

УДК 543.42:543.51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Th В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ СЕРИИ ДВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Т. А. Ясныгина¹, М. Е. Маркова¹, С. В. Рассказов^{1,2}, Н. Н. Пахомова³*Статья поступила 26 февраля 2014 г.*

С целью уточнения аттестационных данных выполнено повторное определение редкоземельных элементов (РЗЭ), Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Th методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в четырех стандартных образцах дальневосточных магматических пород серии ДВ: ДВМ (ГСО 4317–88) — меймечит; богатый оливином; ДВА (ГСО 4319–88) — гиалоандезит роговообманковый; ДВТ (ГСО 4323–88) — трахириолит биотитовый и ДВГ (ГСО 4322–88) — гранит грейзенизированный. В качестве образцов сравнения использованы международные стандартные образцы JGb-1, JA-1, JG-1a (GSJ) и DNC-1 (USGS). Пробоподготовку проводили методами кислотного разложения с использованием микроволновой печи и сплавления с метаборагом лития. Приведены средние результаты и стандартные отклонения (по четырем-пяти параллельным измерениям), которые сравнены с аттестованными и ориентировочными данными.

Ключевые слова: стандартные образцы магматических пород; серия ДВ; редкоземельные элементы; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Стандартные образцы горных пород используют для контроля правильности анализа горных пород, руд, минералов и других материалов в геологии, химии и геоэкологии. Точное соответствие стандартного образца анализируемой породе позволяет подобрать оптимальный метод химической пробоподготовки. При определении элементов с высокими степенями окисления (Zr, Hf, Nb, Ta) использование стандартных образцов, близких к анализируемым породам как по общему химическому, так и по минеральному составу, позволяет выявить занижение результатов анализа вследствие неполного разложения некоторых минералов (циркон, касситерит, хромит, бадделеит и т.п.). При использовании ряда аналитических методов, особенно неразрушающих (рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и др.), результат измерения сильно зависит от общего состава пробы. Одним из способов учета такой зависимости является использование градуировочной кривой, построенной по представительному числу (до 10–12) стандартных образцов с составом, близким к анализируемым пробам, но с разными содержаниями определяемого элемента. Среди стандартных образцов, в которых аттестованы содержания РЗЭ и элементов с высокой степенью окисления, одни магматические породы (базальты, риолиты, щелочные граниты) представлены широко, другие (например, гипербазиты и измененные интрузивные породы) немногочисленны [1, 2].

Данные по содержаниям микроэлементов в стандартных образцах периодически уточняются, особенно в связи с разработкой новых методик разложения или с развитием прецизионных (высокоточных) методов анализа [3–7]. Коллекция стандартных образцов магматических пород серии ДВ была аттестована в 1988 г. Научно-исследовательским институтом прикладной физики Иркутского государственного университета (НИИПФ ИГУ) совместно с Дальневосточным научно-исследовательским институтом минерального сырья (ДВИМС) [8]. Паспорт переиздавался в 2002 г. с неизменными аттестационными данными, но с добавлением графиков по результатам РФА, полученным в Вашингтонском университете [9]. Работа проводилась под руководством Л. А. Берковица и А. К. Паршина. Коллекция включала следующие стандартные образцы: ДВМ — меймечит, богатый оливином; ДВБ — андезибазальт двупироксеновый; ДВА — гиалоандезит роговообманковый; ДВД — дацит роговообманковый; ДВР — риодацит альбитизированный; ДВТ — трахириолит биотитовый; ДВГ — гранит грейзенизированный. Для определения микроэлементов использовали атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгенорадиометрический, рентгенофлуоресцентный, флуориметрический, абсорбциометрический, активационные и некоторые другие методы анализа (в том числе с предварительной экстракцией определяемых элементов). Методы спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой при аттестации комплекта ДВ не применяли [8].

Благодаря удачному выбору материала стандартные образцы серии ДВ эффективно использовали в аналитических лабораториях России, Украины, Казах-

¹ Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия; e-mail: ty@crust.irk.ru

² Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия.

³ Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия.

стана и других стран для градуировки и контроля правильности анализа при определении петрогенных оксидов и микроэлементов методами «мокрой химии», рентгенофлуоресцентного и оптического спектрального анализа [10 – 13]. Породы, подобные меймечиту (ДВМ) и грейзенизированному граниту (ДВГ), в настоящее время почти не представлены в других коллекциях.

Некоторые микроэлементы, изучаемые в геохимических исследованиях (РЗЭ, Nb, Hf, Ta, Th, U), в образцах серии ДВ были определены менее точно или для них были получены только ориентировочные данные. Это связано главным образом с их низким содержанием, которое невозможно было определить доступными в то время методами. Так, в ходе аттестации ДВА, ДВТ и ДВГ в 1988 г. для содержаний многих РЗЭ и Hf было получено всего 1 – 2 значения (Pr, Gd, Dy, Ho, Er, Lu для ДВА и ДВГ; Hf для ДВМ и ДВГ; Nd, Sm, Eu, Tb для ДВТ; Sm, Eu для ДВА). Другие данные, указанные как ориентировочные, были получены по большому числу измерений (>10), но минимальные и максимальные содержания отличались в 10 и более раз (Ce, Th и U для ДВА, Hf для ДВБ и ДВД) [8]. В последние два десятилетия данные о перепроверке стандартных образцов серии ДВ с применением современных методов не были опубликованы в печати, что сдерживает полноценное использование стандартных образцов этой серии.

Целью данной работы являлась дополнительная аттестация образцов серии ДВ по широкому кругу микроэлементов. В стандартных образцах серии ДВ — ДВА, ДВМ, ДВТ и ДВГ были впервые выполнены повторные определения микроэлементов (четыре параллельных определения для каждого стандартного образца) методом ИСП-МС. Одно из преимуществ данного метода — возможность одновременно определения всех РЗЭ.

Химический и минеральный состав образцов приведен в табл. 1.

Краткое описание анализируемых образцов серии ДВ. ДВМ — меймечит, богатый оливином, материал для стандартного образца отобран в Приморском крае, в бассейне р. Алчан, в Центральном Сихотэ-Алине [8]. Меймечиты — сравнительно редкие высокомагнезиальные породы, названные по р. Маймеча на Сибирской платформе. Встречаются вместе с пикритами в щелочно-базальтовых комплексах. Типичные меймечиты содержат более 18 % MgO и более 1 % TiO₂. По сравнению с другими типами ультраосновных пород (например, дунитами и перидотитами, представленными широко используемыми стандартными образцами DTS-1, JP-1, СДУ-1) они отличаются повышенными содержаниями несовместимых микроэлементов, таких как Rb, Sr, Ba, легкие и средние РЗЭ. Низкое содержание титана в стандартном образце ДВМ (0,8 % TiO₂) отражает его переходное положение по химическому составу между меймечитами и кома-

тититами. Такой химический состав является особенностью меймечитов района р. Алчан [14, 15].

ДВА — стандартный образец роговообманкового андезита. Его материал отобран на г. Мишенная (п-ов Камчатка) [8]. Этот андезитовый комплекс датирован плейстоценом (0,6 млн лет [16]). Андезиты — типичные вулканические породы островных дуг и активных континентальных окраин. Стандартный образец ДВА отличается высоким содержанием вулканического стекла (50 %), что указывает на хорошую гомогенизацию материала как дополнительное преимущество при использовании в аналитических исследованиях.

ДВТ — стандартный образец биотитового трахириолита, материал отобран в Центральном Сихотэ-Алине [8]. Такие породы встречаются в континентальных рифтах и на активных континентальных окраинах. Основные породообразующие минералы — калиевые полевые шпаты, кварц, кислый плагиоклаз.

ДВГ — стандартный образец грейзенизированного гранита из Вознесенского флюоритового месторождения (Приморский край). Грейзенизация — это метасоматический, нередко рудообразующий процесс, проявляющийся в породах на поздних стадиях кри-

Таблица 1. Содержания петрогенных оксидов (% масс.) и примерный минеральный состав (%) стандартных образцов ДВМ, ДВА, ДВТ и ДВГ [8] (в скобках приведены приблизительные значения)

Компонент	ДВМ	ДВА	ДВТ	ДВГ
SiO ₂	39,2	57,4	75,7	70,8
TiO ₂	0,80	0,7	0,074	0,012
Al ₂ O ₃	4,55	18,10	12,40	15,30
Fe ₂ O ₃	5,00	4,52	0,94	0,17
FeO	6,80	3,01	0,69	1,65
MnO	0,17	0,17	0,014	0,08
MgO	30,00	3,15	0,04	0,07
CaO	4,50	8,0	0,45	0,76
Na ₂ O	0,18	3,22	3,83	3,81
K ₂ O	0,105	0,84	4,68	3,32
P ₂ O ₅	0,10	0,155	0,006	0,055
F	0,03	0,015	0,24	2,5
S _{общ}	0,050	0,009	0,006	0,14
H ₂ O ⁻	(0,6)	(0,1)	(0,1)	(0,1)
H ₂ O ⁺	(7,6)	(0,3)	(0,4)	(0,5)
Сумма	99,09	99,59	99,47	99,17
CO ₂ карб	(0,1)	(0,04)	(0,01)	(0,05)
Стекло	20	50	—	—
Кварц	—	—	30	30
Плагиоклаз	—	30	20	35
Полевый шпат	—	—	45	20
Слюда	—	—	3	10
Роговая обманка	—	17	—	—
Авгит	16	—	—	—
Оливин	60	—	—	—
Магнетит	—	2	—	—
Топаз	—	—	—	4
Керсутит	3	—	—	—
Рудный минерал	—	—	1	—
Другие минералы	1	1	1	1

сталлизации гранитных массивов, часто связанный с привнесением Sn и W, а также элементов, фиксирующихся в сульфидах (Zn, As, Pb и т.п.). Среди аксессуарных минералов в породах этого типа могут встречаться топаз, вольфрамит, касситерит, берилл. Стандартный образец ДВГ содержит около 4 % топаза и отличается высоким содержанием (мкг/г) следующих элементов: S (1400), Zn (2000), As (600), Bi (150), Sn (33) и W (70) [8].

Пробоподготовка и измерения. Подготовку проб выполняли методами кислотного разложения с использованием микроволновой печи и сплавления с метаборатом лития на основе стандартных аналитических процедур, предложенных в работах [17, 18]. Для пробоподготовки применяли следующие реактивы: 70 %-ную (15 М) HNO_3 (ЗАО «Купавнареактив») квалификации осч и 40 %-ную HF (Merck, Darmstadt, Germany), дважды перегнанные в тefлоновых (PTFE) дистилляционных системах, 30 %-ный раствор H_2O_2 (ЗАО «Реактив», г. Ангарск), LiBO_2 (Aldrich Chemistry, USA), а также деионизированную воду, очищенную с помощью установки Simplicity (Elix Millipor SA, France).

Навеску массой 50 мг помещали в тefлоновый контейнер с крышкой и колпаком поверх нее и разлагали в микроволновой печи (мощность микроволнового излучения — 1200 Вт, частота — 2450 МГц, объем камеры — 20 л) смесью HF и HNO_3 (1:1). Кон-

тейнеры имели отверстие в завинчивающемся колпаке для сброса давления. Схема контейнеров и статистические характеристики методики с их использованием при анализе стандартных образцов BCR-1, BIR-1, BHVO-1, JB-2, QLO-1, AGV-1, STM-1 приведены в работе [19]. Смесью дважды нагревали в микроволновой печи: в течение 3 мин при 80 %-ной мощности и 10 мин при 40 %-ной, охлаждая до комнатной температуры каждый раз после нагревания. После этого упаривали на электроплите с тefлоновым покрытием ES-HF 4060 до влажных солей.

Для более полного разложения силикатов пробу повторно выпаривали с HF и добавляли H_2O_2 , затем растворяли в HNO_3 и доводили до требуемого объема (100 мл). Кислотность всех готовых к анализу растворов составляла ~3 % об. HNO_3 , окончательный фактор разведения растворов — 10000, для ДВМ — 4000. При таком способе удалось достичь полного разложения образцов базальтов и других вулканических пород основного-среднего состава, а также многих кислых вулканических пород.

Для образцов ДВГ, ДВТ и ДВМ применяли кислотное разложение и сплавление [3]. Навеску образца (100 мг) сплавливали с безводным метаборатом лития в соотношении 1:4 в стеклоглеродных тиглях СУ-2000 с последующим разложением плавня смесью HNO_3 и HF. Сплавление проводили в высокочастотной индукционной печи ВЧГ-4 (Таганрогский завод электротехнического оборудования) в течение 3 мин при 1100 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры. К флюсу добавляли 5 мл 5 %-ной HNO_3 и 2 мл HF, выдерживали 10 ч. Отгоняли SiF_4 при 120–140 °С в течение трех часов, затем добавляли 30 мл 5 %-ной HNO_3 . Использовали полипропиленовый контейнер объемом 100 мл на перемешивающем устройстве LS 110 (LOIP, г. Санкт-Петербург) при нагревании в течение 3–4 ч, затем доводили объем до 100 мл 5 %-ной HNO_3 .

Вместе с серией ДВ определяли микроэлементы в четырех стандартных образцах: габбро JGb-1, долерите DNC-1, андезите JA-1 (с микроволновым кислотным разложением) и гранодиорите JG-1a (со сплавлением). Образцы готовили по той же методике, что и стандартные образцы дальневосточных горных пород. На заключительном этапе исследований учитывали результаты пяти (для JG-1a — двух) параллельных определений. Все навески стандартных образцов ДВГ и JG-1a, а также одну — ДВТ разлагали сплавлением.

Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500ce ЦКП «Ультрамикрoанализ» (г. Иркутск) при стандартных рабочих условиях (табл. 2) в течение двух дней.

Для определения элементов, имеющих несколько изотопов, как основные использовали: ^{91}Zr , ^{137}Ba , ^{140}Ce , ^{146}Nd , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{160}Gd , ^{163}Dy , ^{168}Er , ^{173}Yb , ^{178}Hf . В качестве внутренних стандартов добавляли In и Bi (по 10 нг/г). Применение нескольких внутренних стандартов позволяет эффективно корректировать

Таблица 2. Условия измерений (спектрометр Agilent 7500ce)

Параметр, единицы измерения	Значение
Мощность генератора плазмы, Вт	1580
Частота генератора плазмы, МГц	27
Тип горелки	Кварцевая горелка с экраняющей пластиной и внутренним диаметром инжектора 2,5 мм
Поток аргона, л/мин:	
в распылителе	0,94 – 1
вспомогательный (поддувочный)	0,13
охлаждающий	15
Тип распылителя	Концентрический, MicroMist
Тип распылительной камеры	Кварцевая, Scott
Скорость подачи образца, мл/мин	0,4 (режим самовсасывания, перистальтический насос не используется)
Температура распылительной камеры, °С	2
Расстояние между горелкой и конусом, мм	7,9 – 8,1
Режим сканирования	Спектр (100 сканов)
Количество пиков (точек) на канал	3
Время, с:	
интегрирования одной точки	0,1
подвода образца	25
промывки	60
Общее время сканирования спектра масс, с	42

дрейф прибора с учетом массы анализируемого изотопа [6, 20]. Поправку для каждого элемента рассчитывали путем интерполяции. Стандартный образец ДВГ содержит 46 мкг/г Вi, поэтому при анализе ДВГ и стандартного образца JG-1a, подготавливаемого и анализируемого вместе с ним в качестве образца сравнения, Вi в пробу не вводили и как внутренний стандарт не использовали.

Внешнюю градуировку проводили с применением многоэлементных стандартных растворов Pure Plus (PerkinElmer, США) и SPEX CertiPrep (CLMS-1 и CLMS-4, SPEX Industries, США). Содержания элементов в разведенных смесях стандартных растворов составляли 0,1, 0,25, 0,5, 1 и 5 нг/г. Для некоторых элементов (Y, Nb, Ba, Hf) в градуировку включали также международные стандартные образцы Американского геологического общества (USGS): базальты BCR-2, BHVO-1, BIR-1, андезит AGV-1 и риолит RGM-1.

Влияние наложений полиатомных ионов при определении Eu, Gd, Tb и Dy оценивали по разбавленным одноэлементным стандартным растворам Ba, Pr и Nd (Thermo Jarrell Ash). В готовом к анализу растворе содержания этих элементов составляли 20, 0,5 и 0,75 нг/г соответственно. Рассчитывали коэффициенты влияния $K = I_{MO^+}/I_{M^{++}}$, где M — металл; $I_{M^{++}}$ и I_{MO^+} — интенсивности сигнала (число импульсов в секунду) иона влияющего элемента и полиатомного иона.

При расчете оценивали наложение сигналов полиатомных ионов оксидов $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ и $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ на сигналы изотопов ^{151}Eu , ^{153}Eu и ^{157}Gd соответственно, а также ионов оксидов и гидроксидов неодима на ^{158}Gd , ^{159}Tb , ^{160}Gd , ^{161}Dy , ^{162}Dy и ^{163}Dy . Вклад наложения сигналов ионов гидроксидов $^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$ и $^{142}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$ на сигналы ^{157}Gd и ^{159}Tb соответственно для горных пород согласно опубликованным данным сравнительно невелик [21, 22]. Из-за влияния интерференции $^{142}\text{NdO}^+$ на ^{158}Gd и $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ на ^{157}Gd для окончательного расчета содержания Gd использовали изотоп ^{160}Gd . Содержания Eu и Dy рассчитывали по изотопам ^{151}Eu и ^{163}Dy , вводили поправки на интерференцию полиатомных ионов Ba ($^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$) и Nd ($^{146}\text{NdOH}^+$).

Правильность и воспроизводимость анализа оценивали по четырем международным стандартным образцам, близким к образцам серии ДВ по общему и микроэлементному составу. Эти стандартные образцы — долерит DNC-1 (USGS, США), габбро JGb-1 и андезит JA-1 (GSJ, Япония) для микроволнового разложения, гранодиорит JG-1a (GSJ, Япония) для сплавления — готовили и анализировали вместе с исследуемыми стандартными образцами серии ДВ по одинаковой методике и не использовали при градуировке. Пределы обнаружения (ПО) каждого из определяемых элементов при исследовании образцов серии ДВ (табл. 3) рассчитывали по результатам анализа трех параллельных «холостых» проб, значение интенсивности фонового сигнала оценивали на основе реко-

мендации [23] (среднее значение $+3 \times$ стандартное отклонение), а чувствительность — по стандартным растворам, содержащим 1 и 5 нг/г определяемых элементов, для Hf — по стандартным образцам RGM-1 и BCR-2.

Международные стандартные образцы. Результаты определения микроэлементов в международных стандартных образцах JGb-1, DNC-1, JA-1 и JG-1a, используемых в качестве образцов сравнения, показаны в табл. 4. Приведены средние данные по пяти (для JG-1a — по двум) отдельным определениям для каждого стандартного образца, полученные в этой работе, с погрешностью ($\pm 2\sigma$) и относительным стандартным отклонением $S_{\text{отн}} = \sigma/C_{\text{изм}}$ (%). Для сопоставления использованы данные общепринятых ком-

Таблица 3. Пределы обнаружения элементов (3 σ , нг/г) методом ИСП-МС при использовании кислотного разложения и сплавления (для Eu, Gd, Dy, Hf используемые изотопы выделены жирным шрифтом)

Элемент	Изотоп	ПО	
		кислотное разложение	сплавление
Y	^{89}Y	0,055	0,097
Zr	^{90}Zr	0,096	0,84
	^{91}Zr	0,14	0,80
Nb	^{93}Nb	0,018	0,13
Ba	^{135}Ba	3,25	13,2
	^{137}Ba	9,16	13,1
	^{138}Ba	0,51	12,7
La	^{139}La	0,037	0,093
Ce	^{140}Ce	0,019	0,19
Pr	^{141}Pr	0,002	0,022
Nd	^{143}Nd	0,012	0,077
	^{145}Nd	0,017	0,075
	^{146}Nd	0,008	0,078
Sm	^{147}Sm	0,002	0,012
	^{149}Sm	0,005	0,014
Eu	^{151}Eu	0,002	0,011
	^{153}Eu	0,001	0,012
Gd	^{157}Gd	0,003	0,014
	^{160}Gd	0,002	0,011
Tb	^{159}Tb	0,0005	0,002
Dy	^{161}Dy	0,003	0,013
	^{162}Dy	0,002	0,012
	^{163}Dy	0,002	0,011
Ho	^{165}Ho	0,0004	0,002
Er	^{166}Er	0,001	0,008
	^{167}Er	0,002	0,008
	^{168}Er	0,0009	0,007
Tm	^{169}Tm	0,0003	0,0014
Yb	^{172}Yb	0,001	0,010
	^{173}Yb	0,002	0,011
	^{174}Yb	0,0011	0,010
Lu	^{175}Lu	0,001	0,002
Hf	^{177}Hf	0,034	0,098
	^{178}Hf	0,072	0,088
Ta	^{181}Ta	0,006	0,009
Th	^{232}Th	0,013	0,13

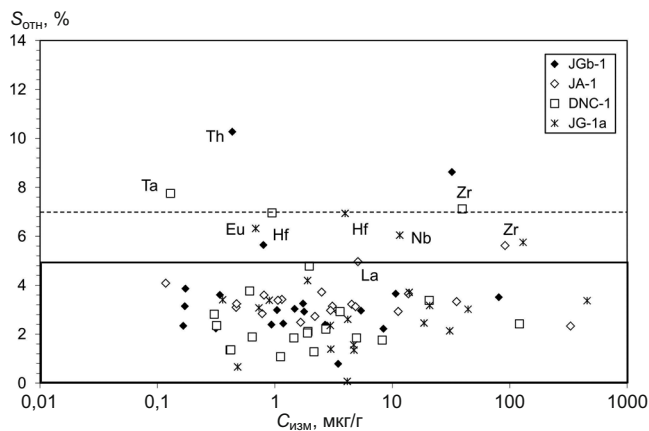


Рис. 1. Зависимость относительного стандартного отклонения S_{OTH} от среднего значения найденного содержания ряда элементов в международных стандартных образцах JGb-1, JA-1, DNC-1, JG-1a, использованных для контроля правильности анализа образцов серии ДВ методом ИСП-МС

пилий [2, 24] и результаты определения современными методами (ИСП-МС с использованием современных методик анализа, ионная хроматография высокого разрешения), полученные после 1995 г. и опубликованные в ведущих научных журналах по аналитической химии [5, 6, 25 – 29].

Для Eu, Gd, Dy, Hf приведены содержания, рассчитанные по изотопам, выделенным жирным шриф-

том в табл. 3. Изотопы выбирали по наиболее низким значениям $K = I_{MO+}/I_{M+}$ (Eu, Gd, Dy) и S_{OTH} (Eu, Hf). Для остальных элементов, которые определяли по нескольким изотопам, на рисунках и в табл. 4 – 5 показан средний результат расчета содержаний.

Для большинства элементов S_{OTH} не превышало 7,1 %, за исключением Zr, Th (JGb-1) и Ta (DNC-1) (рис. 1). Среднее S_{OTH} по РЗЭ не превышало 3 % для всех образцов, за исключением JA-1 (3,3 %). Сравнительно высокие значения S_{OTH} от 5,6 до 7,1 % рассчитаны для Zr (JA-1, DNC-1), Hf (JGb-1, DNC-1), а также для Zr, Hf, Nb и Eu (JG-1a). Последнее, вероятнее всего, объясняется меньшим числом навесок JG-1a. Повышенные значения S_{OTH} для Zr и Hf иногда могут быть связаны с трудностями при кислотном разложении проб, однако средние содержания Zr и Hf, полученные в данной работе, близки к опубликованным данным (см. табл. 4). Удалить Zr, Hf, Th и Ta из тракта прибора при промывке в ходе работы было труднее, чем другие определяемые микроэлементы.

На рис. 2 показаны отношения найденных содержаний микроэлементов ($C_{ИЗМ}$) к опубликованным данным ($C_{П}$). Отношения $C_{ИЗМ}$ к данным компиляций [2, 24] даны также в табл. 4. Средние значения этих отношений для всех определяемых элементов в случае JGb-1, DNC-1, JA-1 и JG-1a составляют от 0,98

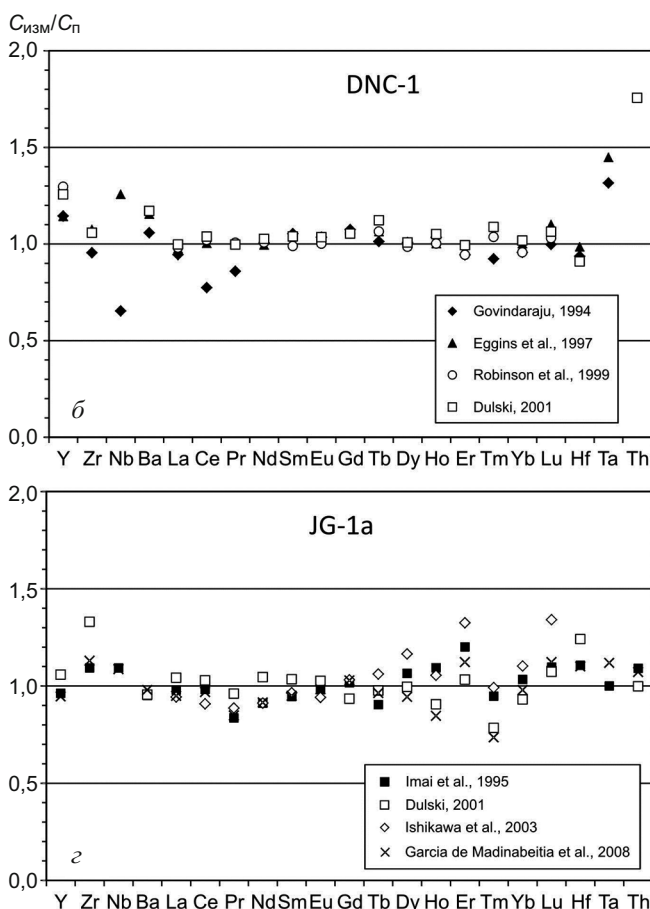
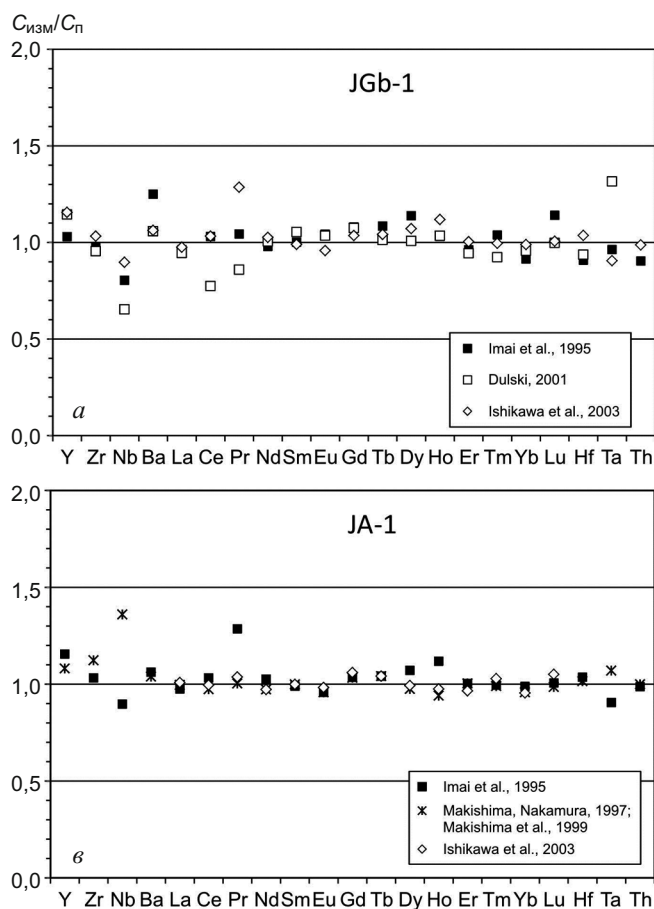


Рис. 2. Отношения найденных содержаний ($C_{ИЗМ}$) к опубликованным данным ($C_{П}$) в стандартных образцах JGb-1 (а), JA-1 (б), DNC-1 (в), JG-1a (з) (источники данных см. на графике)

до 1,03. Таким образом, для большинства аналитов достигнута хорошая сходимость с рекомендуемыми данными.

Наибольшие расхождения $C_{изм}$ со значениями $C_{п}$ по [2] наблюдаются у DNC-1 (см. рис. 2, б). Однако найденные содержания Nb, Ce, Er, Yb и большинства

других элементов в DNC-1 близки к полученным методом ИСП-МС с использованием обогащенных изотопов отдельных элементов в качестве нескольких внутренних стандартов [6], а также к приведенным в работе [5]. Метод, применяемый в работе [6], позволяет более точно рассчитать поправки в зависимости

Таблица 4. Средние значения содержаний элементов ($C_{изм} \pm \Delta 2\sigma$, мкг/г), полученные методом ИСП-МС в этой работе, относительные стандартные отклонения ($S_{отн}$, %), рекомендованные и опубликованные данные по содержаниям элементов со ссылками на источник данных для международных стандартных образцов JGb-1, DNC-1, JA-1 и JG-1a

Образец	JGb-1 ($n = 5$, кислотное разложение)							DNC-1 ($n = 5$, кислотное разложение)						
Порода	габбро							долерит						
Элемент	$C_{изм}$	$S_{отн}$	$C_{[24]}$	$C_{[5]}$	$C_{[26]}$	$C_{изм}/C_{[24]}$	$C_{изм}$	$S_{отн}$	$C_{[2]}$	$C_{[6]}$	$C_{[25]}$	$C_{[5]}$	$C_{изм}/C_{[2]}$	
Y	10,71 ± 0,78	3,7	10,4 ± 2,4	9	—	1,03	20,6 ± 1,3	3,4	18 ± 0,8	18,03	15,9	16,4	1,15	
Zr	32,2 ± 5,6	8,6	32,8 ± 6,8	30	—	0,98	39,4 ± 5,6	7,1	41 ± 1	36,4	—	37	0,96	
Nb	2,68 ± 0,13	2,4	3,34 ± 1,33	—	—	0,80	1,96 ± 0,19	4,8	3	1,56	—	—	0,65	
Ba	80,8 ± 5,7	3,5	64,3 ± 17,1	61	—	1,26	121 ± 6	2,4	114 ± 11	104,5	—	103	1,03	
La	3,47 ± 0,05	0,8	3,6 ± 0,56	3,4	3,61	0,96	3,59 ± 0,21	2,9	3,8 ± 0,3	3,68	3,66	3,6	0,95	
Ce	8,42 ± 0,37	2,2	8,17 ± 1,0	8	8,91	1,03	8,20 ± 0,28	1,8	10,6	8,17	8,04	7,9	0,77	
Pr	1,18 ± 0,06	2,4	1,13 ± 0,14	1,13	1,12	1,04	1,12 ± 0,02	1,1	1,3	1,11	1,11	1,12	0,86	
Nd	5,42 ± 0,32	3,0	5,47 ± 0,83	5,0	5,56	0,99	4,96 ± 0,18	1,8	4,9 ± 0,56	4,95	4,89	4,8	1,02	
Sm	1,48 ± 0,09	3,0	1,49 ± 0,19	1,33	1,48	0,99	1,45 ± 0,05	1,8	1,38	1,44	1,47	1,4	1,04	
Eu	0,65 ± 0,02	1,9	0,62 ± 0,052	0,61	0,66	1,04	0,61 ± 0,05	3,8	0,59 ± 0,03	0,59	0,61	0,59	1,02	
Gd	1,74 ± 0,11	3,2	1,61 ± 0,14	1,67	1,69	1,08	2,15 ± 0,05	1,3	2	2,02	2,04	2,04	1,06	
Tb	0,31 ± 0,01	2,2	0,29 ± 0,071	0,27	0,29	1,08	0,42 ± 0,01	1,4	0,41	0,39	0,39	0,37	1,01	
Dy	1,78 ± 0,10	2,9	1,56 ± 0,37	1,69	1,80	1,14	2,72 ± 0,12	2,2	2,7	2,71	2,76	2,7	0,99	
Ho	0,34 ± 0,02	3,6	0,33 ± 0,052	0,34	0,38	1,03	0,64 ± 0,02	1,9	0,62	0,64	0,64	0,61	0,99	
Er	1,04 ± 0,06	3,0	1,04 ± 0,24	1,00	1,06	1,00	1,91 ± 0,08	2,1	2	1,95	2	1,9	1,01	
Tm	0,17 ± 0,01	2,3	0,16 ± 0,033	0,14	0,159	1,04	0,30 ± 0,02	2,8	0,33	—	0,294	0,28	0,92	
Yb	0,94 ± 0,04	2,4	1,06 ± 0,3	0,91	0,98	0,88	1,90 ± 0,08	2,0	2,01 ± 0,1	1,92	2,01	1,89	0,94	
Lu	0,17 ± 0,01	3,1	0,15 ± 0,025	0,14	0,13	1,14	0,32 ± 0,02	2,4	0,32	0,29	0,31	0,3	1,00	
Hf	0,80 ± 0,09	5,6	0,88 ± 0,19	0,9	—	0,91	0,95 ± 0,26	7,0	1,01	0,96	—	1,04	0,90	
Ta	0,17 ± 0,01	3,9	0,18 ± 0,076	—	—	0,96	0,13 ± 0,02	7,8	0,098	0,089	—	—	1,32	
Th	0,43 ± 0,09	10,3	0,48 ± 0,1	0,45	—	0,90	0,42 ± 0,01	1,4	—	0,24	—	0,24	1,76	

Образец	JA-1 ($n = 5$, кислотное разложение)							JG-1a ($n = 2$, сплавление)						
Порода	андезит							гранодиорит						
Элемент	$C_{изм}$	$S_{отн}$	$C_{[24]}$	$C_{[27, 28]}$	$C_{[26]}$	$C_{изм}/C_{[24]}$	$C_{изм}$	$S_{отн}$	$C_{[24]}$	$C_{[5]}$	$C_{[26]}$	$C_{[29]}$	$C_{изм}/C_{[24]}$	
Y	35,3 ± 2,4	3,3	30,6 ± 3	32,7	—	1,16	30,9 ± 1,3	2,1	32,1 ± 3,8	29,2	—	32,7	0,96	
Zr	91,4 ± 10,3	5,6	88,3 ± 7,8	81,2	—	1,00	130 ± 15	5,8	118 ± 13	97	—	114	1,10	
Nb	1,66 ± 0,08	2,5	1,85 ± 0,7	1,22	—	0,90	11,6 ± 1,4	6,0	10,6 ± 0,98	—	—	10,7	1,09	
Ba	330 ± 15	2,3	311 ± 26	318	—	1,05	457 ± 30	3,3	470 ± 38	468	—	457	0,97	
La	5,11 ± 0,51	5,0	5,24 ± 0,86	5,13	5,07	0,98	20,8 ± 1,3	3,2	21,3 ± 2,4	20	22,1	22,0	0,98	
Ce	13,7 ± 1,0	3,6	13,3 ± 1,3	14,1	13,8	1,03	44,2 ± 2,7	3,0	45 ± 5,1	43	48,7	45,7	0,98	
Pr	2,20 ± 0,12	2,7	1,71 ± 0,64	2,19	2,12	1,29	4,71 ± 0,14	1,6	5,63 ± 1,62	4,9	5,31	5,55	0,84	
Nd	11,3 ± 0,7	2,9	10,9 ± 1,3	11,5	11,5	1,03	18,7 ± 0,9	2,5	20,4 ± 2,9	17,8	20,4	20,3	0,92	
Sm	3,47 ± 0,20	2,9	3,52 ± 0,32	3,49	3,49	0,98	4,17 ± 0,22	2,6	4,53 ± 0,32	4,14	4,44	4,51	0,92	
Eu	1,15 ± 0,08	3,4	1,2 ± 0,13	1,2	1,17	0,96	0,69 ± 0,08	6,3	0,7 ± 0,073	0,67	0,73	0,7	0,99	
Gd	4,51 ± 0,29	3,2	4,36 ± 0,37	4,37	4,26	1,04	4,15 ± 0,006	0,07	4,08 ± 0,63	4,44	4,02	4,03	1,02	
Tb	0,78 ± 0,04	2,8	0,75 ± 0,14	0,75	0,75	1,04	0,73 ± 0,04	3,1	0,81 ± 0,16	0,75	0,69	0,76	0,90	
Dy	4,87 ± 0,30	3,1	4,55 ± 0,64	5,00	4,91	1,07	4,73 ± 0,12	1,3	4,44 ± 0,73	4,75	4,06	5,01	1,07	
Ho	1,06 ± 0,07	3,4	0,95 ± 0,1	1,13	1,12	1,08	0,90 ± 0,06	3,4	0,82 ± 0,16	0,99	0,85	1,06	1,10	
Er	3,09 ± 0,19	3,1	3,04 ± 0,32	3,04	3,16	1,02	3,04 ± 0,14	2,3	2,57 ± 0,65	2,99	2,33	2,75	1,18	
Tm	0,47 ± 0,03	3,1	0,47 ± 0,071	0,473	0,455	1,00	0,36 ± 0,02	3,4	0,38 ± 0,097	0,459	0,363	0,49	0,95	
Yb	2,99 ± 0,18	3,0	3,03 ± 0,72	3,13	3,14	0,99	3,00 ± 0,08	1,4	2,7 ± 0,53	3	2,53	2,85	1,11	
Lu	0,47 ± 0,03	3,2	0,47 ± 0,065	0,48	0,45	1,01	0,48 ± 0,006	0,7	0,44 ± 0,085	0,45	0,36	0,43	1,09	
Hf	2,51 ± 0,19	3,7	2,42 ± 0,22	2,47	—	1,04	3,97 ± 0,56	6,9	3,59 ± 0,76	3,2	—	3,61	1,11	
Ta	0,12 ± 0,01	4,1	0,13 ± 0,047	0,11	—	0,91	1,90 ± 0,16	4,2	1,9 ± 0,35	—	—	1,70	1,00	
Th	0,81 ± 0,06	3,6	0,82 ± 0,1	0,81	—	0,99	14,0 ± 1,0	3,7	12,8 ± 1,5	14	—	13,0	1,09	

Примечания. Для данных из работ [2] и [24] после знака ± показано значение погрешности. Прочерк — нет данных.

Таблица 5. Средние значения содержаний элементов ($C_{изм} \pm \Delta 2\sigma$, мкг/г), полученные методом ИСП-МС в этой работе, относительные стандартные отклонения ($S_{отн}$, %), аттестованные содержания ($C_{атт}$) [2, 8] и данные рентгенофлуоресцентного анализа ($C_{рФА}$) [12] для стандартных образцов ДВМ, ДВА, ДВТ и ДВГ

Образец	ДВМ ($n = 5$, кислотное разложение)						ДВА ($n = 5$, кислотное разложение)								
	меймечит						андезит								
Порода	$C_{изм}$	$S_{отн}$	$C_{рФА}$	$C_{атт}$	$C_{изм}/C_{рФА}$	$C_{изм}/C_{атт}$	$C_{изм}$	$S_{отн}$	$C_{рФА}$	$C_{атт}$	$C_{изм}/C_{рФА}$	$C_{изм}/C_{атт}$			
Y	9,70 ± 0,29	1,5	6	5 ± 3	1,63	1,94	23,7 ± 1,6	3,3	22	18 ± 4	0,89	1,32			
Zr	57,6 ± 7,2	6,2	46	50 ± 10	1,25	1,15	83,6 ± 19	11,3	78	90 ± 10	1,07	0,93			
Nb	12,9 ± 0,4	1,7	10	10 ± 3	1,29	1,29	1,57 ± 0,13	4,0	2	4 ± 2	0,79	0,39			
Ba	30,4 ± 2,7	4,4	—	40 ± 20	—	0,76	3,91 ± 24	3,1	—	400 ± 50	—	0,98			
La	8,78 ± 0,19	1,1	—	12 ± 5	—	0,73	7,00 ± 0,43	3,1	—	7 ± 4	—	1,00			
Ce	18,1 ± 0,5	1,2	—	(20)	—	—	17,0 ± 1,2	3,5	—	(20)	—	—			
Pr	2,13 ± 0,06	1,3	—	—	—	—	2,45 ± 0,18	3,6	—	(7)	—	—			
Nd	8,63 ± 0,18	1,1	—	—	—	—	11,4 ± 0,7	3,1	—	(10)	—	—			
Sm	1,86 ± 0,04	1,1	—	—	—	—	2,97 ± 0,21	3,5	—	(2)	—	—			
Eu	0,61 ± 0,03	2,3	—	—	—	—	1,01 ± 0,04	2,1	—	(1)	—	—			
Gd	1,86 ± 0,04	1,2	—	—	—	—	3,35 ± 0,23	3,4	—	(2)	—	—			
Tb	0,29 ± 0,01	1,9	—	—	—	—	0,56 ± 0,03	2,8	—	(0,6)	—	—			
Dy	1,52 ± 0,09	2,9	—	—	—	—	3,28 ± 0,23	3,6	—	(4)	—	—			
Ho	0,31 ± 0,01	1,4	—	—	—	—	0,73 ± 0,04	2,5	—	(1)	—	—			
Er	0,78 ± 0,03	1,8	—	—	—	—	2,11 ± 0,11	2,5	—	(3)	—	—			
Tm	0,11 ± 0,001	0,3	—	—	—	—	0,33 ± 0,02	3,5	—	—	—	—			
Yb	0,64 ± 0,03	2,7	—	(0,5)	—	—	2,10 ± 0,13	3,0	—	2,3 ± 0,5	—	0,91			
Lu	0,10 ± 0,01	2,4	—	—	—	—	0,36 ± 0,01	2,5	—	(0,4)	—	—			
Hf	1,30 ± 0,12	4,4	—	(0,5)	—	—	2,23 ± 0,43	9,6	—	(3)	—	—			
Ta	0,81 ± 0,11	6,9	—	—	—	—	0,12 ± 0,01	8,4	—	—	—	—			
Th	1,10 ± 0,10	3,5	—	(1)	—	—	1,05 ± 0,04	4,1	—	(1)	—	—			
Образец	ДВТ ($n = 4$, кислотное разложение)					ДВТ ($n = 1$, сплавление)				ДВГ ($n = 5$, сплавление)					
Порода	трахириолит					трахириолит				грейзенизированный гранит					
Элемент	$C_{изм}$	$S_{отн}$	$C_{рФА}$	$C_{атт}$	$C_{изм}/C_{рФА}$	$C_{изм}/C_{атт}$	$C_{изм}$	$C_{изм}/C_{рФА}$	$C_{изм}/C_{атт}$	$C_{ИСП-МС}$	$S_{отн}$	$C_{рФА}$	$C_{атт}$	$C_{изм}/C_{рФА}$	$C_{изм}/C_{атт}$
Y	135 ± 11	4,0	133	130 ± 40	1,01	1,04	137	1,03	0,95	115 ± 12	5,1	121	120 ± 40	0,95	0,96
Zr	122 ± 15	6,3	194	180 ± 40	0,62	0,67	192	0,99	1,06	69,6 ± 4,4	3,1	70	70 ± 10	0,99	0,99
Nb	62,7 ± 3,1	2,4	59	60 ± 20	1,06	1,05	63,3	1,07	1,05	38,9 ± 2,1	2,7	32	50 ± 10	1,22	0,78
Ba	39,8 ± 4,4	5,6	—	50 ± 20	—	0,80	41,9	—	0,84	82,4 ± 14,7	8,9	—	70 ± 20	—	1,18
La	38,2 ± 2,3	3,0	—	40 ± 10	—	0,96	35,6	—	0,89	12,5 ± 2,3	9,3	—	30 ± 10	—	0,42
Ce	80,0 ± 4,6	2,8	—	70 ± 30	—	1,14	78,3	—	1,12	39,4 ± 6,5	8,2	—	50 ± 30	—	0,79
Pr	12,2 ± 0,9	3,9	—	—	—	—	11,6	—	—	5,76 ± 0,72	6,3	—	—	—	—
Nd	48,8 ± 3,2	3,3	—	(50)	—	—	47,2	—	—	24,2 ± 2,9	5,9	—	(30)	—	—
Sm	14,1 ± 1,1	3,7	—	(20)	—	—	13,8	—	—	9,66 ± 0,89	4,6	—	—	—	—
Eu	0,077 ± 0,007	4,5	—	(0,1)	—	—	0,096	—	—	0,034 ± 0,004	5,6	—	—	—	—
Gd	15,8 ± 1,0	3,3	—	—	—	—	15,9	—	—	12,3 ± 0,93	3,8	—	(20)	—	—
Tb	2,78 ± 0,21	3,7	—	(3)	—	—	2,85	—	—	2,52 ± 0,17	3,4	—	(3)	—	—
Dy	16,9 ± 1,4	4,0	—	—	—	—	17,9	—	—	17,6 ± 1,1	3,1	—	(10)	—	—
Ho	3,54 ± 0,25	3,5	—	—	—	—	3,76	—	—	3,79 ± 0,25	3,3	—	(3)	—	—
Er	10,49 ± 0,69	3,3	—	—	—	—	11,7	—	—	12,5 ± 1,0	3,9	—	(9)	—	—
Tm	1,58 ± 0,11	3,5	—	—	—	—	1,73	—	—	2,06 ± 0,16	3,8	—	—	—	—
Yb	10,38 ± 0,79	3,8	—	13 ± 3	—	0,80	11,3	—	0,87	14,4 ± 0,9	3,1	—	20 ± 5	—	0,72
Lu	1,46 ± 0,08	2,7	—	—	—	—	1,63	—	—	2,10 ± 0,15	3,6	—	—	—	—
Hf	6,03 ± 0,22	1,8	—	(8)	—	—	9,56	—	—	8,20 ± 0,48	2,9	—	(6)	—	—
Ta	4,90 ± 0,14	1,4	—	—	—	—	5,48	—	—	6,10 ± 0,38	3,1	—	—	—	—
Th	43,1 ± 2,9	3,4	—	47 ± 5	—	0,92	42,9	—	0,91	24,0 ± 1,6	3,2	—	38 ± 5	—	0,63

Примечания. Ориентировочные данные [8] приведены в скобках. Прочерк — нет данных.

от масс определяемых элементов без снижения количества последних. Завышенные значения $C_{изм}/C_{п}$ для Ta и Th обусловлены их низким содержанием в образце. Содержания Ta и Th в образцах серии ДВ на 1 – 2

порядка величины выше, чем в DNC-1. Расхождения между $C_{изм}$ и $C_{п}$ выявлены для Ba. Содержание Ba в образцах серии ДВ аттестовано, в данной работе его определяли, главным образом для учета влияния $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ на ^{151}Eu .

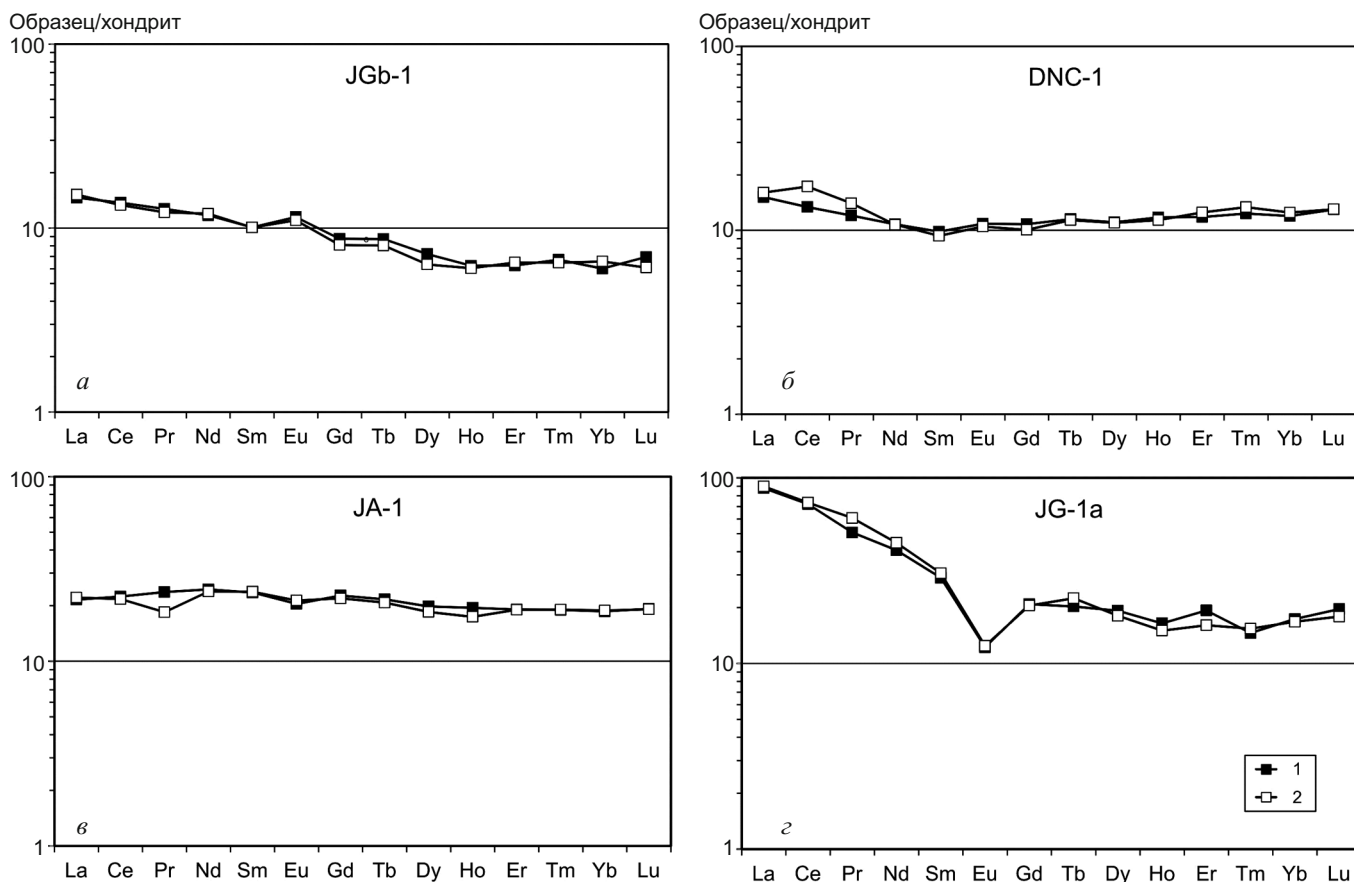


Рис. 3. Нормированные к составу хондрита [29] содержания РЗЭ в стандартных образцах: 1 — значения, полученные авторами; 2 — значения из работ [24] для JGb-1 (а), JA-1 (б), JG-1a (в) и [2] для DNC-1 (г)

Нормированные к составу хондрита спектры редкоземельных элементов ровные, за исключением Eu-аномалий, и практически совпадают со спектрами, построенными по рекомендуемым данным. Слабые расхождения заметны для Ce (DNC-1), Er (JG-1a) и Pr (JA-1) (рис. 3). Содержание Pr в стандартном образце JA-1 по данным работы [24], скорее всего, завышено. Это подтверждает и более гладкая форма нормированного спектра РЗЭ, полученного по результатам нашей работы (см. рис. 3, в). С данными других авторов заметных расхождений по этому элементу не обнаружено. Полученное содержание Ce для DNC-1 хорошо согласуется с данными работ [6, 5, 25] (см. табл. 4). Спектр РЗЭ для JG-1a имеет небольшую «волну» в области от Gd до Ho, где могут проявляться наложения полиатомных ионов оксидов и гидроксидов, но и в этой области он почти совпадает со спектром, построенным по рекомендуемым значениям содержания [24] (см. рис. 3, г).

Стандартные образцы серии ДВ. Результаты определения микроэлементов методом ИСП-МС в стандартных образцах ДВМ, ДВА, ДВТ и ДВГ представлены в табл. 5. Получены новые данные и уточнены ориентировочные значения содержаний РЗЭ, Hf, Nb, Ta, Th.

Для сравнения показаны содержания микроэлементов по результатам аттестации [2, 8]. Данные,

указанные как ориентировочные, приведены в скобках. Для Y, Zr и Nb приведены также результаты, полученные рентгенофлуоресцентным методом с применением спектрометра с дисперсией по длинам волн (внутренний стандарт — селен) [12]. Погрешность аттестованных данных по стандартным образцам серии ДВ высокая, по-видимому, вследствие применения устаревших методов анализа. Тем не менее с учетом погрешностей данные по содержаниям микроэлементов в основном хорошо согласуются между собой. Так, содержания Th (ДВМ, ДВА), большинства РЗЭ и Ba (ДВА), Y, Nb, La, Nd, Eu, Tb (ДВТ), полученные методом ИСП-МС, совпадают со значениями в свидетельстве на стандартные образцы. Результаты для легких РЗЭ близки в пределах погрешности и к аттестованным данным, и к ориентировочным, за исключением La (ДВГ) и Pr (ДВА).

Данные для сопоставления содержаний Hf, Ta, средних и тяжелых РЗЭ, за исключением Yb, ориентировочные или отсутствуют. Содержания Yb, полученные методом ИСП-МС, находятся в пределах погрешности аттестации. Для РЗЭ от Gd до Lu, а также Sm относительное стандартное отклонение не превышает 4,4 %, для Hf $S_{\text{отн}} = 1,8 - 9,6$ %, для Ta — 1,4 – 8,4 %; $S_{\text{отн}} > 7$ % в случае La, Ce, Ba (ДВГ) и Zr, Hf, Ta (ДВА), $S_{\text{отн}} \sim 5 - 7$ % для Y, Pr, Nd, Eu (ДВГ), Zr, Ba (ДВТ), Zr, Ta (ДВМ). В целом для стандартных

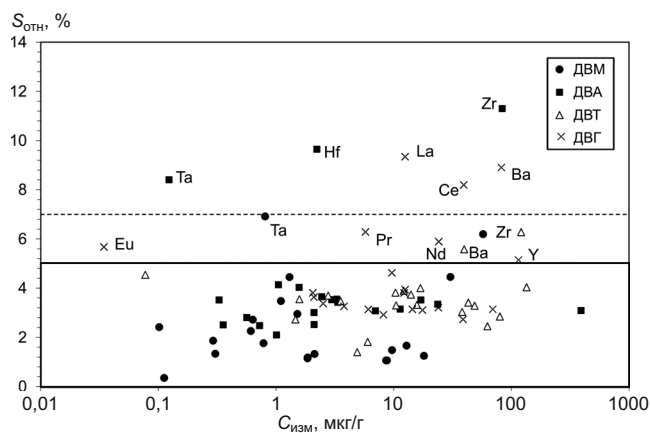


Рис. 4. Зависимость относительного стандартного отклонения $S_{отн}$ от среднего значения содержания, полученного методом ИСП-МС, в стандартных образцах серии ДВ

образцов серии ДВ, за исключением меймечита ДВМ, значения $S_{отн} > 5\%$ встречаются немного чаще, чем для международных стандартных образцов (рис. 1, 4). Возможно, в последних материал был лучше гомогенизирован.

Значения отношений $C_{изм}/C_{атт}$ изменяются от 0,7 до 1,3 за исключением Nb (ДВА), Zr (ДВТ), La, Th (ДВГ). Показаны результаты определения методом ИСП-МС после кислотного разложения для всех образцов серии ДВ и после сплавления — для ДВГ и ДВТ. Содержание Zr и значения $C_{изм}/C_{атт}$ в стандартных образцах ДВГ и ДВТ заметно повышаются при использовании сплавления. Содержания Ba, Y, Yb, Th в ДВГ при сплавлении также увеличиваются, при этом содержания всех элементов, кроме Ba, приближаются к $C_{атт}$ (рис. 5). Это показывает неэффективность кислотного разложения для стандартного образца ДВГ. Очевидно, что для него, как и для многих других типов гранитов, наиболее подходящим методом разложения является сплавление. В отличие от ДВГ (грейзенизированный гранит) в стандартном образце ДВТ (трахириолит) при сплавлении существенно повышается только содержание Zr и слегка — Hf и Yb. Среднее значение $S_{отн}$ 3,5 % для ДВТ не выше, чем для двух других стандартных образцов серии ДВ, которые разлагали с использованием кислот (2,4 % для ДВМ и 4,1 % для ДВА). С другой стороны, Hf и Yb могут содержаться в виде примесей в таком минерале, как циркон ($ZrSiO_4$), который устойчив при открытом и микроволновом кислотном разложении. Циркон — обычный аксессуарный минерал гранитов и некоторых осадочных пород, но иногда он встречается и в кислых вулканических породах, к которым относятся трахириолиты.

Содержания легких и средних РЗЭ в ультраосновной породе — меймечите ДВМ — при разложении его методом сплавления не повышаются (на рис. 5 не показаны). Этот метод разложения не подходит для ДВМ из-за низких содержаний в нем средних и тяжелых

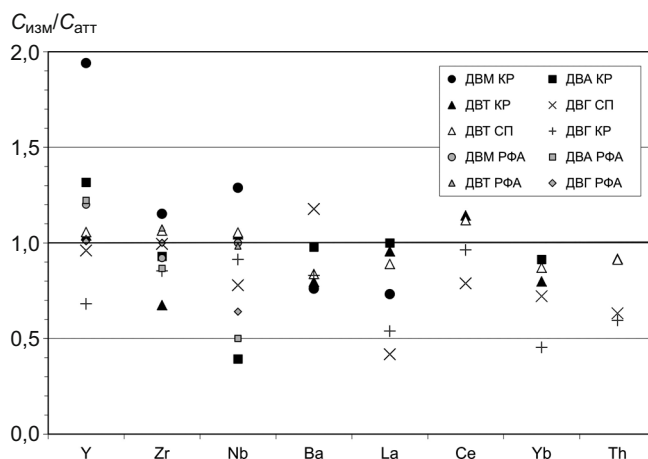


Рис. 5. Отношения найденных ($C_{изм}$) и аттестованных содержаний ряда элементов ($C_{атт}$) в стандартных образцах серии ДВ: КР — кислотное разложение и СП — сплавление (ИСП-МС, данные авторов); РФА — данные работы [12]

РЗЭ (от Eu до Lu), сравнительно высокого фонового сигнала и требуемой степени разбавления пробы.

Спектры РЗЭ, нормированные к хондриту, в образцах ДВМ и ДВА равны, а спектры ДВТ и ДВГ — с глубокой отрицательной европиевой аномалией. Для ДВМ, ДВА и ДВТ расхождений с результатами аттестации по редкоземельным элементам (La, Ce, Yb) не выявлено (ориентировочные значения, полученные при аттестации, на графиках не показаны). В ДВГ содержания La и Yb слегка понижены. Спектр РЗЭ с наибольшим значением La/Yb имеет образец ДВМ (La/Yb = 13,8) (рис. 6, а). Спектры РЗЭ стандартных образцов ДВТ и ДВГ субпараллельны горизонтальной оси графика. Содержания большинства средних и тяжелых РЗЭ (от Gd до Lu) в этих образцах сравнительно высоки.

В грейзенизированном граните ДВГ содержания средних и тяжелых РЗЭ (от Eu до Lu) повышаются при использовании сплавления по сравнению с кислотным разложением (рис. 6, б). При сплавлении этого стандартного образца изменялись не только содержания тяжелых РЗЭ, но и форма нормированного спектра РЗЭ (глубина «трога» Eu-аномалии, значения La/Yb, La/Gd).

Таким образом, для четырех отечественных стандартных образцов магматических пород — рогово-обманкового андезита ДВА, меймечита ДВМ, биотитового трахириолита ДВТ и грейзенизированного гранита ДВГ — методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой получены новые данные и уточнены ориентировочные значения содержаний РЗЭ, Hf, Nb, Ta, Th. Для подготовки проб использовали методы микроволнового кислотного разложения и сплавления. Контроль правильности анализа осуществляли по международным стандартным образцам JA-1, JGb-1, JG-1a и DNC-1. Проведено сопоставление с опубликованными результатами аттестации и РФА. Полученные содержания микроэлементов могут ис-

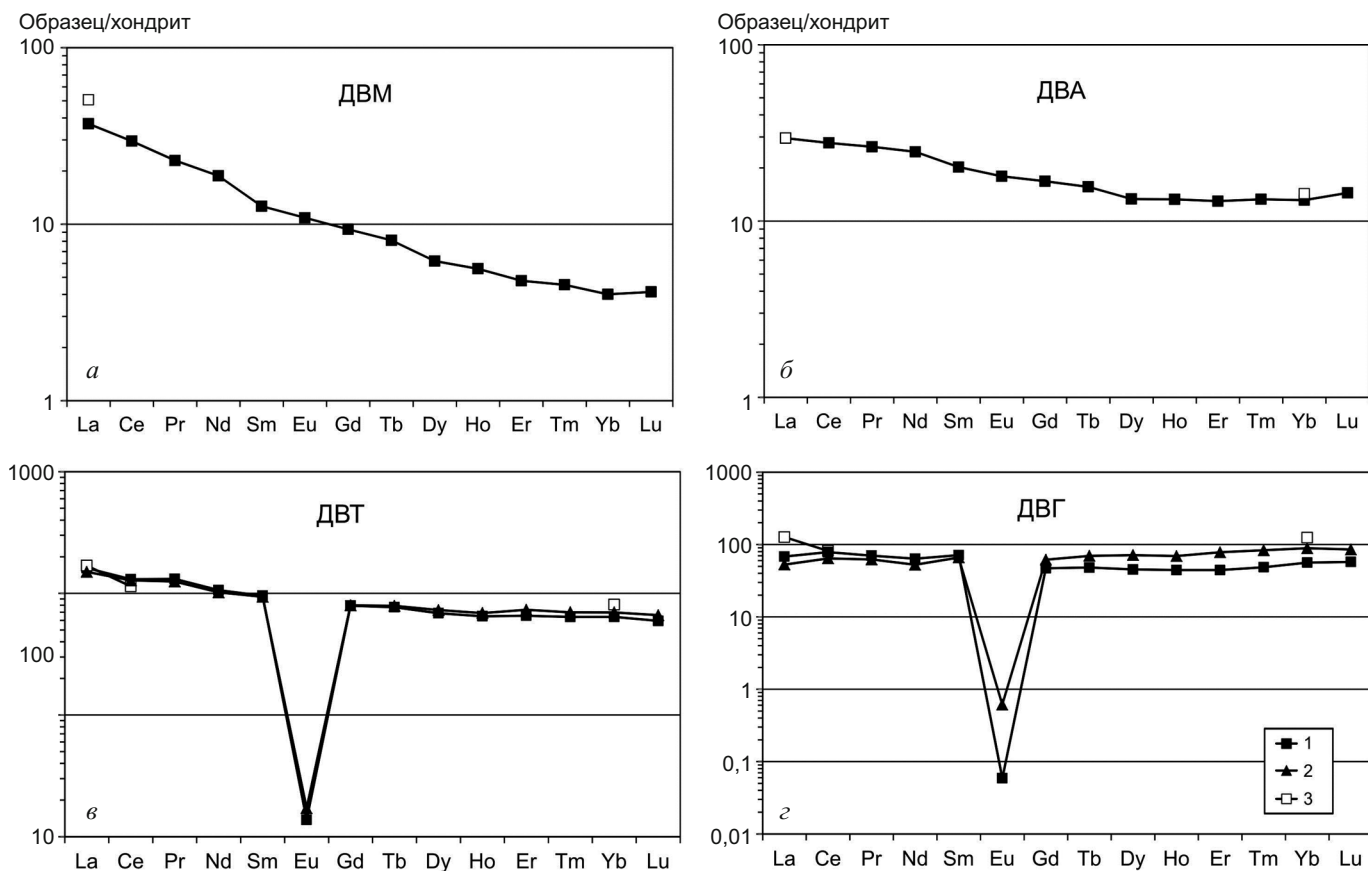


Рис. 6. Нормированные к составу хондрита [30] содержания РЗЭ в стандартных образцах серии ДВ: 1, 2 — значения, полученные авторами методом ИСП-МС с использованием микроволнового кислотного разложения (1) и сплавления (2); 3 — аттестованные значения [8]

пользоваться как информационные или предварительные для переаттестации стандартных образцов серии дальневосточных магматических пород (ДВ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лонщик С. В., Петров Л. Л. Стандартные образцы состава природных сред. — Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. — 227 с.
2. Govindaraju K. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards / Geostand. Newslet. 1994. Vol. 18. Special Issue. 158 p.
3. 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 – 67.
4. Garbe-Schönberg C.-D. Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS / Geostand. Newslet. 1993. Vol. 17. N 1. P. 81 – 97.
5. Dulski P. Reference materials for geochemical studies: New analytical data by ICP-MS and critical discussion of reference values / Geostand. Newslet. 2001. Vol. 25. P. 87 – 125.
6. Eggins S. M., Woodhead J. D., Kinsley L. P. J., et al. A simple method for the precise determination of 40 trace elements in geological samples by ICP MS using enriched isotope internal standardisation / Chem. Geol. 1997. Vol. 134. P. 311 – 326.
7. Xie Q., Jain J., Sun M., et al. ICP-MS analysis of basalt BIR-1 for trace elements / Geostand. Newslet. 1994. Vol. 18. N 1. P. 53 – 63.

8. Свидетельство на стандартные образцы состава дальневосточных магматических пород. — Иркутск: НИИПФ ИГУ, 1988. — 69 с.
9. Стандартные образцы состава дальневосточных магматических пород. Комплект ДВ (паспорт). — Хабаровск: ДВИМС, 2002. — 26 с.
10. Афонин В. П., Комяк Н. И., Николаев В. П., Плотников Р. И. Рентгенофлуоресцентный анализ. — Новосибирск: Наука, 1991. — 176 с.
11. Пройдакова О. А., Васильева И. Е. Способ совершенствования схем пробоподготовки и атомно-абсорбционного анализа геохимических проб / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 4. С. 6 – 15.
12. Ревенко А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. — Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1994. — 264 с.
13. Ревенко А. Г., Ревенко В. А., Худоногова Е. В., Жалса-раев Б. Ж. Рентгенофлуоресцентное определение Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce в горных породах на энергодисперсионном спектрометре с поляризатором / Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 4. С. 400 – 407.
14. Войнова И. П., Приходько В. С. Сихотэ-Алинская зона меймечит-пикритового магматизма (юра) / Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Под ред. А. И. Ханчука. — Владивосток: Дальнаука, 2006. С. 475 – 483.
15. Shcheka S. A., Vrzhosek A. A., Vysotskiy S. V. Yurassic meymechite-picrite complexes of Primorye, Russia: comparative study with komatiite and Japanese picrite suites / Plumes and problems of deep sources of alkaline magmatism (ed. N. V. Vlad- ykin). — Irkutsk: IG SB RAS, 2003. P. 184 – 200.

16. Шеймович В. С., Головин Д. И., Герцев Д. О. Андезитовая экструзия горы Мишенной (Камчатка) и ее возраст / Вулканология и сейсмология. 2007. № 4. С. 41 – 47.
17. Jarvis K. E., Gray A. L., Houk R. S. Handbook of inductively coupled plasma-mass spectrometry. — London: Blackie, 1992. — 380 p.
18. Sen Gupta J. G., Bertrand N. B. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. 1. Quantitation of Y, Th, U and the lanthanides / Talanta. 1995. Vol. 42. P. 1595 – 1607.
19. Ясныгина Т. А., Рассказов С. В., Маркова М. Е. и др. Определение микроэлементов методом ICP-MS с применением микроволнового кислотного разложения в вулканических породах основного и среднего состава / Прикладная геохимия. Т. 4. Аналитические исследования. Под ред. Э. К. Буренкова, А. А. Кременецкого. — М.: ИМГРЭ, 2003. С. 48 – 56.
20. Дубинин А. В. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой: определение редкоземельных элементов в стандартных образцах отложений океанского генезиса / Геохимия. 1993. № 11. С. 1605 – 1619.
21. Смирнова Е. В., Балбекина Н. Г., Сандимирова Г. П. и др. О выборе аналитических изотопов редкоземельных элементов в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 4. С. 329 – 338.
22. Haichen L., Ying L., Zhangxia Z. Determination of ultra-trace rare earth elements in chondritic meteorites by inductively coupled plasma mass-spectrometry / Spectrochim. Acta. 1997. Vol. 53B. P. 1399 – 1404.
23. ГОСТ Р 52361–2005. Национальный стандарт Российской Федерации. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2005. 23 с.
24. Imai N., Terashima S., Itoh S., Ando A. 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, «Igneous Rock Series» / Geostand. Newslet. 1995. Vol. 19. P. 135 – 213.
25. Robinson P., Townsend A. T., Yu Z., Munker C. Determination of scandium, yttrium and rare earth elements in rocks by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry / Geostand. Newslet. 1999. Vol. 23. P. 31 – 46.
26. Ishikawa T., Sugimoto K., Nagaishi K. Determination of rare-earth elements in rock samples by an improved high-performance ion chromatography / Geochem. J. 2003. Vol. 37. P. 671 – 680.
27. Makishima A., Nakamura E. Suppression of matrix effects in ICP-MS by high power operation of ICP: application to precise determination of Rb, Sr, Y, Cs, Ba, REE, Pb, Th and U at $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ levels in milligram silicate samples / Geostand. Newslet. 1997. Vol. 21. P. 307 – 319.
28. Makishima A., Nakamura E., Nakano T. Determination of zirconium, niobium, hafnium and tantalum at $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ levels in geological materials by direct nebulization of sample HF solution into FI-ICP-MS / Geostand. Newslet. 1999. Vol. 23. P. 7 – 20.
29. Garcia de Madinabeitia S., Sánchez Lorda M. E., Gil Ibarguchi J. I. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques / Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 625. P. 117 – 130.
30. McDonough W. F., Sun S.-S. The composition of the Earth / Chem. Geol. 1995. Vol. 120. P. 223 – 253.