

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-12-22>

ГРАДУИРОВОЧНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ

© **Станислав Владиславович Палесский***,
Ирина Викторовна Николаева

Институт геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. акад. Коптюга, д. 3;
*e-mail: stas@igm.nsc.ru

*Статья поступила 19 июня 2019 г. Поступила после доработки 5 июля 2019 г.
Принята к публикации 24 июля 2019 г.*

Проведено сравнение разных стандартных образцов — искусственного стекла SRM-612 (Standard Reference Material) и природного состава СГ-1А, СГ-3, СТ-1А и СГД-1А, используемых для внешней градуировки при элементном анализе силикатных пород в виде сплавленных стекол методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (МС-ИСП с ЛА). Цель работы — выбор наиболее подходящих образцов для построения градуировочной зависимости при определении основных и примесных элементов и применение этой методики МС-ИСП с ЛА для массового анализа. Результаты исследования показали, что использование для внешней градуировки стандартных образцов природного состава с уровнем содержания Si и Fe, близким к содержанию этих элементов в анализируемых образцах, позволяет определять как основные, так и примесные элементы в стеклах с меньшей погрешностью, чем при использовании для градуировки искусственного стекла SRM-612. Применение внутренних стандартов в обоих случаях приводит к снижению систематической погрешности анализа, связанной с изменениями выхода абляции и инструментальных параметров в процессе МС-ИСП измерения. Правильность определения 28 элементов доказана сравнением результатов анализа четырех стандартных образцов с принятыми значениями. На основе установленных закономерностей выбраны градуировочные стандартные образцы для анализа проб неизвестного состава методом МС-ИСП с ЛА. Полученные результаты анализа шести проб неизвестного состава в пределах погрешности совпадают с результатами определения основных элементов методом рентгенофлуоресцентного анализа и примесных элементов в растворах методом МС-ИСП. Уточнение содержания примесных элементов в ранее аттестованных стандартных образцах природного состава позволяет использовать их для градуировки при массовом анализе геологических пород. Разработанная методика МС-ИСП с ЛА является экспрессным способом определения широкого набора элементов, в частности РЗЭ, в силикатных породах и может применяться для массового анализа без дополнительной пробоподготовки образцов после рентгенофлуоресцентного анализа.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; лазерная абляция; стандартные образцы; градуировочные стандартные образцы; внешняя градуировка.

CALIBRATION STANDARD SAMPLES FOR MULTI-ELEMENT ANALYSIS OF SILICATE ROCKS USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA — MASS SPECTROMETRY WITH LASER ABLATION

© **Stanislav V. Palesskiy***, **Irina V. Nikolaeva**

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, 3 Akad. Koptyuga prosp., Novosibirsk, 630090, Russia; *e-mail: stas@igm.nsc.ru

Received June 19, 2019. Revised July 5, 2019. Accepted July 24, 2019.

A comparison of different standard samples — artificial glass SRM-612 (Standard Reference Material) and standard samples of natural composition SG-1A, SG-3, ST-1A and SGD-1A — used for external calibration in the elemental analysis of silicate rocks in the form of fused glasses by inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation (LA-ICP-MS) is carried out with a goal of selecting the most suitable samples for plotting calibration dependence upon determination of the major and trace elements when using LA-ICP-MS for routine analysis. The results showed that the error of determination for both major and trace elements is lower (compared to SRM-612) when external calibration is carried out using the refer-

ence materials of natural composition with Si and Fe contents close to those in the analyzed samples. The use of internal standards in both cases decreases the systematic error attributed to the drift of LA parameters and different ablation yields. The correctness of the determination of 28 elements is proved in comparison of the results of the analysis of four standard samples with the reference values. The obtained results are used to select calibration standards for LA-ICP-MS analysis of the samples of unknown composition. The results of analysis of six samples of unknown composition match to the error limit the results of X-ray fluorescence analysis (major elements) and ICP-MS (trace elements in solutions). Refining of the content of trace elements in the previously certified reference materials allows them to be used for calibration in routine analysis of geological rocks. The developed LA-ISP-MS technique is a rapid method for determination of a wide range of elements, in particular rare earth elements, in silicate rocks and can be used for routine analysis without additional sample preparation after X-ray fluorescence analysis.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry; laser ablation; reference materials; calibration standards; external calibration.

Введение

Достижения современной геохимии в значительной мере связаны с развитием физических методов анализа пород и минералов. Наиболее распространенным методом анализа геологических образцов долгое время являлся рентгенофлуоресцентный (РФА). Подготовка проб в виде сплавленных стекол или прессованного порошка для этого метода анализа отличается простотой и экспрессностью, однако достигаемые пределы обнаружения, особенно при определении таких важных для геохимии элементов, как редкоземельные (РЗЭ), оказываются недостаточно низкими [1 – 3]. Использование в геохимических исследованиях высокочувствительного метода многоэлементного анализа — масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) — обеспечивает пределы обнаружения этих элементов в растворах на уровне до 10^{-13} г/мл. Но именно стадия разложения твердого образца и полного перевода в раствор определяемых элементов при соблюдении жестких требований к кислотности ($<5\%$) и общему солевому составу анализируемых растворов ($<0,1\%$) представляет при МС-ИСП анализе наибольшую сложность [4, 5].

Использование специальной лазерной установки в сочетании с ИСП-масс-спектрометром позволяет проводить анализ твердых образцов без длительной стадии перевода определяемых элементов в раствор [1 – 3, 6 – 8]. МС-ИСП с лазерной абляцией (ЛА) используют как для локального анализа мономинеральных фракций [8, 9], так и для определения валового элементного состава пород [1 – 3, 10 – 18], приготовленных для анализа в виде прессованных порошков [10] или стекол, сплавленных с флюсом [1 – 3, 11 – 15] и без него [16, 17].

Наиболее эффективным приемом подготовки пород для анализа с ЛА является использование стекол, уже приготовленных для РФА сплавлением навески измельченного образца с мета- или тетраборатом лития в разных соотношениях. В сравнении с МС-ИСП анализом растворов та-

кой способ пробоподготовки устраняет проблему нестабильности растворов, уменьшает уровень спектральных наложений при измерениях и существенно увеличивает скорость анализа, а в сочетании с РФА обеспечивает расширение набора определяемых из одной навески элементов без дополнительных стадий химической подготовки [1 – 3, 11 – 13].

Несмотря на описанные достоинства применения МС-ИСП с ЛА для анализа геологических образцов, получение корректных количественных результатов в этом случае связано с определенными трудностями. На точность элементного анализа влияют многие факторы, включая инструментальные параметры и условия проведения ЛА, чувствительность и разрешение масс-спектрометра, элементное фракционирование, состав матрицы и инструментальный дрейф чувствительности, а также уровень аттестации стандартных образцов, используемых для градуировки, и выбор внутреннего стандарта, применяемого для коррекции полученных результатов [6 – 8, 18 – 19].

Наиболее серьезным ограничением метода является фракционирование элементов, которое наряду с матричным влиянием с трудом поддается количественной оценке [1, 6, 9, 14, 19 – 22]. В связи с этим для получения достоверных результатов при ЛА следует особое внимание уделять выбору для внешней градуировки подходящих стандартных образцов с точно известным составом и желательно с подобной матрицей, а также корректировать полученные результаты с помощью внутренних стандартов — элементов, входящих в состав анализируемых образцов и определенных независимым методом или введенных непосредственно перед сплавлением [18 – 22, 24].

В качестве стандартных образцов для градуировки при ЛА чаще всего используют гомогенные искусственные стеклянные образцы серии SRM 610 – 617 (NIST, США), гораздо реже — стекла, полученные из геологических стандартных образцов природного состава BCR-2G,

BHVO-2G, BIR-2G [18, 20]. Преимуществом наиболее широко используемых стекол SRM 610 и SRM 612 являются точно известные высокие содержания около 60 однородно распределенных микроэлементов (400 – 500 мкг/г для SRM 610 и 30 – 40 мкг/г для SRM 612), однако макросостав стекол отличается от состава природных минералов и пород. Это может привести к серьезным аналитическим проблемам, связанным с фракционированием элементов, что особенно сильно проявляется при использовании лазеров с длиной волны 266 нм и выше [13, 20, 21, 24].

Применение градуировки на основе геологических стекол природного состава приводит к снижению погрешности анализа силикатных минералов или стекол, однако проблемы в этом случае могут возникнуть в связи с низким уровнем содержания некоторых элементов и большой погрешностью их определения [16, 18, 20, 24].

Правильный выбор внутреннего стандарта является очень важным фактором, влияющим на правильность аналитических результатов. В связи с этим элемент, выбранный в качестве внутреннего стандарта, должен быть равномерно распределен, характеризоваться достаточно высоким уровнем содержания для точного определения как методом МС-ИСП с ЛА, так и независимым методом (например, РФА), и поведением при ЛА, подобным поведению аналитов. В работе [24] указано, что кальций является одним из лучших внутренних стандартов для определения редкоземельных и щелочноземельных элементов, так как эти элементы имеют близкие индексы фракционирования.

При проведении количественного анализа боратных стекол методом МС-ИСП с ЛА градуировку чаще всего проводят с использованием серии стандартных стекол SRM 610 – 614 с разными внутренними стандартами — Li, Si, Ca [3], ^{43}Ca [11], ^{88}Sr [13]. С другой стороны, в работах [2 – 5, 7, 12], учитывая различие состава стекол геологических пород и стекла SRM по основным элементам, указывают на необходимость использования для градуировки стандартных геологических образцов природного состава, приготовленных в виде сплавленных стекол, как и анализируемые образцы.

В настоящей работе реализованы оба эти подхода в целях выбора наиболее подходящего для определения широкого набора элементов в силикатных породах с помощью МС-ИСП с ЛА и применения этой методики для массового анализа.

Экспериментальная часть

Объектами анализа выбраны стандартные геологические образцы состава естественных

горных пород: граниты СГ-1а, СГ-3, габбро СГД-1а, трапп СТ-1а (Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН) и природные образцы неизвестного состава из коллекции д. г.-м. н. О. М. Туркиной и д. г.-м. н. Н. Н. Крука (ИГМ СО РАН).

Для МС-ИСП с ЛА были использованы боратные стекла, приготовленные в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН сплавлением указанных образцов с флюсом (66,67 % тетрабората лития; 32,83 % метабората лития и 0,5 % бромида лития) в соотношении 1:9 (общая масса смеси составляет 5 г) в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0-Ox (Linn High Therm GmbH) при 1000 °С.

Выполняли также анализ растворов после разложения образцов в соответствии с методикой [25].

Все измерения выполнены с помощью ИСП-масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT (Finnigan Mat, Германия) с установкой для ЛА UP-213 (New Wave Research, США) с лазером Nd:YAG: при абляции использовали пятую гармонику с длиной волны 213 нм (ультрафиолетовое излучение), в ЦКП Института геологии и минералогии им. В. А. Соболева СО РАН.

В качестве газа-носителя в абляционной камере использовали гелий, который улучшает эффективность транспортировки аэрозоля и обеспечивает увеличение аналитического сигнала, а также уменьшает фракционирование элементов при ЛА [1, 7, 11, 18 – 20]. Перед попаданием в ИСП гелий смешивался с аргоном в соотношении 1:4. Перед каждой серией измерений поток газа настраивали таким образом, чтобы получить максимальную интенсивность аналитического сигнала.

В работе использовали стандартную абляционную камеру объемом около 20 см³, встроенную в установку для ЛА. Все подводящие газовые трубки были сокращены до размеров меньше метра. Во всех измерениях частота импульсов лазера была максимальной и составляла 20 Гц, энергия лазерного импульса — около $2 \cdot 10^{-5}$ Дж.

Плотность мощности лазерного излучения является важнейшим регулируемым параметром, влияющим на аналитические характеристики метода [19 – 20]. В настоящей работе плотность мощности составляла $(8 – 10) \cdot 10^7$ Вт/см², с одной стороны, для обеспечения стабильного интенсивного аналитического сигнала, и с другой — предотвращения образования крупных аэрозольных частиц при абляции.

Диаметр лазерного пучка составлял 80 мкм, абляцию выполняли на прямоугольнике площадью около 0,05 мм² с обеих сторон сплавленного стекла, выпуклой и плоской, в течение одной минуты. Абляция выпуклой стороны, соприка-

сящейся с тиглем при пробоподготовке, была выполнена для оценки загрязнений образца.

Операционные параметры масс-спектрометра и лазерной приставки указаны ниже.

Операционные параметры и условия МС-ИСП с ЛА

Мощность ВЧ генератора, Вт	1250
Отраженная мощность, Вт	≤10
Поток газа, л/мин	
пробоподающий (смесь Ar + He)	1,2 + 0,3
охлаждающий	14
дополнительный	0,9
Разрешение ($M/\Delta M$)	300 (низкое), 4000 (среднее)
Диапазон сканирования масс	27 – 238 в режиме “peak jumping”
Тип сканирования	Электрическое
Количество сканирований массового диапазона . .	10
Детектирование	Аналоговое + цифровое
Изотопы	²⁷ Al, ^{28,29,30} Si, ^{42,43,44} Ca, ^{56,57} Fe, ⁸⁵ Rb, ⁸⁸ Sr, ⁸⁹ Y, ^{90,91} Zr, ⁹³ Nb, ¹³⁷ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ^{151,153} Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu, ^{177,178} Hf, ¹⁸¹ Ta, ²³² Th, ²³⁸ U

Параметры лазерной приставки

Длина волны лазера, нм	213
Поток пробоподающего газа He, мкл/с	300
Плотность мощности лазера, Вт/см ²	(8 – 10) · 10 ⁷
Частота лазерных импульсов, Гц	20
Продолжительность импульса, нс	3 – 5
Диаметр лазерного пучка, мкм	80

Набор определяемых элементов (изотопов) состоит из 24 примесных и четырех основных элементов — Si, Ca, Al, Fe, которые определяли для использования их в качестве внутренних стандартов. Применяемое разрешение при проведении МС-ИСП с ЛА стекол соответствует ис-

пользуемому при МС-ИСП анализе растворов и описанному в работах [25, 26].

Расчет концентраций выполняли по внешней градуировке с разными стандартными образцами — SRM-612 и геологическими образцами, приготовленными в виде сплавленных стекол, как и анализируемые образцы. Концентрации элементов в стандартных образцах, применяемые для градуировки, взяты из работ [27, 28].

В качестве внутренних стандартов были опробованы разные элементы — Al, Si, Ca, Fe, концентрации которых аттестованы в стандартных образцах и достоверно определены в анализируемых образцах независимым методом — РФА.

Полученные с разных сторон стекол значения концентраций усредняли, так как для всех элементов они различаются не более чем на 7 %, а в основном лежат в интервале ±3 %.

Обсуждение результатов

Пределы обнаружения (ПО) определяемых элементов зависят от чувствительности метода, применяемого разрешения, количества и эффективности транспортировки аблированного материала, примесей и загрязнений, внесенных при плавлении таблеток, эффектов «памяти» и возможных спектральных наложений. В табл. 1 приведены ПО элементов, оцененные по 3σ вариации значений контрольного опыта ($n = 10 - 20$, где n — количество определений из разных опытов), в качестве которого использовали сплавленный метаборат/тетраборат лития без образца. Полученные ПО составляют для большинства примесных элементов 0,01 – 1 мкг/г. Для основ-

Таблица 1. Пределы обнаружения МС-ИСП с ЛА (мкг/г)

Table 1. LA-ICP-MS detection limits (μg/g)

Элемент	Используемое разрешение	ПО	Элемент	Используемое разрешение	ПО
Al	Среднее	200	Sm	Низкое	0,05
Si	Среднее	700	Eu	Низкое	0,05
Ca	Среднее	300	Gd	Низкое	0,06
Fe	Среднее	50	Tb	Низкое	0,03
Rb	Низкое	1	Dy	Низкое	0,03
Sr	Низкое	3	Ho	Низкое	0,02
Y	Низкое	0,1	Er	Низкое	0,05
Zr	Низкое	2	Tm	Низкое	0,01
Nb	Низкое	0,09	Yb	Низкое	0,01
Ba	Низкое	5	Lu	Низкое	0,01
La	Низкое	0,5	Hf	Низкое	0,05
Ce	Низкое	0,5	Ta	Низкое	0,02
Pr	Низкое	0,1	Th	Низкое	0,02
Nd	Низкое	0,09	U	Низкое	0,01

ных элементов ПО существенно выше и составляют от 50 (Fe) до 700 мкг/г (Si).

Результаты определения основных элементов в стандартных образцах методом МС-ИСП с ЛА. В табл. 2 приведены результаты определения основных элементов в стандартных образцах СГ-1А, СГ-3, СТ-1А и СГД-1А с использованием разных стандартных образцов для внешней градуировки: SRM-612 (градуировка 1) и поочередно каждого из указанных стандартных образцов (градуировка 2), а также аттестован-

ные значения содержания [27]. Жирным шрифтом выделены содержания элементов, которые были выбраны в качестве внутренних стандартов: Са — для СТ-1А и СГД-1А и Si — для гранитов СГ-1А и СГ-3, так как уровень содержания Са в них близок к пределу обнаружения и определяется с большой погрешностью.

Если использовать в качестве градуировочных поочередно все стандартные образцы, то наиболее близкие к аттестованным значения содержания определяемых элементов можно получить для градуировочных образцов, близких по составу к анализируемым. Такими градуировочными образцами являются: для гранита СГ-1А (SiO_2 — 73 %, Fe_2O_3 — 2,23 %) — гранит СГ-3 (SiO_2 — 75 %, Fe_2O_3 — 4,5 %), для траппа СТ-1А (SiO_2 — 49,1 %, Fe_2O_3 — 15,2 %) — габбро СГД-1А (SiO_2 — 46 %, Fe_2O_3 — 11,7 %) и наоборот, в соответствии с работой [1]. Результаты, полученные по градуировке 2, приведены в табл. 2 для тех градуировочных образцов, при использовании которых получены наименьшие отклонения результатов от аттестованных значений [27].

Использование внутренних стандартов в обоих случаях снижает систематическую погрешность анализа и обеспечивает получение результатов, согласующихся в пределах погрешности с аттестованными значениями. Выбор конкретного элемента в качестве внутреннего стандарта обусловлен уровнем его содержания и поведением в процессе абляции: наряду с Si и Са при определении основных элементов также возможно использование Al и Fe.

Результаты определения примесных элементов в стандартных образцах методом МС-ИСП с ЛА. В табл. 3 приведены результаты определения примесных элементов, полученные при использовании тех же градуировочных образцов и внутренних стандартов, что и для основных элементов, в сравнении с аттестованными значениями [27], уточненными значениями содержаний примесных элементов [28] и нашими результатами анализа растворов методом МС-ИСП.

Большинство полученных по разным градуировкам результатов в пределах погрешности совпадают как с содержаниями в растворах, так и с литературными данными. В граните СГ-1А содержания Ва и Sr близки к пределу обнаружения, поэтому при его использовании в качестве градуировочного образца для СГ-3 определить эти элементы невозможно. В самом СГ-1А Ва и Sr определены с большой погрешностью, средние значения содержаний ниже, чем аттестованные [27], но подтверждаются более поздними данными [28] и нашими результатами анализа растворов.

Таблица 2. Результаты МС-ИСП с ЛА определения основных элементов в стандартных образцах с использованием разных градуировочных образцов и аттестованные значения (% масс.)

Table 2. The results of LA-ICP-MS determination of the major elements in reference materials using different calibration standards and reference values (% wt.)

Анализируемый образец СГ-1А			
Аналит	$C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$		$C_{\text{ref}} \pm \Delta$ [27]
	Градуировочный образец		
	SRM-612 (1)	СГ-3(2)	
Al ₂ O ₃	17 ± 4	14 ± 2	13,84 ± 0,04
SiO ₂	73,36	73,36	73,36 ± 0,08
CaO	0,10 ± 0,03	0,12 ± 0,03	0,14 ± 0,02
Fe ₂ O ₃	2,5 ± 0,3	2,2 ± 0,2	2,23 ± 0,05
СГ-3			
Аналит	$C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$		$C_{\text{cp}} \pm \Delta$ [27]
	Градуировочный образец		
	SRM-612 (1)	СГ-1А (2)	
Al ₂ O ₃	11 ± 1	10,7 ± 0,3	10,64 ± 0,07
SiO ₂	74,76	74,76	74,76 ± 0,15
CaO	0,31 ± 0,04	0,34 ± 0,02	0,32 ± 0,03
Fe ₂ O ₃	4,8 ± 0,4	4,6 ± 0,5	4,50 ± 0,07
СГД-1А			
Аналит	$C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$		$C_{\text{cp}} \pm \Delta$ [27]
	Градуировочный образец		
	SRM-612 (1)	СТ-1А (2)	
Al ₂ O ₃	16 ± 4	15 ± 3	14,88 ± 0,07
SiO ₂	39 ± 8	46 ± 9	46,4 ± 0,1
CaO	11	11	10,97 ± 0,08
Fe ₂ O ₃	10 ± 2	12 ± 2	11,66 ± 0,24
СТ-1А			
Аналит	$C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$		$C_{\text{cp}} \pm \Delta$ [27]
	Градуировочный образец		
	SRM-612 (1)	СГД-1А (2)	
Al ₂ O ₃	17 ± 3	15 ± 1	14,23 ± 0,09
SiO ₂	44 ± 7	49 ± 6	49,1 ± 0,1
CaO	10,2	10,2	10,20 ± 0,11
Fe ₂ O ₃	13 ± 3	15 ± 2	15,22 ± 0,14

Относительное стандартное отклонение результатов МС-ИСП с ЛА составляет в среднем менее 15 % (кроме содержаний, близких к ПО).

Результаты определения редкоземельных элементов в стандартных образцах методом МС-ИСП с ЛА. Для геохимических исследований огромное значение имеет прецизионное определение РЗЭ, в частности, 14 лантаноидов, так как эти элементы являются геохимическими индикаторами процессов, происходящих в земной коре и верхней мантии. На рис. 1 приведено нормированное на хондрит распределение РЗЭ, полученное в стандартных образцах с использованием для градуировки SRM-612 и выбранных градуировочных образцов.

Как видно из рис. 1, применение градуировочного образца, состав которого соответствует анализируемому по содержанию кремния и железа, обеспечивает получение результатов опреде-

ления РЗЭ с наименьшими отклонениями от литературных данных [27]. При использовании для градуировки SRM-612 характер распределения РЗЭ сохраняется, однако отмечаются отклонения от принятых значений до 20 – 25 %.

Таким образом, для МС-ИСП с ЛА определения основных и примесных элементов в боратных стеклах можно использовать для внешней градуировки как SRM-612, так и стандартные образцы близкого макросостава, приготовленные в виде стекол, как и анализируемые образцы. Исключение составляют те элементы, содержание которых в стандартных образцах близко к пределу обнаружения: в этом случае необходимо применять стекла серии SRM. При определении РЗЭ использование стандартных геологических образцов для внешней градуировки предпочтительнее, так как позволяет снизить погрешность определения.

Таблица 3. Результаты МС-ИСП и МС-ИСП с ЛА определения примесных элементов в стандартных образцах с использованием разных градуировочных образцов и литературные данные (мкг/г)

Table 3. The results of ICP-MS and LA-ICP-MS determination of trace elements in the reference materials using different calibration standards and literature data (µg/g)

Анализируемый образец СГ-1А					
Элемент	$C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$		$C_{\text{ICP-MS}} \pm \Delta$ растворы	$C_{\text{ref}} \pm \Delta$	
	Градуировочный образец			[27]	[28]
	SRM-612 (1)	СГ-3 (2)			
Rb	1173 ± 100	1013 ± 200	1221 ± 100	1100 ± 100	1170 ± 100
Sr	4 ± 2	3 ± 2	4 ± 2	20 ± 3	5,6 ± 0,6
Y	67 ± 8	67 ± 12	72 ± 7	62 ± 9	66 ± 3
Zr	773 ± 100	739 ± 60	767 ± 70	690 ± 70	740 ± 30
Nb	447 ± 50	393 ± 70	413 ± 50	380 ± 30	406 ± 30
Ba	12 ± 5	13 ± 4	7 ± 2	19 ± 4	5,7 ± 0,6
Hf	39 ± 5	36 ± 6	35 ± 6	—	39 ± 4
Ta	32 ± 6	32 ± 4	26 ± 2	24 ± 4	26 ± 2
Th	151 ± 20	147 ± 25	159 ± 10	130 ± 10	134 ± 10
U	63 ± 10	60 ± 10	63 ± 4	63 ± 4	63 ± 4
СГ-3					
Элемент	$C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$		$C_{\text{ICP-MS}} \pm \Delta$ растворы	$C_{\text{ref}} \pm \Delta$	
	Градуировочный образец			[27]	[28]
	SRM-612 (1)	СГ-1А (2)			
Rb	143 ± 20	150 ± 15	136 ± 15	140 ± 10	130 ± 6
Sr	9 ± 2	—	8 ± 1	8 ± 2	7,2 ± 0,7
Y	64 ± 8	56 ± 12	57 ± 5	60 ± 12	57 ± 2
Zr	530 ± 40	516 ± 30	514 ± 50	470 ± 50	520 ± 20
Nb	21 ± 5	20 ± 4	19 ± 2	17 ± 2	19 ± 1
Ba	68 ± 10	—	68 ± 5	90 ± 20	76 ± 5
Hf	13 ± 5	13 ± 3	11 ± 1	—	12 ± 1
Ta	1,5 ± 0,3	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,4 ± 0,1
Th	8,1 ± 0,9	6,9 ± 0,9	7 ± 1	8,0 ± 1,0	7,6 ± 0,6
U	1,9 ± 0,3	2,0 ± 0,5	1,9 ± 0,5	1,8 ± 0,3	1,9 ± 0,1

Таблица 3 (окончание)

Table 3 (continued)

СГД-1А					
Элемент	$C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$		$C_{\text{ICP-MS}} \pm \Delta$ растворы	$C_{\text{ref}} \pm \Delta$	
	Градуировочный образец			[27]	[28]
	SRM-612 (1)	СТ-1А (2)			
Rb	66 ± 10	65 ± 10	83 ± 14	73 ± 4	79 ± 3
Sr	2017 ± 200	2000 ± 200	2250 ± 200	2300 ± 200	2310 ± 150
Y	29 ± 4	24 ± 7	31 ± 3	30 ± 4	30 ± 2
Zr	215 ± 20	200 ± 20	240 ± 20	240 ± 20	240 ± 20
Nb	8,2 ± 0,9	6,9 ± 1,6	9,7 ± 1,5	8 ± 1	8,1 ± 0,7
Ba	1155 ± 100	1032 ± 100	1210 ± 200	1300 ± 100	1190 ± 100
Hf	5,9 ± 0,9	4,7 ± 0,9	5,5 ± 0,8	—	5,9 ± 0,2
Ta	0,71 ± 0,09	0,66 ± 0,09	0,56 ± 0,10	1,1 ± 0,4	0,7 ± 0,1
Th	9 ± 2	11 ± 3	9 ± 1	9 ± 1	9 ± 1
U	1,8 ± 0,2	2,5 ± 0,4	2,0 ± 0,5	2,0 ± 0,5	2,2 ± 0,2
СТ-1А					
Элемент	$C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$		$C_{\text{ICP-MS}} \pm \Delta$ растворы	$C_{\text{ref}} \pm \Delta$	
	Градуировочный образец			[27]	[28]
	SRM-612 (1)	СГД-1А (2)			
Rb	15 ± 2	21 ± 3	19 ± 3	16 ± 2	17 ± 1
Sr	284 ± 30	280 ± 40	242 ± 30	270 ± 30	230 ± 10
Y	41 ± 6	43 ± 7	36 ± 4	34 ± 7	32 ± 3
Zr	162 ± 20	181 ± 15	145 ± 15	130 ± 10	150 ± 30
Nb	8,6 ± 0,9	8,5 ± 0,9	7,8 ± 0,8	8 ± 1	7,2 ± 0,6
Ba	257 ± 50	265 ± 25	211 ± 30	230 ± 60	210 ± 10
Hf	4,2 ± 0,7	4,1 ± 0,7	3,3 ± 0,6	—	3,3 ± 0,6
Ta	1,0 ± 0,3	0,95 ± 0,09	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,4	0,9 ± 0,3
Th	2,3 ± 0,5	2,2 ± 0,3	1,8 ± 0,6	2,6 ± 0,8	2,3 ± 0,5
U	0,6 ± 0,1	0,71 ± 0,09	0,6 ± 0,1	0,8 ± 0,2	0,8 ± 0,2

Таблица 4. Результаты определения основных элементов в геологических образцах с помощью РФА и МС-ИСП с ЛА (% масс.)

Table 4. The results XRF and LA-ICP-MS determination of major elements in geological samples (% wt.)

Аналит	Проба 4125 – гнейс		Проба 4127 – метабазит		Проба 4128 – метабазит	
	РФА	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)	РФА	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)	РФА	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)
Al ₂ O ₃	14	14,4	15	14,9	13	13,7
CaO	9,1	9,1	4,0	4,0	10	10
SiO ₂	54	54	63	65	48	47
Fe ₂ O ₃	13	13,4	10	11,4	18	17,6
Аналит	Проба 4198 – базальт		Проба 4117 – базальт		Проба 4122 – базальт	
	РФА	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)	РФА	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)	РФА	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)
Al ₂ O ₃	18	19	15	14,4	18	20
CaO	2,7	2,7	6,7	6,7	1,8	1,8
SiO ₂	54	57	45	45	48	52
Fe ₂ O ₃	15	16	13	12	12	12,8

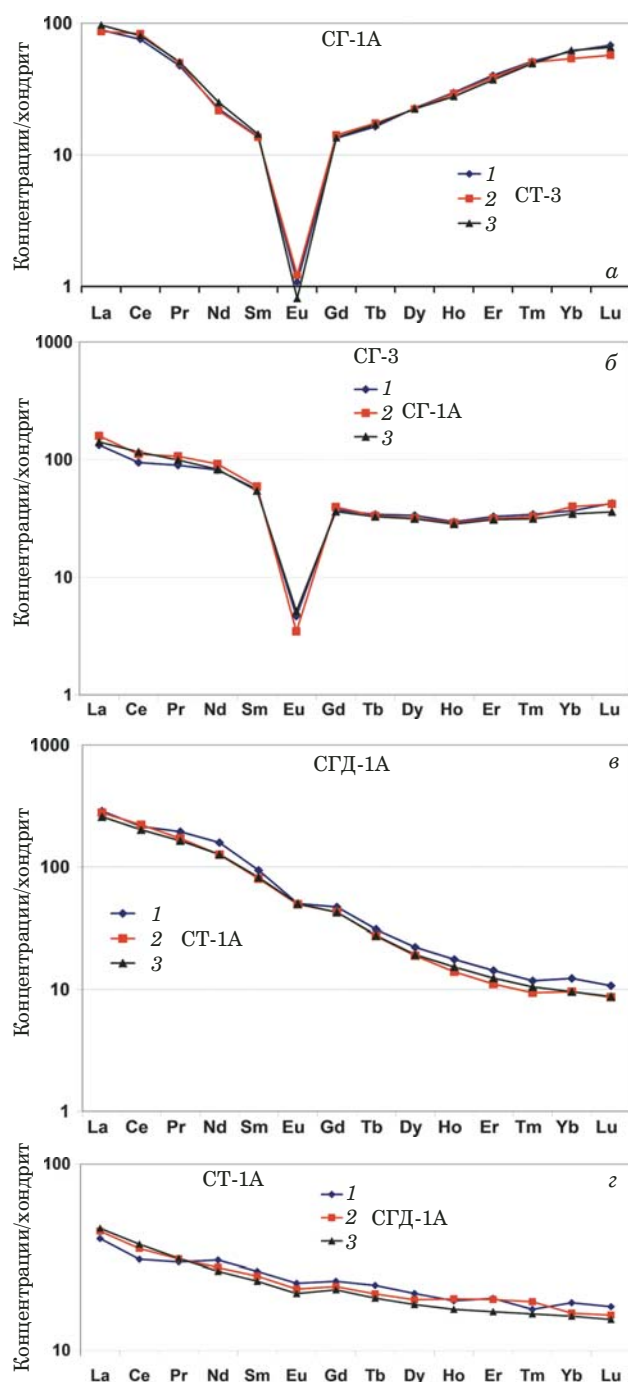


Рис. 1. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ, полученное с помощью МС-ИСП с ЛА в стандартных образцах СГ-1А (а), СГ-3 (б), СГД-1А (в) и СТ-1А (г) с использованием различных образцов для градуировки: 1 — SRM-612; 2 — выбранный стандартный образец природного состава; 3 — данные работы [27]

Fig. 1. Sample/chondrite ratio of rare earth elements in reference materials: SG-1A (a), SG-3 (b), SGD-1A (c), ST-1A (d) obtained by LA-ICP-MS with different calibration samples: 1 — SRM-612; 2 — geological reference material of natural composition; 3 — reference value [27]

Результаты анализа природных геологических образцов методом МС-ИСП с ЛА. Для анализа природных образцов неизвестного состава применяли следующую схему.

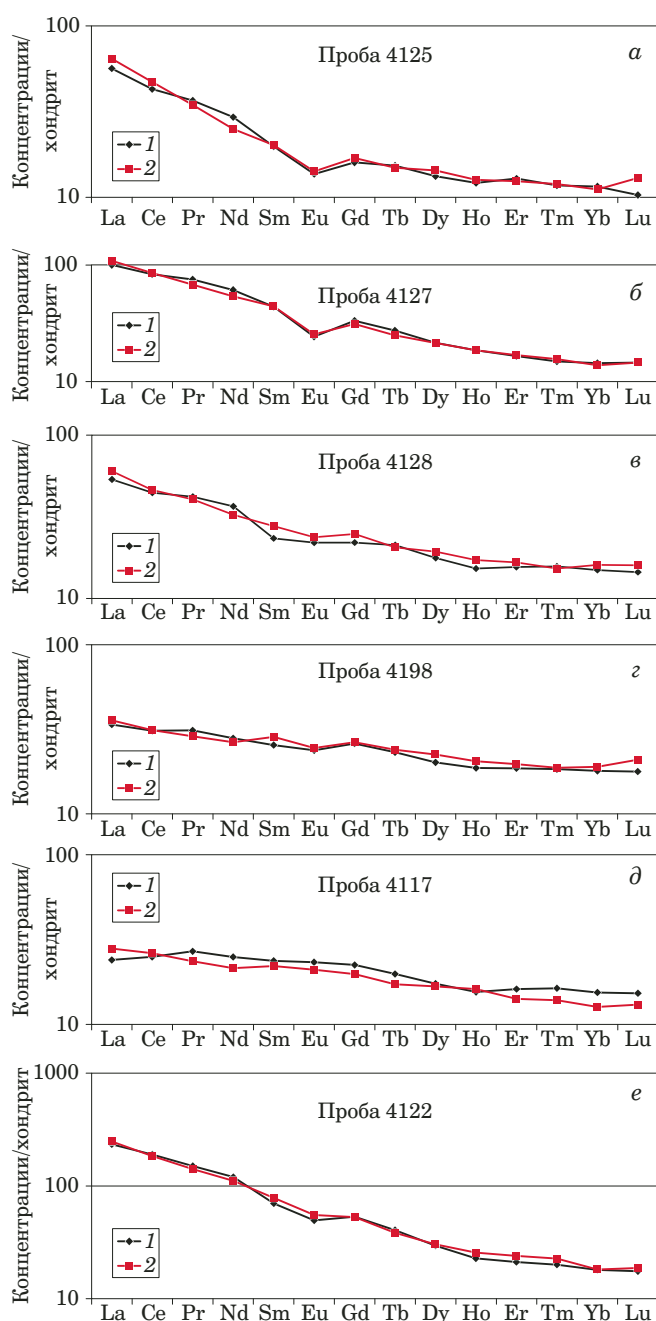


Рис. 2. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ, полученное методами МС-ИСП (1) и МС-ИСП с ЛА (2) в различных геологических образцах: а — 4125; б — 4127; в — 4128; г — 4198; д — 4117; е — 4122

Fig. 2. Sample/chondrite ratio of rare earth elements obtained by ICP-MS (1) and LA-ICP-MS (2) in different geological samples: а — 4125; б — 4127; в — 4128; г — 4198; д — 4117; е — 4122

1. Первоначально образцы в виде стекол были проанализированы методом РФА.

2. На основании полученных результатов для каждого из них был подобран стандартный образец с наиболее близким содержанием кремния, как в работе [1], и железа, так как известно, что примеси железа существенно влияют на процесс абляции [21].

3. Стекла анализировали методом МС-ИСП с ЛА, содержания элементов рассчитывали по внешней градуировке с выбранным градуировочным образцом (градуировка 2), в качестве внутреннего стандарта во всех измерениях использовали Са. Образцы также анализировали методом

Таблица 5. Результаты определения примесных элементов в геологических образцах с помощью МС-ИСП и МС-ИСП с ЛА (мкг/г)

Table 5. The results of trace element determination in geologic samples by ICP-MS and LA-ICP-MS (µg/g)

Элемент	Проба 4125 – гнейс		Проба 4127 – метабазит	
	МС-ИСП	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)	МС-ИСП	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)
Rb	50	50	119	113
Sr	144	137	165	162
Y	27	23	43	47
Zr	104	110	262	293
Nb	6,6	6,7	32	33
Ba	305	300	879	872
Hf	3,0	2,7	6,4	5,8
Ta	0,57	0,64	1,71	2,1
Th	5,2	7,0	6,0	6,9
U	1,9	2,2	0,87	1,0

Элемент	Проба 4128 – метабазит		Проба 4198 – базальт	
	МС-ИСП	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)	МС-ИСП	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)
Rb	11	10	19	19
Sr	197	203	200	216
Y	35	34	48	44
Zr	118	124	119	120
Nb	11	12	2,8	2,6
Ba	285	297	283	298
Hf	3,3	3,4	3,4	2,9
Ta	0,76	0,89	0,19	0,23
Th	0,97	1,54	1,5	1,8
U	0,33	0,42	0,41	0,67

Элемент	Проба 4117 – базальт		Проба 4122 – базальт	
	МС-ИСП	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)	МС-ИСП	МС-ИСП с ЛА (градуировка 2)
Rb	228	205	14	14
Sr	215	215	134	163
Y	35	30	47	54
Zr	158	157	525	687
Nb	10,6	9,5	104	113
Ba	439	404	161	179
Hf	4,0	3,6	14	13
Ta	0,73	0,65	6,7	7,4
Th	0,76	0,71	9,1	9,9
U	0,91	0,80	2,5	2,6

МС-ИСП после переведения в раствор в соответствии с методикой [25].

4. Полученные результаты сравнили с данными РФА (основные элементы) и МС-ИСП анализа растворов (примесные элементы).

Согласно данным РФА содержание оксида кремния в анализируемых образцах меняется от 48 до 63 %, оксида железа — от 10 до 18 % (табл. 4), наиболее подходящими для градуировки в этом случае будут стандартные образцы СГД-1А и СТ-1А.

В табл. 4, 5 приведены результаты МС-ИСП с ЛА определения основных и примесных элементов в геологических образцах, полученные с использованием для внешней градуировки выбранных стандартных образцов, вместе с данными РФА и МС-ИСП.

Для большинства определяемых элементов результаты анализа растворов методом МС-ИСП и стекол методом МС-ИСП с ЛА в пределах погрешности совпадают. Наибольшее отклонение отмечено для Th в образце 4128 и U в образце 4198.

На рис. 2 приведено нормированное на хондрит распределение РЗЭ, полученное для изучаемых образцов при анализе растворов и стекол.

Как видно из приведенных зависимостей, содержания РЗЭ, полученные в растворах геологических образцов и в стеклах с помощью МС-ИСП и МС-ИСП с ЛА соответственно, в пределах погрешности совпадают, характер нормированного распределения РЗЭ сохраняется.

Заключение

Как было установлено в процессе работы, для определения основных и примесных элементов в геологических породах, приготовленных в виде стекол, методом МС-ИСП с ЛА можно применять для градуировки как SRM-612, так и стандартные образцы соответствующего состава. Серия стекол SRM имеет преимущество по сравнению с геологическими образцами для определения тех элементов, содержания которых в стандартных образцах близки к пределу обнаружения или охарактеризованы с большой неопределенностью. С другой стороны, использование для градуировки стандартных геологических образцов, приготовленных в виде стекол, как и анализируемые образцы, и имеющих близкий макросостав по Si и Fe, предпочтительнее при определении всех остальных элементов, рассмотренных в работе, включая РЗЭ.

Применимость МС-ИСП с ЛА для определения широкого набора элементов в стеклах с использованием внешней градуировки и внутреннего стандарта (Са) доказана на основе сравнения полученных результатов для стандартных образцов с аттестованными значениями, а для

образцов неизвестного состава — с результатами РФА (основные элементы) и данными МС-ИСП растворов (примесные элементы).

Уточнение содержания примесных элементов в ранее аттестованных стандартных образцах состава естественных горных пород позволяет использовать их для градуировки при массовом анализе геологических пород в виде сплавленных стекол методом МС-ИСП с ЛА. Разработанная методика является очень эффективным, экспрессным способом определения широкого набора элементов, в частности, РЗЭ, в силикатных породах с пределами обнаружения 0,01 – 0,5 мкг/г и может применяться для массового анализа без дополнительной пробоподготовки после РФА.

Благодарности

Авторы работы выражают благодарность д. г.-м. н. О. М. Туркиной и д. г.-м. н. Н. Н. Круку за предоставленные для исследований образцы, а также к. г.-м. н. Н. С. Карманову за выполнение рентгенофлуоресцентного анализа.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН № 0330-2016-0013.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu Z., Norman M. D., Robinson P. Major and trace element analysis of silicate rocks by XRF and laser ablation ICP-MS using lithium borate fused glasses: matrix effects, instrument response and results for international reference materials / *Geostand. Newsl.* 2003. Vol. 27. N 1. P. 67 – 89. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00713.x.
2. Gunther D., Quadt A., Wirz R., et al. Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards / *Microchim. Acta.* 2001. Vol. 136. N 3 – 4. P. 101 – 107. DOI: 10.1007/s006040170038.
3. Odegard M., Dundas S. H., Flem B., and Grimstvedt A. Application of a double-focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer with laser ablation for the bulk analysis of rare earth elements in rocks fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 362. N 5. P. 477 – 482. DOI: 10.1007/s002160051110.
4. Robinson Ph., Townsend T., Yu Z., and Munker C. Determination of Scandium, Yttrium and Rare Earth Elements in Rocks by High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / *Geostand. Newsl.* 1999. Vol. 23. N 1. P. 31 – 46. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1999.tb00557.x.
5. Willbold M., Jochum K. P. Multi-element isotope dilution sector field ICP-MS: A precise technique for the analysis of geological materials and its application to geological reference materials / *Geostand. Newsl.* 2005. Vol. 29. N 1. P. 63 – 82. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2005.tb00656.x.
6. Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences — principles and applications. Vol. 29. — St. John's, Newfoundland: Mineralogical Association of Canada, 2001. — 252 p.
7. Sylvester P. J., Jackson S. E. A brief history of laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS) / *Elements.* 2016. Vol. 12. N 5. P. 307 – 310. DOI: 10.2113/gselements.12.5.307.
8. Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю. и др. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов / *Труды Карельского науч. центра РАН.* 2015. № 7. С. 54 – 73. DOI: 10.17076/geo140.
9. Ver Hoeve T. J., Scoates J. S., Wall C. J., et al. Evaluating downhole fractionation corrections in LA-ICP-MS U-Pb zircon geochronology / *Chem. Geol.* 2018. Vol. 483. P. 201 – 217. DOI: 10.1039/c8ja00321a.
10. Raith A., Hutton R. C. Quantification methods using laser ablation ICP-MS. Part 1: Analysis of powders / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. Vol. 350. N 4 – 5. P. 242 – 246. DOI: 10.1007/BF00322476.
11. Eggins S. M. Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses / *Geostand. Newsl.* 2003. Vol. 27. N 2. P. 147 – 162. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x.
12. Becker J. S., Dietze H.-J. Determination of trace elements in geological samples by ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. Vol. 365. P. 429 – 434. DOI: 10.1007/s002160051635.
13. Orihashi Y., Hirata T. Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266 nm UV laser ablation ICP-MS / *Geochem. J.* 2003. Vol. 37. P. 401 – 412. DOI: 10.2343/geochemj.37.401.
14. Jenner F. E., Arevalo R. D. Major and trace element analysis of natural and experimental igneous systems using LA-ICP-MS / *Elements.* 2016. Vol. 12. N 5. P. 311 – 316. DOI: 10.2113/gselements.12.5.311.
15. Petrelli M., Perugini D., Poli G., Peccerillo A. Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS / *Microchim. Acta.* 2007. Vol. 158. P. 275 – 282. DOI: 10.1007/s00604-006-0731-6.
16. He Z., Huang F., Yu X., et al. A Flux-Free Fusion Technique for Rapid Determination of Major and Trace Elements in Silicate Rocks by LA-ICP-MS / *Geostand. Geoanal. Res.* 2016. Vol. 40. N 1. P. 5 – 27. DOI: 10.1111/ggr.12240.
17. Kurosawa M., Shima K., Ishii S., Sasa K. Trace Element Analysis of Fused Whole-Rock Glasses by Laser Ablation-ICP-MS and PIXE / *Geostand. Newsl.* 2006. Vol. 30. N 1. P. 17 – 30. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2006.tb00908.x.
18. YongSheng L., ZhaoChu H., Ming L., and Shan G. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples / *Chin. Sci. Bull.* 2013. Vol. 58. N 32. P. 3863 – 3878. DOI: 10.1007/s11434-013-5901-4.
19. Черноножкин С. М., Сапрыкин А. И. Применение лазерной абляции для анализа твердых образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / *Масс-спектрометрия.* 2012. Т. 9. № 3. С. 157 – 166.
20. Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences / *Current practices and Outstanding Issues. Short Course Series.* Vol. 40 // P. Sylvester, ed. — Vancouver: 2008. — 348 p.
21. Weis P., Beck H. P., Gunther D. Characterizing ablation and aerosol generation during elemental fractionation on absorption modified lithium tetraborate glasses / *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. Vol. 381. P. 212 – 224. DOI: 10.1007/s00216-004-2947-9.
22. Lin J., Liu Y., Yang Y., Hu Z. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios / *Solid Earth Sciences* 2016. Vol. 1. N 1. P. 5 – 27. DOI: 10.1016/j.sesci.2016.04.002.
23. Li C.-Y., Jiang Y.-H., Zhay Y., et al. Trace element analyses of fluid inclusions using laser ablation ICP-MS / *Solid Earth Sci.* 2018. Vol. 3. N 1. P. 8 – 13. DOI: 10.1016/j.sesci.2017.12.001.
24. 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. Short Course Series.* Vol. 40 // P. Sylvester, ed. — Vancouver, 2008. P. 169 – 188.
25. Николаева И. В., Палесский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

- мой (ИСП-МС) / Геохимия. 2008. Т. 46. № 10. С. 1085 – 1091. DOI: 10.1134/S0016702908100066.
26. **Николаева И. В., Палесский С. В., Чирко О. С., Черноножкин С. М.** Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO_2 / Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 134 – 142. http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/42542/1/aik_2012_02_134-142.pdf.
 27. Экспериментальные образцы. http://www.igc.irk.ru/ru/content_page/148?start=0 (дата обращения: 08.11.2018).
 28. **Мысовская И. Н., Смирнова Е. В., Ложкин В. И., Пахомова Н. Н.** Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 10. С. 60 – 66.
- ## REFERENCES
1. **Yu Z., Norman M. D., Robinson P.** Major and trace element analysis of silicate rocks by XRF and laser ablation ICP-MS using lithium borate fused glasses: matrix effects, instrument response and results for international reference materials / *Geostand. Newsl.* 2003. Vol. 27. N 1. P. 67 – 89. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00713.x.
 2. **Gunther D., Quadt A., Wirz R., et al.** Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards / *Microchim. Acta.* 2001. Vol. 136. N 3 – 4. P. 101 – 107. DOI: 10.1007/s006040170038.
 3. **Odegard M., Dundas S. H., Flem B., and Grimstvedt A.** Application of a double-focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer with laser ablation for the bulk analysis of rare earth elements in rocks fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 362. N 5. P. 477 – 482. DOI: 10.1007/s002160051110.
 4. **Robinson Ph., Townsend T., Yu Z., and Münker C.** Determination of Scandium, Yttrium and Rare Earth Elements in Rocks by High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / *Geostand. Newsl.* 1999. Vol. 23. N 1. P. 31 – 46. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1999.tb00557.x.
 5. **Willbold M., Jochum K. P.** Multi-element isotope dilution sector field ICP-MS: A precise technique for the analysis of geological materials and its application to geological reference materials / *Geostand. Newsl.* 2005. Vol. 29. N 1. P. 63 – 82. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2005.tb00656.x.
 6. *Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences — principles and applications.* Vol. 29. — St. John's, Newfoundland: Mineralogical Association of Canada, 2001. — 252 p.
 7. **Sylvester P. J., Jackson S. E.** A brief history of laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS) / *Elements.* 2016. Vol. 12. N 5. P. 307 – 310. DOI: 10.2113/gselements.12.5.307.
 8. **Svetov S. A., Stepanova A. V., Chazhengina S. Yu., et al.** Precision (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of rocks and minerals: methods and assessment of results accuracy on the example of early Cambrian mafic complexes / *Tr. Karel. NTs RAN.* 2015. N 7. P. 54 – 73. DOI: 10.17076/geo140 [in Russian].
 9. **Ver Hoeve T. J., Scoates J. S., Wall C. J., et al.** Evaluating downhole fractionation corrections in LA-ICP-MS U-Pb zircon geochronology / *Chem. Geol.* 2018. Vol. 483. P. 201 – 217. DOI: 10.1039/c8ja00321a.
 10. **Raith A., Hutton R. C.** Quantification methods using laser ablation ICP-MS. Part 1: Analysis of powders / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. Vol. 350. N 4 – 5. P. 242 – 246. DOI: 10.1007/BF00322476.
 11. **Eggins S. M.** Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses / *Geostand. Newsl.* 2003. Vol. 27. N 2. P. 147 – 162. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x.
 12. **Becker J. S., Dietze H.-J.** Determination of trace elements in geological samples by ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. Vol. 365. P. 429 – 434. DOI: 10.1007/s002160051635.
 13. **Orihashi Y., Hirata T.** Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266 nm UV laser ablation ICP-MS / *Geochem. J.* 2003. Vol. 37. P. 401 – 412. DOI: 10.2343/geochemj.37.401.
 14. **Jenner F. E., Arevalo R. D.** Major and trace element analysis of natural and experimental igneous systems using LA-ICP-MS / *Elements.* 2016. Vol. 12. N 5. P. 311 – 316. DOI: 10.2113/gselements.12.5.311.
 15. **Petrelli M., Perugini D., Poli G., Peccerillo A.** Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS / *Microchim. Acta.* 2007. Vol. 158. P. 275 – 282. DOI: 10.1007/s00604-006-0731-6.
 16. **He Z., Huang F., Yu X., et al.** A Flux-Free Fusion Technique for Rapid Determination of Major and Trace Elements in Silicate Rocks by LA-ICP-MS / *Geostand. Geoanal. Res.* 2016. Vol. 40. N 1. P. 5 – 27. DOI: 10.1111/ggr.12240.
 17. **Kurosawa M., Shima K., Ishii S., Sasa K.** Trace Element Analysis of Fused Whole-Rock Glasses by Laser Ablation-ICP-MS and PIXE / *Geostand. Newsl.* 2006. Vol. 30. N 1. P. 17 – 30. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2006.tb00908.x.
 18. **YongSheng L., ZhaoChu H., Ming L., and Shan G.** Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples / *Chin. Sci. Bull.* 2013. Vol. 58. N 32. P. 3863 – 3878. DOI: 10.1007/s11434-013-5901-4.
 19. **Chernonozhkin S. M., Saprykin A. I.** Application of laser ablation for solid samples analysis by inductively coupled plasma — Mass-spectrometry / *Mass-spektrometriya.* 2012. Vol. 9. N 3. P. 157 – 166 [in Russian].
 20. *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences / Current practices and Outstanding Issues.* Short Course Series. Vol. 40 // P. Sylvester, ed. — Vancouver: 2008. — 348 p.
 21. **Weis P., Beck H. P., Gunther D.** Characterizing ablation and aerosol generation during elemental fractionation on absorption modified lithium tetraborate glasses / *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. Vol. 381. P. 212 – 224. DOI: 10.1007/s00216-004-2947-9.
 22. **Lin J., Liu Y., Yang Y., Hu Z.** Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios / *Solid Earth Sciences* 2016. Vol. 1. N 1. P. 5 – 27. DOI: 10.1016/j.sesci.2016.04.002.
 23. **Li C.-Y., Jiang Y.-H., Zhay Y., et al.** Trace element analyses of fluid inclusions using laser ablation ICP-MS / *Solid Earth Sci.* 2018. Vol. 3. N 1. P. 8 – 13. DOI: 10.1016/j.sesci.2017.12.001.
 24. **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.* Short Course Series. Vol. 40 // P. Sylvester, ed. — Vancouver, 2008. P. 169 – 188.
 25. **Nikolaeva I. V., Palesskii S. V., Koz'menko O. A., Anoshin G. N.** Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / *Geochem. Int.* 2008. Vol. 46. N 10. P. 1085 – 1091. DOI: 10.1134/S0016702908100066.
 26. **Nikolaeva I. V., Palesskii S. V., Chirko O. S., Chernonozhkin S. M.** Determination of major and trace elements by inductively coupled plasma mass-spectrometry in silicate rocks after fusion with LiBO_2 / *Analit. Kontrol'.* 2012. Vol. 16. N 2. P. 1 – 9 [in Russian]. DOI: http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/42542/1/aik_2012_02_134-142.pdf.
 27. Experimental samples. http://www.igc.irk.ru/ru/content_page/148?start=0 (accessed 08.11.2018) [in Russian].
 28. **Mysovskaya I. N., Smirnova E. V., Lozhkin V. I., Pakhomova N. N.** New data on determination of rare and scattered elements in standard geological materials using inductively coupled plasma mass-spectrometry technique / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 10. P. 60 – 66 [in Russian].