартное отклонение (RSD %) для холостых проб, полученное на основе 60 измерений

Table 1. Detection limit (ПО) of chemical elements (in ppm) on an Agilent 7900 quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (Agilent Technologies, Singapore), mean composition of blank samples (ХП (СР)), standard deviation (СО) and relative standard deviation (RSD %) for blank samples obtained through 60 measurements

Элемент Element	ПО*	ПО**	ХП (СР)	СО	RSD %
Li	0,82	1,61	0,43	0,39	39,5
Be	0,12	0,07	0,03	0,01	99,0
Sc	5,21	1,56	0,41	0,39	31,2
V	0,76	32,0	8,68	7,79	40,6
Cr	7,07	9,44	2,49	2,32	38,0
Co	0,18	0,18	0,06	0,04	71,4
Ni	4,03	1,51	0,47	0,35	82,8
Cu	7,08	2,81	0,72	0,70	37,2
Zn	13,04	7,13	1,81	1,77	53,5
Ga	0,12	0,10	0,04	0,02	80,7
Rb	0,13	0,78	0,21	0,19	49,3
Sr	0,23	1,04	0,33	0,24	90,2
Y	0,05	0,12	0,05	0,02	93,1
Zr	0,62	0,49	0,13	0,12	65,8
Nb	0,11	0,23	0,06	0,06	54,2
Mo	0,66	0,52	0,17	0,12	80,7
Cd	0,19	0,11	0,04	0,02	69,9
Cs	0,02	0,27	0,07	0,07	77,8
Ba	0,67	3,02	0,67	0,79	64,7
La	0,15	0,24	0,07	0,06	76,4
Ce	0,19	0,29	0,08	0,07	85,8
Pr	0,03	0,07	0,03	0,01	97,7
Nd	0,14	0,07	0,03	0,01	116
Sm	0,04	0,05	0,03	0,01	108
Eu	0,02	0,05	0,03	0,01	108
Gd	0,04	0,05	0,03	0,01	105
Tb	0,02	0,04	0,02	0,004	118
Dy	0,03	0,04	0,03	0,01	111
Ho	0,01	0,04	0,02	0,01	117
Er	0,02	0,04	0,02	0,01	116
Tm	0,01	0,04	0,02	0,004	116
Yb	0,02	0,04	0,02	0,01	114
Lu	0,01	0,05	0,03	0,01	107
Hf	0,02	0,12	0,03	0,03	74,4
Ta	0,03	0,13	0,04	0,03	106
W	0,24	0,25	0,08	0,06	71,0
Pb	0,52	1,00	0,26	0,25	52,9
Th	0,34	0,06	0,03	0,01	104
U	0,04	0,05	0,03	0,01	103

Примечание. Расчет пределов обнаружения (ПО) производился по формуле: $ПО = Ci + 3S$, где: Ci – среднее содержание изотопа i при измерениях растворов контрольных образцов; S – стандартное отклонение для изотопа i при измерении контрольных образцов. $ПО^*$ рассчитано для ХП, подготовленных с использованием особо чистых кислот марки «For trace metal analysis»; $ПО^{**}$ рассчитано для ХП, подготовленных с использованием российских особо чистых кислот.

Note. The detection limits (ПО) were calculated by the formula: $ПО = Ci + 3S$, where: Ci – average content of isotope i when measuring the solutions of the control samples; S – standard deviation for isotope i when measuring the control samples. $ПО^*$ were calculated for ХП prepared with the use of ultrapure acids For trace metal analysis; $ПО^{**}$ were calculated for ХП prepared with the use of Russian ultrapure acids.

Для анализа состава горных пород используются навески массой 100 мг. Вместе с анализируемыми образцами выполняется разложение стандартных образцов. Образцы помещают в тефлоновые стаканы объемом 50 мл, смачивают несколькими каплями деионизированной воды, добавляют 0,5 мл концентрированной $HClO_4$, 3 мл концентрированной HF и 0,5 мл HNO_3 . Раствор в закрытых крышками тефлоновых стаканах доводят до кипения и прогревают в течение 30 мин на плитке с постоянно поддерживаемой температурой 200 °С. Затем растворы в открытых стаканах упаривают до появления интенсивных белых паров, после чего снимают с плитки, охлаждают, стенки стаканов омывают 3–4 мл деионизированной воды и упаривают до влажных солей. Затем в каждый стакан добавляют 2 мл концентрированной HCl и 0,2 мл 0,1М раствора борной кислоты (H_3BO_3) и растворы упаривают до 0,5 мл. Полученные растворы переносят в полиэтиленовые бюксы, добавляют 0,2 мл раствора, содержащего 10 мг/дм³ ^{115}In (внутренний стандарт при масс-спектральных измерениях), и разбавляют деионизированной водой до 20 мл, получая основные растворы.

В случае неудовлетворительного разложения образца в открытой системе (выпадения осадка, помутнения раствора и т. п.) повторное разложение производится в закрытой системе – системе автоклавов с резистентным нагревом МКП-05 производства ООО «АНКОН-АТ-2» (Россия). Система позволяет одновременный нагрев шести автоклавов до максимальной температуры 240 °С при давлении до 20 МПа (200 бар). Автоклавное разложение широко применяется к образцам кислых и щелочных горных пород (гранитов, сиенитов, гранодиоритов) и некоторым видам высококремнистых осадочных пород (кварцитам, аркозам). Кроме того, опыт работы с метаморфизованными базитами показывает, что в случае высокого содержания метаморфического циркона в породах необходимо также проводить автоклавное разложение образцов.

Кислотное разложение в автоклавах

Для анализа состава горных пород используются навески массой 50 мг. Образцы помещают в тефлоновые реакционные камеры (стаканы) объемом 30 см³, добавляют 2 мл концентрированной HF и 0,5 мл HNO_3 , перемешивают, закрывают крышкой и выдерживают в течение 12 часов при комнатной температуре.

Тефлоновые реакционные камеры ставят на плитку с постоянно поддерживаемой температурой 200 °С, растворы упаривают до

прекращения дымов. После этого добавляют 2 мл HF и 0,5 мл концентрированной HClO₄. Реакционные камеры закрывают крышками, помещают в автоклав и выдерживают в течение 1 часа при 160 °С, в течение 1 часа при 180 °С, затем в течение 1,5 часа при 200 °С.

Реакционные камеры охлаждают до комнатной температуры, вскрывают, ставят на плитку, растворы упаривают до прекращения дымов. Добавляют 1,5 мл HCl и 0,5 мл HNO₃. Реакционные камеры закрывают крышками, помещают в автоклав и выдерживают в течение 1 часа при 160 °С.

Далее реакционные камеры вновь вскрывают, ставят на плитку, растворы упаривают до прекращения дымов, добавляют 1,5 мл HCl и 0,5 мл HNO₃. Закрывают камеры крышками, помещают в автоклав и выдерживают в течение 1 часа при 160 °С.

На заключительном этапе реакционные камеры вскрывают, ставят на плитку, растворы упаривают до прекращения дымов, добавляют 1 мл HNO₃ и 2 мл HCl, нагревают получившийся раствор на плитке до исчезновения бурого цвета.

Полученные растворы переносят в полиэтиленовые бюксы, добавляют 0,2 мл раствора, содержащего 10 мг/дм³ ¹¹⁵In (внутренний стандарт при масс-спектральных измерениях), и разбавляют деионизированной водой до 20 мл, получая основной раствор.

В каждой партии из 18 образцов, независимо от способа разложения, анализируются холостая проба и стандартный образец СГД-2А, которые проходят с другими образцами в партии аналогичную процедуру разложения. Помимо СГД-2А, результаты измерений которого являются основой внутрилабораторного контроля качества, в каждой партии анализируются стандартные образцы, близкие по минеральному составу к анализируемым пробам горных пород. При анализе донных отложений, почв и других природных образцов используются соответствующие стандартные образцы.

Для съемки на масс-спектрометре используются разбавленные в 20 раз основные растворы. Массы используемых навесок, масса переведенных проб, масса аликвоты при разбавлении пробы, масса аликвоты внутреннего стандарта с точностью до 4-го знака фиксируются в электронных таблицах и применяются в последующих расчетах.

Измерение концентраций химических элементов

В Аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН измерения выполняются на квадрупольном

масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent Technologies, Singapore). В лаборатории ведется постоянный контроль параметров микроклимата, влияющих на качество измерений, с записью в соответствующий журнал. Температура поддерживается с помощью системы кондиционирования, ее колебания не превышают 2 °С в час и 5 °С за весь период съемки. Влажность не превышает 80 %. Каждая аналитическая сессия включает в себя несколько этапов:

- настройку и стабилизацию параметров прибора, масс-калибровку квадруполья, при необходимости установку усиливающих напряжений и перекрестную калибровку детектора;

- промер настроечного раствора, фиксацию чувствительности детектора и уровня мешающих воздействий (уровень оксидных и двузарядных ионов);

- промер блока калибровочных растворов. Калибровка проводится с использованием 68-элементного (ICP-MS-68A-A) и 13-элементного (ICP-MS-68A-B) стандартных растворов фирмы High-Purity Standards.

Измерение исследуемых образцов, контрольных образцов и холостых образцов выполняется группами по 15–20 шт., с промежуточным промером калибровочных блоков, что необходимо для фиксации дрейфа чувствительности прибора.

Результаты

Контроль качества измерений методом ICP-MS в рамках данного исследования проводился на стандартных образцах BHVO-2, СГД-2А, GSP-2 и внутрилабораторном стандарте С-1412, а также образцах базальтов (MBTm-R2, SS22-14-1) и гранитоидов (Ca-948-3, 010622-10) (табл. 2). Разложение тестовых проб проводилось в открытой системе и в автоклаве. Средние значения концентраций, стандартные отклонения и значения относительного стандартного отклонения (RSD) приведены в таблице 3.

Результаты измерений концентрации химических элементов в эталонных образцах мафитов (BHVO-2, СГД-2А, С-1412) характеризуются хорошей воспроизводимостью при разложении и в открытой системе, и в автоклавах. RSD для большинства элементов составляет менее 7 %, коэффициент корреляции между измеренными и аттестованными значениями концентраций химических элементов R² = 0,99 (рис. 1 и 2; табл. 3). Более высокие значения RSD (7–11 %) отмечены для Li, Cd, Cs, Tm, Lu, U. Максимально

Таблица 2. Химический состав (вес. %) аттестованных стандартов, внутрилабораторного стандарта (*in-house*) и тестовых проб мафитов и гранитов

Table 2. Chemical composition (wt. %) of certified standards, an *in-house* standard and test samples of mafites and granites

Стандарт Standard	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ^{tot}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Сумма Total
BHVO-2	49,90	2,73	13,50	12,30	нд	7,23	11,40	2,22	0,52	0,27	100,07
СГД-2А	46,40	1,71	14,88	11,66	0,17	7,00	10,97	2,82	2,96	1,01	99,58
GSP-2	66,08	0,66	14,90	4,90	нд	0,96	2,10	2,78	5,38	0,29	98,05
C-1412	48,02	1,83	13,26	18,74	0,27	5,61	9,68	2,22	0,27	0,10	100,00
Проба Sample											
MBTm-R2	50,55	2,14	7,51	12,05	0,32	3,98	19,78	0,11	2,96	0,60	100,00
SS22-14-1	50,50	1,46	12,54	11,99	0,18	9,65	11,51	1,02	1,00	0,14	100,00
Ca-948-3	66,13	0,08	10,01	16,53	0,18	3,85	0,26	0,15	2,79	0,02	100,00
010622-10	70,93	0,41	13,21	4,33	0,06	0,47	2,13	2,78	5,62	0,06	100,00

Примечание. Здесь и в табл. 3 аттестованные стандарты: BHVO-2 – базальт, Гавайские острова, Геологическая служба США [Wilson, 1998], СГД-2А – эссекситовое габбро [Каталог..., 2009], GSP-2 – гранодиорит, Силвер Плум, Колорадо, Геологическая служба США [Wilson, 1998].

Внутрилабораторные стандарты (пересчитаны на безводный остаток): C-1412 – оливинсодержащий долерит о. Талвишари (оз. Пяозеро) [Stepanova et al., 2014]; MBTm-R2 – трахибазальт, р. Тулемайоки (Ладожская структура), SS22-14-1 – пикробазальт Ялгубского кряжа (Онежская структура) [Svetov et al., 2020], Ca-948-3 – сиенит, о. Речной, Онежская структура (коллекция А. В. Степановой), 010622-10 – гранит рапакиви (выборгит), Колатсельга (коллекция А. А. Конышева); нд – нет данных.

Note. Here and in Table 3 certified standards: BHVO-2 – basalt, Hawaiian Islands, USGS [Wilson, 1998], СГД-2А – essexite gabbro [Catalog..., 2009], GSP-2 – granodiorite, Silver Plume, Colorado, USGS [Wilson, 1998].

In-house standards (recalculated for anhydrous residue): C-1412 – olivine-containing dolerite, Talvishari Island (Lake Pyaozero) [Stepanova et al., 2014]; MBTm-R2 – trachybasalt, Tulemajoki River (Ladoga structure), SS22-14-1 – picrobasalt of the Yalgubsky Ridge (Onega structure) [Svetov et al., 2020], Ca-948-3 – syenite, Rechnoy Island, Onega structure (collected by A. V. Stepanova), 010622-10 – rapakivi granite (vyborgite), Kolatselga (collected by A. A. Konyshev); нд – no data.

высокие значения RSD (11–20 %) установлены для Ga, Cd при анализе эталонного образца СГД-2А с разложением в открытой системе.

Для гранитоидов (стандарт GSP-2, автоклавное разложение) полученные результаты характеризуются хорошей воспроизводимостью. RSD для большинства элементов составляет менее 7 %, коэффициент корреляции между измеренными и аттестованными значениями концентраций химических элементов $R^2 = 0,99$ (рис. 2; табл. 3). Более высокие значения RSD (7–11 %) отмечены для Li, Be, Cr, Ga, Cd, Tm, Lu, Hf, Pb, U. Величины RSD в диапазоне 11–17 % установлены только для Cu, Mo, Cd и W.

Традиционно кроме аттестованных международных стандартных образцов для контроля точности измерений в аналитической лаборатории используются внутрилабораторные (*in-house*) стандартные образцы.

В качестве внутреннего стандарта при анализе пород основного-ультраосновного состава с 2015 г. в Аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН используется образец оливинсодержащего долерита C-1412 (табл. 2, 3), отобранный в центральной части дайки долеритов мощно-

стью около 100 м на о.Талвишари (оз. Пяозеро) [Stepanova et al., 2014]. Этот образец ранее был геохимически, геохронологически и изотопно охарактеризован [Stepanova et al., 2014] и многократно проанализирован различными методами (XRF в ИГЕМ РАН; ICP-MS и ICP-AES в ИПТМ РАН; ICP-MS в ИГ КарНЦ РАН) [Светов и др., 2015]. По геохимическим характеристикам проба отвечает толеитовым базальтам 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, и слабо дифференцированный характер распределения РЗЭ. Такие характеристики образца делают его удобным для использования в качестве стандарта и позволяют оперативно реагировать на изменение качества анализа.

Образец C-1412 характеризуется хорошей сохранностью первичных магматических минеральных ассоциаций и в первом приближении является примером породы, для которой нет необходимости использовать автоклавное разложение. Вместе с тем сравнительный анализ концентраций циркония и других высоко-

Таблица 3. Результаты измерений содержания химических элементов (в ppm) в аттестованных стандартах и внутрилабораторном стандартном образце C-1412 методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent Technologies, Singapore) в Аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН в период с 01.09.2022 по 01.02.2023 г.

Table 3. Results of measurements of the chemical elements content (in ppm) in certified standards and *in-house* standard sample C-1412 by the ICP-MS method on an Agilent 7900 quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (Agilent Technologies, Singapore) at the Analytical centre of the Institute of Geology KarRC RAS from 01.09.2022 to 01.02.2023

Элемент Element	BHVO-2*			BHVO-2 O.C. (N=7)			BHVO-2 Авт. (N=10)			СГД-2А*			СГД-2А O.C. (N=45)		
	CO	CO	RSD %	CO	CO	RSD %	CO	CO	RSD %	CO	CO	RSD %	CO	CO	RSD %
Li	5			3,95	0,31	7,92	3,45	0,30	8,64	12	2		11,9	1,03	8,61
Be		0		1,00	0,06	6,43	0,91	0,09	9,56	1,9	0,3		1,75	0,14	8,19
Sc	32	1		32,3	0,71	2,19	31,3	1,71	5,46	26	3		22,2	0,79	3,55
V	317	11		339	4,75	1,40	325	13,6	4,18	250	24		258	11,1	4,32
Cr	280	19		297	8,86	2,98	237	8,74	3,70	58	5		58,4	2,28	3,90
Co	45	3		45,5	0,72	1,58	43,8	1,15	2,62	40	4		38,7	1,40	3,61
Ni	119	7		122	2,46	2,02	117	3,62	3,11	47	4		36,0	1,51	4,20
Cu	127	7		138	5,30	3,84	133	4,08	3,07	58	5		52,7	2,03	3,84
Zn	103	6		112	2,42	2,15	109	4,55	4,16	120	15		129	5,06	3,91
Ga	21,7	0,9		20,0	0,42	2,12	19,6	0,87	4,41	17	2		20,5	3,15	15,4
Rb	9,8	1		9,15	0,31	3,33	9,38	0,27	2,89	80	10		86,9	2,28	2,63
Sr	389	23		396	9,66	2,44	395	9,40	2,38	2240	140		2325	77,7	3,34
Y	26	2		24,3	0,39	1,59	24,1	0,44	1,81	30	3		28,2	0,83	2,94
Zr	172	11		178	4,22	2,37	179	2,84	1,59	219	16		214	6,27	2,93
Nb	18	2		18,5	0,19	1,02	17,9	0,42	2,32	8,4	1,3		8,04	0,30	3,78
Mo				6,04	0,04	0,60	4,01	0,25	6,29	1,4	0,2		0,96	0,09	9,52
Cd				0,22	0,02	8,45	0,20	0,02	11,95				0,18	0,04	19,5
Cs				0,07	0,01	8,73	0,08	0,01	7,87	3,3	0,5		3,59	0,12	3,43
Ba	130	13		131	1,60	1,22	133	3,61	2,72	1520	150		1550	51,4	3,32
La	15	1		15,4	0,37	2,41	15,7	0,49	3,15	82	10		84,4	2,50	2,96
Ce	38	2		38,7	1,23	3,18	39,2	1,23	3,14	163	20		184	5,22	2,83
Pr				5,40	0,08	1,45	5,46	0,13	2,34	20,7	3,7		22,6	0,69	3,05
Nd	25	1,8		24,5	0,37	1,50	24,9	0,73	2,91	89	11		91,0	2,59	2,85
Sm	6,2	0,4		6,17	0,06	1,04	6,32	0,37	5,82	17	2		16,1	0,37	2,28
Eu				2,15	0,04	2,06	2,09	0,03	1,46	3,9	0,5		4,24	0,135	3,18
Gd	6,3	0,2		6,88	0,15	2,12	6,70	0,24	3,52	11,5	2		12,2	0,42	3,44
Tb	0,9			1,02	0,06	6,29	1,01	0,04	3,43	1,5	0,2		1,53	0,05	3,16
Dy		0		5,62	0,24	4,30	5,53	0,15	2,79	6,2	1		6,66	0,19	2,91
Ho	1,04	0,04		1,03	0,05	5,10	1,01	0,02	2,37	1,1	0,2		1,13	0,04	3,65
Er				2,73	0,05	1,97	2,68	0,10	3,63	2,8	0,6		2,96	0,09	3,16
Tm				0,33	0,03	9,85	0,34	0,03	7,50	0,35			0,35	0,03	8,24
Yb	2	0,2		2,09	0,08	3,87	2,12	0,09	4,19	2,5	0,3		2,13	0,08	3,74
Lu	0,28	0,014		0,27	0,02	7,91	0,28	0,02	7,38	0,3	0,1		0,32	0,03	9,16
Hf	4,1	0,3		4,98	0,12	2,47	4,85	0,24	4,99	5,3	0,9		6,11	0,20	3,34
Ta	1,4			1,31	0,03	2,03	1,20	0,05	4,18	0,5	0,1		0,57	0,05	8,19
W				0,28	0,02	5,80	0,23	0,02	8,81				1,15	0,11	9,79
Pb				1,65	0,08	4,98	1,77	0,16	9,26	15	2		13,7	0,64	4,68
Th	1,2	0,3		1,25	0,06	4,57	1,42	0,07	5,06	8	1		7,55	0,26	3,50
U				0,46	0,04	8,20	0,45	0,02	5,15	1,8	0,3		1,85	0,08	4,19

Продолжение / continued

Элемент Element	СГД-2А Авт. (N=16)			C-1412			C-1412 O.C. (N=4)			C-1412 Авт. (N=4)			GSP-2*		GSP-2 Авт. (N=26)			
	CO	CO	RSD %	CO	CO	RSD %	CO	CO	RSD %	CO	CO	RSD %	CO	CO	RSD %	CO	RSD %	
Li	12,2	1,14	9,34	7,25	0,36		6,81	0,13	1,86	7,54	0,24	3,18	36	1		31,4	2,83	9,04
Be	1,81	0,14	7,51	0,43	0,02		0,48	0,01	2,95	0,43	0,01	3,42	1,5	0,2		1,34	0,13	9,55
Sc	21,7	1,17	5,40	39,7	1,99		40,44	0,68	1,69	41,8	2,02	4,84	6,3	0,7		6,63	0,46	6,93
V	248	11,07	4,47	462	23,1		441	6,15	1,39	453	15,5	3,43	52	4		54,6	3,34	6,12
Cr	46,9	4,83	10,3	47,3	2,36		43,9	0,64	1,46	35,0	0,93	2,66	20	6		18,4	1,33	7,23
Co	38,1	1,96	5,14	66,0	3,30		67,4	0,93	1,38	70,2	3,20	4,55	7,3	0,8		6,97	0,21	3,02
Ni	34,3	1,87	5,46	81,0	4,05		77,3	1,02	1,32	81,3	0,17	0,21	17	2		15,7	1,10	7,02
Cu	50,4	2,32	4,61	264	13,22		263	4,64	1,76	268	10,1	3,76	43	4		44,9	6,12	13,6
Zn	124	6,44	5,19	166	8,30		159	1,72	1,08	163	4,15	2,55	120	10		113	3,86	3,42
Ga	18,6	1,19	6,41	20,6	1,03		20,1	0,37	1,82	19,8	0,04	0,21	22	2		17,5	1,91	10,9
Rb	85,8	4,45	5,19	7,15	0,36		7,15	0,09	1,25	7,47	0,07	0,96	245	7		243	9,04	3,73
Sr	2292	101	4,43	115	5,74		121	1,52	1,26	130	4,27	3,28	240	10		238	9,29	3,90

Окончание табл. 3
Table 3 (continued)

Элемент Element	СГД-2А Авт. (N=16)			C-1412		C-1412 О.С. (N=4)			C-1412 Авт. (N=4)			GSP-2*		GSP-2 Авт. (N=26)		
	CO	RSD %		CO		CO	RSD %	CO	RSD %	CO		CO		CO	RSD %	
Y	27,9	1,42	5,08	24,3	1,22	24,5	0,43	1,76	25,4	1,13	4,47	28	2	24,9	0,94	3,77
Zr	220	8,01	3,64	69,4	3,47	65,2	1,07	1,65	64,4	1,37	2,13	550	30	560	33,4	5,95
Nb	8,01	0,32	4,01	4,83	0,24	4,81	0,09	1,86	5,19	0,15	2,97	27	2	26,2	1,03	3,93
Mo	0,83	0,09	10,4	0,5	0,02	0,36	0,03	8,66	0,36	0,01	2,93	2,1	0,6	2,34	0,30	12,9
Cd	0,18	0,03	13,9	1,72	0,09	0,23	0,003	1,54	0,23	0,01	5,44			0,43	0,05	12,0
Cs	3,53	0,18	5,21	0,26	0,01	0,27	0,004	1,45	0,24	0,02	9,43	1,2	0,1	1,16	0,07	6,03
Ba	1551	77,8	5,02	62,1	3,10	62,7	1,14	1,82	67,5	0,35	0,51	1340	44	1386	58,6	4,22
La	84,3	3,56	4,22	4,64	0,23	4,95	0,06	1,10	5,52	0,04	0,69	180	12	193	8,37	4,34
Ce	183	8,70	4,74	12,3	0,61	12,9	0,11	0,85	149	0,19	1,33	410	30	455	17,6	3,87
Pr	22,3	1,24	5,55	1,79	0,09	1,94	0,02	1,13	2,19	0,06	2,85	51	5	58,1	2,50	4,30
Nd	90,3	4,75	5,26	9,46	0,47	9,71	0,08	0,79	10,7	0,17	1,56	200	12	215	8,13	3,78
Sm	15,8	0,69	4,35	2,99	0,15	3,08	0,07	2,20	3,21	0,05	1,54	27	1	26,9	1,25	4,65
Eu	4,20	0,23	5,35	1,1	0,06	1,16	0,01	0,77	1,22	0,01	0,41	2,3	0	2,62	0,13	5,00
Gd	12,1	0,59	4,90	3,75	0,19	4,28	0,07	1,73	4,48	0,02	0,50	12	2	13,3	0,59	4,45
Tb	1,52	0,08	5,21	0,66	0,03	0,74	0,02	2,68	0,78	0,02	2,00			1,74	0,07	3,98
Dy	6,54	0,39	5,92	4,38	0,22	4,67	0,05	1,05	5,12	0,06	1,13	6,1		6,20	0,27	4,32
Ho	1,12	0,06	5,23	0,93	0,05	1,03	0,01	1,11	1,09	0,05	4,42	1	0,1	1,03	0,05	4,85
Er	2,95	0,16	5,57	2,82	0,14	2,99	0,05	1,73	3,25	0,08	2,52	2,2		2,95	0,13	4,40
Tm	0,36	0,04	9,64	0,41	0,02	0,44	0,01	2,13	0,47	0,004	0,91	0,29	0,02	0,32	0,03	9,92
Yb	2,11	0,12	5,57	2,74	0,14	2,83	0,08	2,67	3,09	0,03	0,80	1,6	0,2	1,83	0,09	4,99
Lu	0,32	0,03	9,82	0,39	0,02	0,44	0,01	2,07	0,49	0,01	2,33	0,23	0,03	0,26	0,03	9,53
Hf	6,15	0,41	6,59	2,17	0,11	2,12	0,12	5,74	2,58	0,06	2,30	14	1	15,3	1,12	7,27
Ta	0,52	0,06	10,6	0,6	0,03	0,36	0,03	7,22	0,35	0,03	9,75			0,90	0,06	6,83
W	1,08	0,09	8,58	0,17	0,01	0,14	0,01	3,87	0,12	0,01	7,82			0,35	0,06	16,9
Pb	13,4	1,30	9,67	2,54	0,13	2,60	0,07	2,76	2,75	0,16	5,83	42	3	46,8	3,65	7,80
Th	7,44	0,65	8,73	0,37	0,02	0,42	0,01	3,04	0,46	0,004	0,92	105	8	117	7,64	6,53
U	1,83	0,16	8,51	0,09	0,01	0,11	0,004	3,86	0,12	0,01	9,26	2,4	0,19	2,51	0,22	8,72

Примечание. Внутривлабораторный стандарт C-1412 – см. примечание к табл. 2. Здесь и в табл. 4: CO – стандартное отклонение; RSD – относительное стандартное отклонение; способы разложения проб: О.С. – в открытой системе, Авт. – автоклавное разложение. * – аттестованные значения.

Note. In-house standard C-1412 – see the note to Table 2. Here and in Table 4: CO – standard deviation; RSD – relative standard deviation; sample decomposition methods: O.C. – in an open system, Авт. – autoclave decomposition. * – certified values.

зарядных элементов (HFSE) в этом образце показал расхождения прежде всего в оценке содержания Zr методом ICP-MS и XRF [Stepanova et al., 2014]. Авторы указанной работы при обсуждении состава этого образца использовали данные, полученные методом XRF, полагая, что концентрации HFSE в результатах анализа ICP-MS с разложением в открытой системе занижены. Результаты анализа образца C-1412 на масс-спектрометре Agilent 7900 с разложением в автоклаве показывают, что при таком способе разложения концентрации Zr демонстрируют хорошую сходимость с данными, получаемыми методом XRF (рис. 3). Полученные данные показывают, что при анализе цирконсодержащих пород разложение в автоклавах является предпочтительным методом не только для кислых пород, но и для средне-крупнозернистых базитов, являющихся поздними дифференциатами расплавов основного состава, где можно ожидать кристаллизации циркона.

В стекловатых базальтах, мелкозернистых габброидах хорошей сохранности, где циркон не

кристаллизовался, автоклавное разложение не является необходимым. С учетом гораздо меньшей устойчивости бадделеита при кислотном разложении по сравнению с цирконом [Сальникова и др., 2022] при анализе неметаморфизованных базитов, где бадделеит является главным циркониевым минералом, автоклавное разложение также не является необходимым.

Для метаморфизованных базитов, а также амфиболитов, кристаллосланцев и эклогитов автоклавное разложение является предпочтительным, так как в этих породах при метаморфизме формируются трудноразлагаемые фазы, прежде всего циркон и гранат. Содержание циркона в этих породах значительно меньше 1 об. %, при разложении в открытой системе не фиксируются осадки и помутнение растворов, однако разница в концентрации Zr при оценке разными методами может достигать 30 %, а на мультиэлементных диаграммах в этих случаях фиксируется хорошо выраженный минимум.

Дополнительно были изучены следующие тестовые образцы базитов и гранитоидов.

(коллекция А. В. Степановой). Сложен преимущественно калиевым полевым шпатом и кварцем, присутствуют хлорит и гематит.

Проба 010622-10 мезопротерозойского гранита рапакиви (выборгита) отобрана в районе п. Колатсельга (коллекция А. А. Конышева). Породы сложены кварцем, калиевым полевым шпатом, плагиоклазом, биотитом, амфиболом. Вкрапленники калиевого полевого шпата окружены плагиоклазовой каймой и располагаются в более мелкозернистой основной массе. С учетом неоднородной зернистости пород на стадии дробления и истирания использовалась навеска 1 кг, из которой после тщательного перемешивания отквартовывалась навеска массой 30 г и из нее впоследствии отквартовывалась навеска 1 г.

Результаты анализа концентраций рассеянных элементов в исследованных образцах базитов отражены в таблице 4. Установлено, что для большинства элементов (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Hf, Ta, Pb, Th) достигнута хорошая воспроизводимость результатов. RSD не превышает уровень 1–6 %, для Li, Be, Rb, Mo, Cd, Ba, Tm, W, U значения RSD варьируют от 7 до 11 %.

Анализ результатов определения рассеянных элементов в гранитоидах (табл. 4) показал, что воспроизводимость результатов отличается большей вариабельностью. RSD для отдельных проб гранитоидов варьирует более значительно. На примере пробы сиенита № Ca-948-3 установлено, что значения RSD для Sc, V, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Y, Zr, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy < 5 %, для Li, Cr, Sr, Nb, Eu, Gd, Er, Yb, Hf < 10 %, для Be, Tb, Ho, Lu < 15 %, для Cd, Tm, Th, U < 20 %. Самой низкой воспроизводимостью результатов для данной пробы характеризуются измеренные концентрации Ta и Pb, для которых RSD – 25 и 40 % соответственно.

Однако проведенное исследование гранитов рапакиви (проба № 010622-10), для которых была использована большая навеска, показала для всех химических элементов значение RSD < 11 % (табл. 4). То есть специфика минерального состава гранитоидов, а также объем используемой навески могут влиять на воспроизводимость результатов анализа, что требует тщательного контроля.

Таким образом, полученные в Аналитическом центре результаты показывают хорошую воспроизводимость анализов, выполненных методом ICP-MS по пробам с разложением в открытой системе и автоклаве. Очевидно, что аналитические исследования мафитов требуют меньших физических затрат и выполняются с более высокой точностью, чем в случае с кислыми породами.

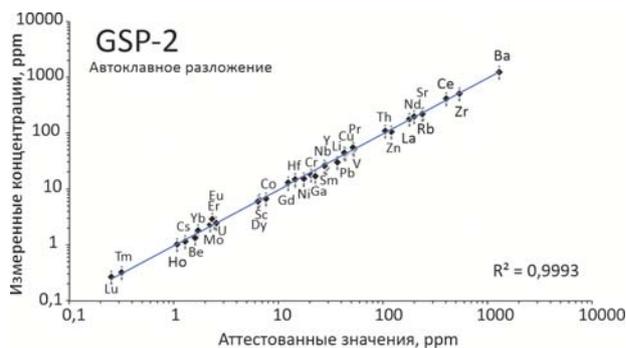


Рис. 2. Результаты тестовых измерений химического состава стандартного образца GSP-2 (серия из 26 измерений при автоклавленном разложении) методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent Technologies, Singapore) в Аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН в период с 09.2022 по 02.2023 г.

Fig. 2. Results of test measurements of the chemical composition of standard sample GSP-2 (a series of 26 measurements during autoclave decomposition) by the ICP-MS method on an Agilent 7900 quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (Agilent Technologies, Singapore) at the Analytical centre of the Institute of Geology KarRC RAS from 09.2022 to 02.2023

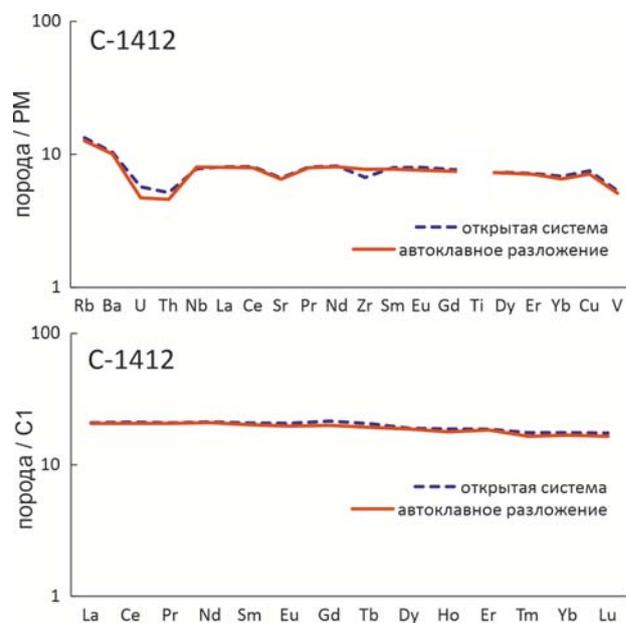


Рис. 3. Нормированное [по: Sun, McDonough, 1989] распределение рассеянных и редкоземельных элементов во внутрилабораторном стандарте C-1412 (оливинсодержащий долерит о. Талвишари (оз. Пяозеро) [Stepanova et al., 2014]) при разложении в открытой системе и автоклаве

Fig. 3. Normalized [after: Sun, McDonough, 1989] distribution of trace and rare earth elements in *in-house* standard sample C-1412 (olivine-bearing dolerite from Talvishari Island (Lake Pyaozero) [Stepanova et al., 2014]) upon decomposition in an open system and autoclave

Таблица 4. Результаты измерений содержания химических элементов (в ppm) методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent Technologies, Singapore) в Аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН в образцах базитов и гранитоидов

Table 4. Results of measurements of the chemical elements content (in ppm) by the ICP-MS method on an Agilent 7900 quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (Agilent Technologies, Singapore) at the Analytical centre of the Institute of Geology KarRC RAS in samples of basites and granitoids

Элемент Element	MBTm-R2, базальт (Авт.)			SS22-14-1, базальт (О.С.)			Ca-948-3, гранит (Авт.)			010622 - 10, гранит (Авт.)		
	Ср. (N=16)	CO	RSD %	Ср. (N=16)	CO	RSD %	Ср. (N=16)	CO	RSD %	Ср. (N=16)	CO	RSD %
Li	24,2	2,03	8,39	4,22	0,34	8,12	45,1	3,95	8,75	35,3	3,00	8,50
Be	1,10	0,14	12,7	2,39	0,21	8,86	0,18	0,02	14,0	2,27	0,17	7,48
Sc	13,1	0,34	2,60	22,3	0,52	2,34	3,14	0,10	3,20	9,94	0,36	3,62
V	10081	207	2,05	7714	180	2,34	363	13	3,60	2173	53	2,42
Cr	114	3	2,23	147	2	1,63	120	7	5,61	9	1	8,20
Co	20,5	0,46	2,26	36,1	0,73	2,02	45,4	1,22	2,69	2,07	0,07	3,38
Ni	13,7	0,41	2,96	144	3,35	2,33	72,8	1,96	2,69	6,21	0,17	2,71
Cu	5,70	0,28	4,96	32,0	0,69	2,16	404	7,88	1,95	7,20	0,20	2,83
Zn	98,6	2,56	2,60	77,6	1,72	2,21	97,2	2,02	2,08	108	2,00	1,85
Ga	0,33	0,01	4,22	27,4	0,66	2,40	7,49	0,26	3,50	21,9	2,12	9,69
Rb	28,6	0,51	1,79	0,77	0,08	9,84	67,9	1,08	1,58	150	3,03	2,03
Sr	72,4	1,26	1,74	691	8,46	1,22	23,5	1,32	5,64	133	2,16	1,63
Y	24,5	0,45	1,84	20,8	0,33	1,57	3,88	0,09	2,37	42,0	0,58	1,39
Zr	178	2,91	1,63	177	2,31	1,31	38,1	0,54	1,40	426	6,73	1,58
Nb	17,4	0,39	2,23	18,8	0,34	1,81	0,34	0,02	6,84	27,8	0,61	2,19
Mo	0,13	0,01	11,0	2,21	0,17	7,55	0,64	0,02	3,27	2,07	0,07	3,59
Cd	0,30	0,03	10,4	0,23	0,03	13,4	0,04	0,01	24,7	0,36	0,04	10,6
Cs	0,55	0,03	5,59	0,08	0,01	13,6	3,73	0,12	3,26	1,85	0,07	3,67
Ba	892	25	2,86	17	2	9,44	1509	40	2,64	1429	23	1,59
La	34,6	1,02	2,94	33,5	0,77	2,20	5,40	0,18	3,24	60,1	1,71	2,85
Ce	71,7	1,57	2,19	65,1	1,37	2,10	8,93	0,26	2,89	127	2,77	2,17
Pr	8,59	0,24	2,79	7,66	0,20	2,63	1,33	0,05	4,03	15,7	0,42	2,71
Nd	34,8	1,04	2,98	31,0	0,90	2,91	5,69	0,21	3,68	63,4	2,01	3,16
Sm	6,31	0,17	2,66	6,26	0,19	3,08	1,15	0,05	4,54	12,2	0,31	2,55
Eu	1,90	0,07	3,48	2,96	0,09	3,03	0,57	0,03	5,21	2,12	0,06	3,01
Gd	5,99	0,17	2,81	6,19	0,15	2,46	1,09	0,06	5,48	10,8	0,25	2,30
Tb	0,87	0,03	3,48	0,91	0,03	3,30	0,15	0,02	15,6	1,62	0,04	2,48
Dy	4,99	0,14	2,73	4,68	0,11	2,28	0,93	0,020	2,16	8,71	0,20	2,27
Ho	0,98	0,04	4,17	0,90	0,03	3,81	0,14	0,02	14,3	1,71	0,05	2,99
Er	2,88	0,10	3,50	2,35	0,10	4,09	0,50	0,04	6,92	4,90	0,19	3,90
Tm	0,38	0,03	7,11	0,33	0,02	6,75	0,05	0,01	19,3	0,69	0,04	5,59
Yb	2,64	0,08	3,16	1,95	0,05	2,77	0,40	0,03	6,43	4,52	0,10	2,29
Lu	0,39	0,03	7,85	0,31	0,04	11,3	0,05	0,01	12,5	0,72	0,04	5,94
Hf	4,12	0,19	4,72	4,91	0,23	4,58	0,42	0,04	8,44	11,3	0,54	4,81
Ta	0,93	0,06	5,99	1,24	0,07	5,86	0,01	0,002	27,3	1,47	0,09	6,28
W	0,34	0,03	9,62	0,37	0,03	8,86	0,06	0,01	24,0	0,48	0,02	5,13
Pb	5,68	0,34	5,94	9,07	0,77	8,54	2,49	1,01	40,5	24,8	1,28	5,15
Th	1,32	0,08	6,21	4,19	0,18	4,20	0,15	0,03	16,7	8,21	0,36	4,37
U	0,32	0,04	11,0	1,27	0,05	4,05	0,15	0,03	18,7	2,65	0,13	5,06

Примечание. Описание образцов см. в примечании к табл. 2

Note. For sample description see Note to Table 2.

Выводы

Проведенные исследования показали, что методики, используемые в Аналитическом центре Института геологии КарНЦ РАН на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent Technologies, Singapore), позволяют надежно и точно определять содержание литофильных

элементов в магматических и метаморфических породах широкого ряда основности.

Методика разложения проб (в открытой системе или в автоклаве) не влияет на качество анализа проб пород основного-ультраосновного состава хорошей сохранности или метаморфизованных в условиях ниже зеленосланцевой фации. Для метабазитов, метаморфизованных в условиях амфиболитовой, гранулитовой

и эклогитовой фации предпочтителен анализ тестовых проб с разложением в открытой системе и в автоклавах с оценкой различий в результатах и выбором метода разложения для партии однотипных пород.

Для кислых пород – гранитоидов и гнейсов, а также для терригенных осадочных пород, где акцессорные минералы, прежде всего циркон, являются главными концентраторами Zr, U, Th, Pb, Y и ряда других элементов, целесообразно использовать автоклавное разложение.

Существенная вариабельность состава ОСЧ кислот, используемых при разложении образцов, требует постоянного контроля концентраций анализируемых элементов в холостых пробах и учета холостого загрязнения при расчете погрешностей.

Воспроизводимость результатов измерения концентраций химических элементов в валовых пробах горных пород методом ICP-MS в Аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН составляет для большинства элементов от 5 до 7 %. Вместе с тем высокие значения RSD (до 20 %), фиксируемые для ряда элементов, свидетельствуют о том, что, несмотря на строгое следование методике измерений и выдержанные параметры съемки, необходим постоянный контроль качества измерений на основе как аттестованных, так и внутрилабораторных стандартных образцов.

Литература

- Карандашев В. К., Туранов А. Н., Орлова Т. А., Лежнев А. Е., Носенко С. В., Золотарева Н. И., Москвина И. Р. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73(1). С. 12–22.
- Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред / Институт геохимии СО РАН. Иркутск, 2009. 76 с.
- Сальникова Е. Б., Степанова А. В., Азимов П. Я., Суханова М. А., Котов А. Б., Егорова С. В., Плоткина Ю. В., Толмачева Е. В., Кервинен А. В., Родионов Н. В., Степанов В. С. История формирования коронитовых метагабброноритов Беломорской провинции Фенноскандинавского щита: результаты U-Pb (CA-ID-TIMS) датирования циркон-бадделитовых агрегатов // Петрология. 2022. Т. 30, № 6. С. 596–622. doi: 10.31857/S0869590322060061
- Светов С. А., Степанова А. В., Чаженина С. Ю., Светова Е. Н., Михайлова А. И., Рыбникова З. П., Парамонов А. С., Утицина В. Л., Колодей В. С., Эхова М. В. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. № 7. С. 54–73. doi: 10.17076/geo140
- Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
- Condie K. C. TTGs and adakites: Are they both slab melts? // Lithos. 2005. Vol. 80. P. 33–44. doi: 10.1016/j.lithos.2003.11.001
- Furnes H., Dilek Y., DeWit M. Precambrian greenstone sequences represent different ophiolite types // Gondwana Res. 2015. No. 27(2). P. 649–685. doi: 10.1016/j.gr.2013.06.004
- Hoffmann J. E., Nagel T. J., Münker C., Næraa T., Rosing M. T. Constraining the process of Eoarchean TTG formation in the Itsaq Gneiss Complex, Southern West Greenland // Earth Planet. Sci. Lett. 2014. Vol. 388. P. 374–386. doi: 10.1016/j.epsl.2013.11.050
- Krogh T. E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. Vol. 87. P. 485–494.
- Okina O. I., Lyapunov S. M., Dubenskiy A. S., Erofeeva K. G. An investigation of trace elements behavior during chemical preparation of ultramafic matrix rock samples using bomb digestion for analysis by ICP-MS // J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35, no. 11. P. 2627–2638. doi: 10.1039/D0JA00255K
- Okina O. I., Lyapunov S. M., Dubenskiy A. S. Influence of sample treatment after bomb digestion on determination of trace elements in rock samples by ICP-MS // Microchem. J. 2018. Vol. 140. P. 123–128. doi: 10.1016/j.microc.2018.04.020
- Pearce J. A. Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust // Lithos. 2008. Vol. 100(1–4). P. 14–48. doi: 10.1016/j.lithos.2007.06.016
- 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 // J. Petrol. 2014. No. 55. P. 1719–1751. doi: 10.1093/petrology/egu039
- Sun S. S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Saunders A. D., Norry M. J. (eds). Magmatism in the ocean basins. Geol. Soc. Spec. Publ. 1989. No. 42(1). P. 313–345. doi: 10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19
- Svetov S. A., Chazhengina S. Yu., Stepanova A. V. Geochemistry and texture of clinopyroxene phenocrysts from Paleoproterozoic picobasalts, Onega Basin, Fennoscandian Shield: records of magma mixing processes // Minerals. 2020. Vol. 10(5). Art. 434. doi: 10.3390/min10050434
- Wilson S. A. Data compilation for USGS reference materials, Hawaiian basalt // US Geological Survey open file. 1998.
- Zhang W., Hu Z. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples // Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc. 2019. Vol. 160. Art. 105690. doi: 10.1016/j.sab.2019.105690

References

Catalogue of standard samples of natural and man-made environments. Institute of Geochemistry SB RAS. Irkutsk; 2009. 76 p. (In Russ.)

Condie K. C. TTGs and adakites: Are they both slab melts? *Lithos.* 2005;80:33–44. doi: 10.1016/j.lithos.2003.11.001

Furnes H., Dilek Y., DeWit M. Precambrian greenstone sequences represent different ophiolite types. *Gondwana Res.* 2015;27(2):649–685. doi: 10.1016/j.gr.2013.06.004

Hoffmann J. E., Nagel T. J., Münker C., Næraa T., Rosing M. T. Constraining the process of Eoarchean TTG formation in the Itsaq Gneiss Complex, Southern West Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014;388:374–386. doi: 10.1016/j.epsl.2013.11.050

Karandashev V. K., Turanov A. N., Orlova T. A., Lezhnev A. E., Nosenko S. V., Zolotareva N. I., Moskvina I. R. Use of the inductively coupled mass plasma spectrometry for element analysis of environmental objects. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial laboratory. Diagnostics of materials.* 2007;73:12–22. (In Russ.)

Krogh T. E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973;87:485–494.

Okina O. I., Lyapunov S. M., Dubenskiy A. S., Erofeeva K. G. An investigation of trace elements behavior during chemical preparation of ultramafic matrix rock samples using bomb digestion for analysis by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 2020;35(11):2627–2638. doi: 10.1039/D0JA00255K

Okina O. I., Lyapunov S. M., Dubenskiy A. S. Influence of sample treatment after bomb digestion on determination of trace elements in rock samples by ICP-MS. *Microchem. J.* 2018;140:123–128. doi: 10.1016/j.microc.2018.04.020

Pearce J. A. Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust. *Lithos.* 2008;100(1–4):14–48. doi: 10.1016/j.lithos.2007.06.016

Salnikova E. B., Stepanova A. V., Azimov P. Y., Sukhanova M. A., Kotov A. B., Egorova S. V., Plotkina Y. V.,

Tolmacheva E. V., Kervinen A. V., Rodionov N. V., Stepanov V. S. A history of coronitic metagabbroanorthites in the Belomorian Province, Fennoscandian Shield: U-Pb (CA-ID-TIMS) dating of zircon–baddeleyite aggregates. *Petrology.* 2022;30(6):567–590. doi: 10.31857/S0869590322060061 (In Russ.)

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. *J. Petrol.* 2014;55:1719–1751. doi: 10.1093/petrology/egu039

Sun S. S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Saunders A. D., Norry M. J. (eds). Magmatism in the ocean basins. Geol. Soc. Spec. Publ.* 1989;42(1):313–345. doi: 10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19

Svetov S. A., Chazhengina S. Yu., Stepanova A. V. Geochemistry and texture of clinopyroxene phenocrysts from Paleoproterozoic picobasalts, Onega Basin, Fennoscandian Shield: Records of magma mixing processes. *Minerals.* 2020;10(5):434. doi: 10.3390/min10050434

Svetov S. A., Stepanova A. V., Chazhengina S. Yu., Svetova E. N., Rybnikova Z. P., Mikhailova A. I., Paramonov A. S., Utitsyna V. L., Kolodey V. S., Ekhova M. V. Precise geochemical (ICP-MS, LA-ICPMS) analysis of rock and mineral composition: Method and accuracy estimation in case study of the Early Precambrian mafic complex. *Trudy Kareli'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of Karelian Research Centre RAS.* 2015;7:54–73. doi: 10.17076/geo140 (In Russ.)

Teilor S. R., Mak-Lennan S. M. The continental crust: Its composition and evolution. Moscow: Mir; 1988. 384 p. (In Russ.)

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

Zhang W., Hu Z. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples. *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* 2019;160:105690. doi: 10.1016/j.sab.2019.105690

Поступила в редакцию / received: 01.03.2023; принята к публикации / accepted: 05.03.2023.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflict of interest.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Светов Сергей Анатольевич

д-р геол.-мин. наук, директор, руководитель лаборатории

e-mail: ssvetov@krc.karelia.ru

Степанова Александра Владимировна

канд. геол.-мин. наук, заместитель директора, ведущий научный сотрудник

e-mail: stepanov@krc.karelia.ru

CONTRIBUTORS:

Svetov, Sergey

Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Director, Head of Laboratory

Stepanova, Alexandra

Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Deputy Director, Leading Researcher

Бурдюх Сергей Васильевич

канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, руководитель
Аналитического центра ИГ КарНЦ РАН

e-mail: burduch@gmail.com

Парамонов Арсений Сергеевич

главный специалист-физик Аналитического центра

e-mail: geolog@krc.karelia.ru

Утицына Валентина Леонидовна

главный специалист-химик Аналитического центра

e-mail: geolog@krc.karelia.ru

Эхова Марина Валерьяновна

ведущий химик Аналитического центра

e-mail: geolog@krc.karelia.ru

Теслюк Ирина Александровна

химик Аналитического центра

e-mail: geolog@krc.karelia.ru

Чаженгина Светлана Юрьевна

канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник

e-mail: chazhengina@mail.ru

Светова Евгения Николаевна

канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник

e-mail: ensvetova@igkrc.ru

Коньшев Артем Александрович

канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник

e-mail: icelopa@gmail.com

Burdyukh, Sergey

Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Head of Analytical
Centre

Paramonov, Arseniy

Chief Specialist in Physics at the Analytical Centre

Utitsyna, Valentina

Chief Specialist in Chemistry at the Analytical Centre

Ekhova, Marina

Leading Chemist at the Analytical Centre

Teslyuk, Irina

Chemist at the Analytical Centre

Chazhengina, Svetlana

Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Senior Researcher

Svetova, Evgeniya

Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Senior Researcher

Konyshev, Artyom

Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Senior Researcher