

УДК 543.51

Я.В. Бычкова¹, Д.П. Стародымова², К.В. Шайхутдинова³, Д.Р. Дягилева⁴,
М.А. Семернин⁵, Е.М. Декунова⁶, И.Ю. Николаева⁷, А.Ю. Бычков⁸

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДЛЯ МУЛЬТИЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ИСП-МС

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

ФГБУН Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, 117997, Москва, Нахимовский пр., 36

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

P.P. Shirshov Institute of Oceanology of Russian Academy of Science, 117997, Moscow, Nakhimovsky pr., 36

Апробированы различные методики (многокислотное микроволновое разложение и спекание с содой) подготовки проб к анализу методом ИСП-МС для образцов с комплексной матрицей, включающей органическую составляющую, для последующего определения микроэлементного состава. Для исследований использовали образцы донных отложений: терригенную глину (СДО-1), вулканогенно-терригенный ил (СДО-2), известковый ил (СДО-3), железомарганцевые конкреции (СДО-5), байкальский ил (БИЛ-1) и комплексный образец донных отложений оз. Байкал (БИЛ-2). Предложены наиболее эффективные методы пробоподготовки для изученных пород.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, горные породы, донные отложения, многокислотное микроволновое разложение, спекание с содой.

Various techniques have been tested (multi-acid microwave decomposition and sintering with soda) for preparing samples for the analysis of ICP-MS for samples with a complex matrix including an organic component for the subsequent determination of the microelement composition. For research, we used samples of bottom sediments: terrigenous clay (SDO-1), volcanic-terrigenous silt (SDO-2), calcareous silt (SDO-3), ferromanganese nodules (SDO-5), Baikal silt (BIL-1) and complex sediment sample of Baikal (BIL-2). The most effective sample preparation methods for the studied rock type are proposed.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry, rocks, bottom sediments, multi-acid microwave decomposition, sintering with soda.

Введение. Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) играет ведущую роль в исследовании химического состава геологических образцов, поскольку с его помощью появилась возможность определять низкие концентрации широкого спектра элементов-примесей в горных породах и минералах. Этот аналитический метод широко применяется для различных горных пород. Для проведения анализа необходимо перевести навеску горной породы в раствор. Неполное растворение приводит к занижению

концентрации тех элементов, которые входят в состав труднорастворимых фаз. Обзор методов подготовки магматических пород для ИСП-МС представлен ранее в работе [Бычкова и др., 2016, 2018]. Осадочные горные породы, почвы и донные отложения имеют более сложный минеральный состав, содержат органическое вещество, что усложняет их перевод в раствор. Тем не менее изучение концентрации элементов-примесей в осадках и донных отложениях океанов, морей, рек и других водоемов представляет важную эколого-геохими-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория экспериментальной геохимии, зав. сектором; *e-mail*: yanab66@yandex.ru

² Институт океанологии имени П.П. Ширшова Российской академии наук, лаборатория физико-геологических исследований, науч. с.; *e-mail*: d.smokie@gmail.com

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, студентка; *e-mail*: saga_aut@mail.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, студентка; *e-mail*: treestump-lord@yandex.ru

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, студент; *e-mail*: semerninm@bk.com

⁶ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, студентка; *e-mail*: l.dekunova@yandex.ru

⁷ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с.; *e-mail*: niko-geo@mail.ru

⁸ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, профессор; *e-mail*: andrewbychkov@rambler.ru

ческую задачу, поскольку отражает накопление и миграцию загрязняющих веществ, попадающих в воду в результате осаждения аэрозольных частиц, сброса загрязненных сточных вод, эрозии почв и других воздействий [Перельман, Касимов, 1999]. Экологическая проблематика более актуальна для континентальных водоемов [Дауальтер, 2012]. Для областей открытого океана, а также морей одна из задач геохимии заключается в проведении палео-географических реконструкций условий осадконакопления на основе анализа донных осадков, включая выявление основных источников поступления осадочного вещества [Stein, 2008]. Другая важная фундаментальная задача — изучение цикла микроэлементов и их миграции в процессе формирования (седиментогенеза) и при последующих изменениях (диагенезе) осадков [Лисицын, 1978].

Помимо решения экологических вопросов содержание микроэлементов используется для решения фундаментальных геохимических проблем генезиса донных отложений. Одна из фундаментальных задач — изучение содержания микроэлементов в продуктах грязевого вулканизма для определения происхождения грязевулканических флюидов [Лаврушин, 2012]. На сегодняшний день данных о содержании микроэлементов в твердой фазе грязевулканических флюидов недостаточно; кроме того, нет единой методики подготовки проб для анализа, а результаты анализов, выполненных в разных лабораториях, бывает трудно сопоставлять. Для корректного измерения элементов-примесей и сопоставления данных важно иметь уверенность в правильности полученных результатов, что обеспечивается анализом эталонных образцов. Поскольку для грязевых вулканов нет стандартных образцов, необходимо выбрать наиболее близкие аналоги, которые представлены донными отложениями. Среди отечественных исследователей популярны образцы серии СДО и БИЛ.

Материалы и методы исследований. Эталонные образцы горных пород, использованные для исследования. Использованные для работы эталоны представлены разнообразным химическим составом.

В 1984 г. были аттестованы образцы донных отложений серии СДО (СДО-1, СДО-2 и СДО-3). Подробное описание образцов, методы и результаты исследований приведены в работе [Berkovits, Lukashin, 1984]. Аттестация выполнена в 34 лабораториях различными доступными на тот момент времени методами: рентгенофлуоресцентным (Th, U, Y, и др.), атомно-абсорбционным (Cd, Ag и др.), нейтронной активации (Ag, Ce, Hf, Sb, Sc, Ta, Th), радиометрическим, спектральным (Te, Tl, Ga), методом эмиссионной спектроскопии (Ga, Mo, Ba, Ce, Pb, Sn, W, Y), пламенной фотометрии, мокрой химии. В 1990 г. опубликована работа [Берковиц и др., 1990], в которой представлены результаты аттестации рудных осадков — железомарганцевых конкреций. Аттестация образцов железомарганце-

вых конкреций, в том числе СДО-5, проводилась в 56 организациях [Берковиц и др., 1990]. Дополнительно эталонные образцы были аттестованы А.В. Дубининым методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой по редкоземельным элементам [Дубинин, 1993, 2006] и Mo, W, Th [Стрекопытов, Дубинин, 1996].

В 1991 г. все образцы серии СДО рассортировали на несколько групп, а их аббревиатуру изменили на ООПЕ (образец отложений пелагических) [Berkovits et al., 1991]. Набор ООПЕ состоит из 9 эталонных образцов пелагических отложений. В него входят терригенный (ООПЕ 101 = СДО-1), вулканогенный (ООПЕ 201 = СДО-2), биогенные (ООПЕ 401 = СДО-3, ООПЕ 402), полигенные (ООПЕ 501) и рудные (ООПЕ 601-604, ООПЕ 602 = СДО-5) осадки Мирового океана. Мы оставили первоначальные названия, поскольку для исследований использовали порошки с маркировкой СДО.

Образец СДО-1 (ООПЕ 101) отобран в восточной части Тихого океана ($7^{\circ}00'00''$ N, $86^{\circ}23'00''$ W) с глубины 2962 м, представлен в основном материалом пелитовой размерности, состоящим на 70–75% из монтмориллонита с небольшим количеством иллита. Осадок содержит около 15% кальцита в виде скелетных остатков фораминифер и брюхоногих моллюсков. Остальная часть осадка сложена полевыми шпатами (микроклином и альбитом) и кварцем. В тяжелой фракции присутствуют магнетит, лимонит, пироксен, амфибол, ильменит, циркон и хромит. Образец характеризуется наличием плохо растворимой органической составляющей. В целом СДО-1 классифицируют как терригенную глину, дополненную небольшим количеством биогенного известкового материала [Berkovits, Lukashin, 1984].

СДО-2 (ООПЕ 201) отобран в центральной части Тихого океана, в районе Гавайских о-вов ($21^{\circ}01'00''$ N, $159^{\circ}04'00''$ W), с глубины 4680 м и представляет собой смесь, в которой фракция глины составляет 45,4%, алеврита содержится 53,8% и грубого алеврита — 0,8%. Легкая фракция (82,6%) содержит глинистые минералы (монтмориллонит и иллит), альбит, осколки вулканического стекла и биогенный кальцит (~5%). Тяжелая фракция сложена пироксеном, магнетитом, слюдой, ильменитом, хромитом, присутствуют зерна циркона и пирит. В целом СДО-2 можно охарактеризовать как вулcano-терригенный ил, состоящий из продуктов денудации базальтов с Гавайских о-вов [Berkovits, Lukashin, 1984]. Присутствует небольшое количество плохо растворимой органической составляющей.

СДО-3 (ООПЕ 401) отобран из Красного моря ($21^{\circ}29'08''$ N, $37^{\circ}52'08''$ E) с глубины 1350 м и представляет собой смесь пелита и алеврита. Пелитовая фракция составляет ~43%, а алеврит (в основном тонкий) — ~57%. Легкая фракция со-

ставляет 90% материала, 70% из нее представлено биогенным кальцитом, а остальная часть состоит из кварца, полевого шпата и иллита. Минеральный состав тяжелой фракции не определен. В целом СДО-3 описывают как известковый ил [Berkovits, Lukashin, 1984].

Образец СДО-5 (ООПЕ 602) представлен материалом железомарганцевых конкреций из Тихого океана, место отбора $10^{\circ}58' \text{ N}$, $153^{\circ}22' \text{ E}$, глубина 4800 м [Берковиц и др., 1990]. Материал собран в пределах рудной провинции Кларион–Клиппертон и представляет собой конкреции с высоким содержанием марганца ($\text{MnO}=35,2\%$) и пониженным содержанием железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3=9,3\%$).

Образцы серии БИЛ аттестованы в Институте геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН в 1994–1995 гг. [Каталог..., 2013] на содержание 49 элементов. При определении содержания элементов применялись методы атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного, рентгенофлуоресцентного, нейтронно-активационного анализа, а также спектрофотометрия и др. При этом содержание каждого элемента определено не менее чем четырьмя методами.

Эталонный образец состава байкальского ила БИЛ-1 (ГСО 7126-94) отобран из наиболее глубоководной части средней котловины оз. Байкал с глубины 1600 м, он представлен пелитовым и мелкоалевритовым илом. Диатомовый компонент составляет до 16% массы образца. Тонкая фракция представлена главным образом аллотигенными гидрослюдами, монтмориллонитом и каолинитом. Грубая фракция ила содержит кварц, амфибол, пироксены, полевой шпат, хлориты, гранат, в акцессорных количествах — сфен и циркон. Помимо диатомового компонента среди аутигенных минералов в материале идентифицируются гидрогетит, вернадит, псиломелан, бераунит, гидротроилит, мельниковит, пирит и вивианит [Каталог..., 2013], характеризуется также наличием плохорастворимой органической составляющей.

Эталонный образец состава донных отложений оз. Байкал БИЛ-2 (ГСО 7176-95) отобран из внутренней котловины Малого моря оз. Байкал. Материал образца получен как композиция из 13 отдельных проб, поднятых по периферии котловины в прибрежной зоне. Донные отложения представлены мелкозернистым песком. Акцессорные минералы — рутил, циркон. В единичных зернах отмечены редкоземельные фосфаты (монацит и ксенотим), а также метаморфогенные минералы — ставролит, дистен, корунд [Каталог..., 2013].

Таким образом, коллекция эталонных образцов представлена разнообразными по составу донными отложениями, что дает возможность оценить качество применения различных методик подготовки проб этого типа к анализу.

Подготовка проб к анализу и измерение концентрации элементов-примесей методом ИСП-МС.

В лаборатории экспериментальной геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова разработаны и усовершенствованы две методики подготовки проб к анализу методом ИСП-МС — кислотное микроволновое разложение и спекание с содой. Они были апробированы и успешно используются для разложения магматических пород, и, поскольку они претендуют на универсальность для различных геологических объектов, нами была поставлена цель проверить качество разных методик для более сложных образцов, а именно для донных отложений. Образцы разлагали в соответствии с обоими протоколами (или методиками), для каждого образца выполняли 3–5 повторов для статистической обработки. Методики подробно описаны в [Бычкова и др. 2016, 2018] и в настоящее время применяются в лаборатории экспериментальной геохимии. Здесь приводятся лишь их основные принципы.

Подготовка химических реактивов и посуды — важный фактор чистоты для такого высокочувствительного вида анализа, как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Подробно для метода кислотного разложения процедура очистки посуды и реактивов описана в [Бычкова и др., 2016], для метода спекания — в [Бычкова и др., 2018].

Кисотно-микроволновое разложение образцов донных отложений. Многокислотное разложение осуществляли путем добавления к навеске пудры образца смеси концентрированных кислот HF и HNO_3 (в пропорции 5:1) и HCl с последующим воздействием на смесь микроволновым излучением. После процедуры разложения в микроволновой печи растворы трижды обрабатывали концентрированной соляной кислотой для преобразования нерастворимых фторидов в хлориды. При наличии органической составляющей к соляной кислоте добавляли хлорную кислоту (HClO_4). Полученную пробу разбавляли 3%-ной азотной кислотой.

Вскрытие донных отложений методом спекания. Суть метода спекания заключается в смешивании навески пудры образца с содой (Na_2CO_3) и последующем нагревании смеси в муфельной печи при температуре 800°C в течение 2 ч. После остывания полученные спеки переносят в пробирки, где растворяют смесью концентрированных кислот HF и HNO_3 (в пропорции 1:10) и HCl . Полученный раствор разбавляют 3%-ной азотной кислотой.

Введение поправки на сухой вес. Донные отложения иногда содержат существенную долю гигроскопичной составляющей, что необходимо учитывать при расчете концентрации на сухой вес образца. Поправка на влажность образца вводилась при окончательных расчетах. Она определялась следующим образом: брали ~0,5 г каждого эталонного образца, помещали в фарфоровый тигель, взвешивали и высушивали в сушильном

шкафу при температуре 105 °С в течение суток, доводили образец до постоянного веса. По разнице массы исходной навески и высушенного образца определяли влажность пробы (w , %) по формуле [ГОСТ 5180-84]:

$$w = 100 \cdot (m_1 - m_0) / (m_0 - m), \quad (1)$$

где m — масса пустого тигля, г; m_1 — масса влажной пробы с тиглем, г; m_0 — масса высушенной пробы с тиглем, г.

Полученные данные приведены в табл. 1. Коэффициент экстраполировали на все образцы-повторы при окончательных расчетах.

Таблица 1

Результаты определения влажности исследованных образцов

Номер образца	Масса тигля, m , г	Масса тигля с образцом до высушивания, m_1 , г	Масса тигля с образцом после высушивания, m_0 , г	Влажность пробы, %
БИЛ-1	15,4088	15,9022	15,8951	1,46
БИЛ-2	13,3763	13,8463	13,8450	0,28
СДО-1	15,2273	15,7236	15,7136	2,06
СДО-2	15,2378	15,7476	15,7428	0,95
СДО-3	14,5628	15,0540	15,0514	0,53
СДО-5	15,0961	15,5597	15,5411	4,18

Подготовка проб к измерению и измерение концентрации элементов-примесей методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой — высокочувствительный аналитический метод, для которого пределы обнаружения при измерении некоторых элементов составляют несколько ppb. В связи с этим для процедуры измерения необходимо дополнительное разбавление приготовленных проб. С одной стороны, это сохраняет дееспособность прибора на длительный срок, с другой — существенно снижает давление макрокомпонентов на ионизацию элементов-примесей (так называемый матричный эффект). В зависимости от чувствительности разных масс-спектрометров пробы разбавляют дополнительно в 50 раз для квадрупольного масс-спектрометра или в 100 раз для масс-спектрометра высокого разрешения. Поскольку используется существенное разбавление пробы, повышаются пределы обнаружения для разных масс-спектрометров. В табл. 2 показаны пределы обнаружения элементов в образцах, приготовленных использованными методами разложения для квадрупольного масс-спектрометра, на котором проводили измерения (для сравнения приведены пределы обнаружения этих же элементов в 3%-ной азотной кислоте — низкоматричной субстанции, с которой не проводили никаких манипуляций).

Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме «Agilent-7500a». Препарат

Таблица 2

Пределы обнаружения элементов, определенных методом ИСП-МС, для воды и горных пород

Элемент	Единицы измерения	Вода, растворы	Единицы измерения	Кислотное разложение	Спекание
Li	ppb	0,13	ppm	0,046	0,39
Be	ppb	0,021	ppm	0,0015	0,024
Sc	ppb	0,0014	ppm	0,089	0,61
Ti	ppb	0,0057	ppm	1,3	0,61
V	ppb	0,0029	ppm	1,8	0,055
Cr	ppb	0,0048	ppm	0,34	0,72
Co	ppb	0,0013	ppm	0,0041	0,029
Ni	ppb	0,025	ppm	0,69	0,074
Cu	ppb	0,025	ppm	0,46	0,26
Zn	ppb	2,2	ppm	1,6	1,7
Ga	ppb	0,0015	ppm	н/опр	0,011
Rb	ppb	0,0039	ppm	0,061	0,023
Sr	ppb	0,040	ppm	0,040	0,68
Y	ppb	0,0004	ppm	0,0038	0,0057
Zr	ppb	0,014	ppm	0,064	0,23
Nb	ppb	0,0050	ppm	0,034	0,17
Mo	ppb	0,0073	ppm	0,053	0,048
Ag	ppb	0,0024	ppm	0,0021	0,0047
Cd	ppb	0,0024	ppm	0,0019	0,0062
Sb	ppb	0,0016	ppm	0,020	0,051
Cs	ppb	0,0024	ppm	0,0041	0,0026
Ba	ppb	0,012	ppm	0,17	0,31
La	ppb	0,0008	ppm	0,0099	0,0061
Ce	ppb	0,0013	ppm	0,017	0,019
Pr	ppb	0,0002	ppm	0,0031	0,0021
Nd	ppb	0,0008	ppm	0,0080	0,0072
Sm	ppb	0,0002	ppm	0,0015	0,0032
Eu	ppb	0,0003	ppm	0,0014	0,0018
Gd	ppb	0,0016	ppm	0,0017	0,0049
Tb	ppb	0,0001	ppm	0,00092	0,00088
Dy	ppb	0,0001	ppm	0,0012	0,0031
Ho	ppb	0,0001	ppm	0,0012	0,0027
Er	ppb	0,0001	ppm	0,0015	0,0013
Tm	ppb	0,0001	ppm	0,0011	0,0016
Yb	ppb	0,0001	ppm	0,0017	0,0015
Lu	ppb	0,0001	ppm	0,0011	0,0011
Hf	ppb	0,024	ppm	0,016	0,099
Ta	ppb	0,0012	ppm	0,0083	0,31
Tl	ppb	0,0010	ppm	0,0031	0,0025
Pb	ppb	0,0037	ppm	0,040	0,41
Bi	ppb	0,0003	ppm	0,0024	0,0038
Th	ppb	0,0016	ppm	0,0057	0,094
U	ppb	0,0001	ppm	0,0011	0,0038

пробы вводится в масс-спектрометр в потоке аргона в виде аэрозоля, где он ионизируется в индуктивно-связанной плазме. Разделение ионов осуществляется квадрупольным анализатором. Детектирование ионов проводится электронным умножителем, сохраняющим линейность в диапазоне от 1 до $1 \cdot 10^{10}$ ионов/с.

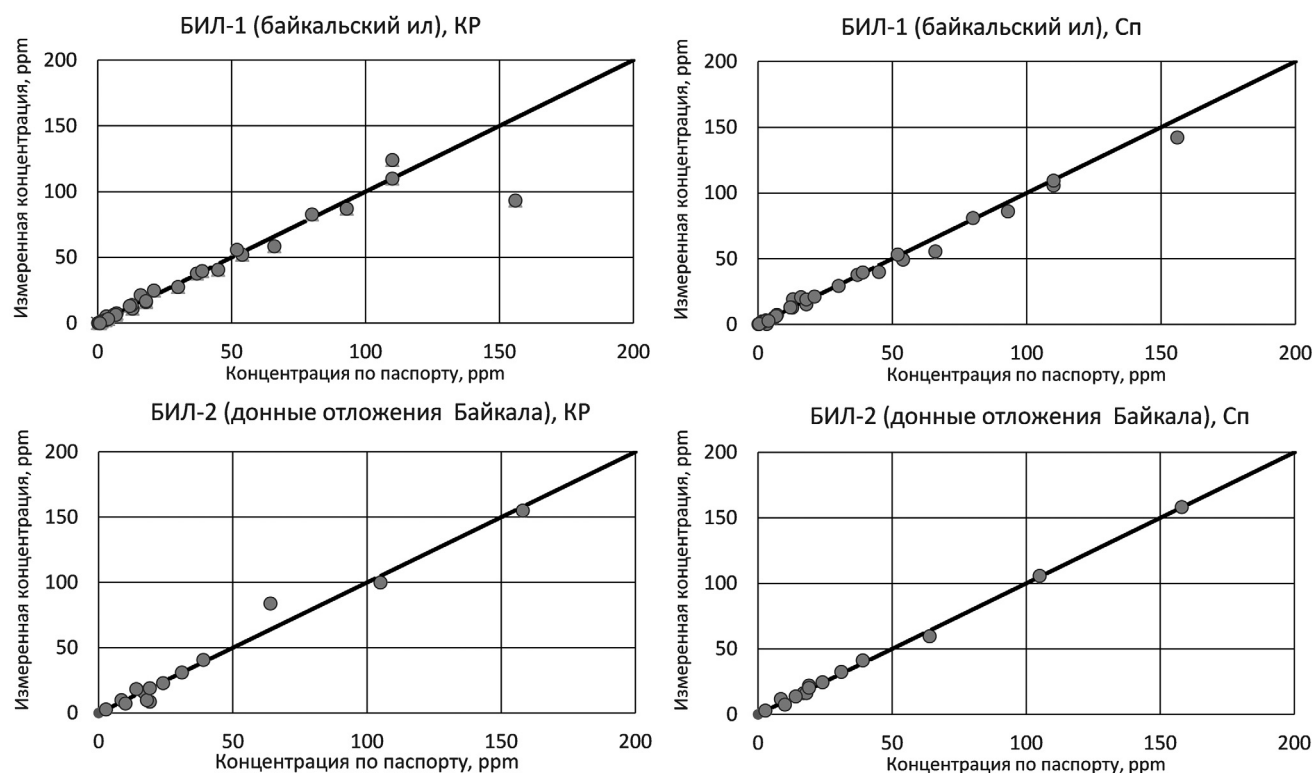


Рис. 1. Графики сравнения результатов измерений и паспортных значений эталонных образцов БИЛ-1 (байкальский ил) и БИЛ-2 (донные отложения оз. Байкал), подготовленных для измерений двумя методами — кислотным разложением (КР) и спеканием (Сп)

Калибровку чувствительности прибора и масскалибровку осуществляли с помощью стандартного Типе-раствора. Пределы обнаружения элементов при измерении составляли от 0,1 ppb для тяжелых и средних по массе элементов с увеличением до 1 ppb для легких элементов. Погрешность анализа составляла 1–3 отн.%, отношение C_e/C_{eO} — <2%. Для расчета концентрации элементов использована серия градуировочных растворов с концентрацией 0,03; 0,3; 3 и 10 ppb, приготовленных из стандартного 68-элементного раствора ICP-MS-68A, NPS (A и B).

Для контроля и учета дрейфа чувствительности прибора, а также матричных эффектов в пробы и градуировочные растворы добавляли внутренний стандарт In таким образом, чтобы его количество во всех измеряемых образцах составляло 10 ppb. Коррекцию по внутреннему стандарту на дрейф сигнала вводили при пересчете интенсивности сигналов на концентрацию элементов. Допуская, что измеренная интенсивность сигнала для индия прямо пропорциональна его концентрации в растворе, мы рассчитывали отношение интенсивности для индия к его истинной концентрации для одного из растворов (как правило, первого). Такое же соотношение должно быть и в других растворах. Нормированную интенсивность для каждого элемента рассчитывали по следующей формуле:

$$I_{ЭН}^i = I_{ЭИ}^i \cdot \frac{I_{InI}^0}{C_{InI}^0} \cdot \frac{I_{InI}^i}{C_{InI}^i}, \quad (2)$$

где: $I_{ЭН}^i$, $I_{ЭИ}^i$ — нормированная и измеренная интенсивность элемента Э в растворе i соответственно (cps — количество импульсов в секунду); I_{InI}^0 , C_{InI}^0 — измеренная интенсивность (cps) и известная концентрация In в базовом растворе (ppb) соответственно; I_{InI}^i , C_{InI}^i — измеренная интенсивность (cps) и известная концентрация In (ppb) в i -м растворе соответственно.

Результаты исследований и их обсуждение.

Прежде всего отметим, что при использовании метода спекания с содой образцы с наличием органической составляющей (СДО-1, СДО-2 и БИЛ-1) при обработке в муфельной печи претерпевали озонение и последующую минерализацию органики вследствие высокой температуры нагрева. Эти же образцы, подготовленные методом кислотного разложения, пришлось дополнительно обрабатывать хлорной кислотой для полного растворения органической составляющей. Следовательно, метод спекания упрощает работу с подобными образцами, в том числе с почвами и нефтесодержащими породами.

Измеренные в аттестованных эталонных образцах значения концентрации наиболее востребованных для геохимических и геологических задач элементов-примесей и рекомендуемые паспортные значения для них представлены в табл. 3–5. Для визуализации полученных результатов данные представлены на графиках сравнения паспортных и измеренных значений (рис. 1–3).

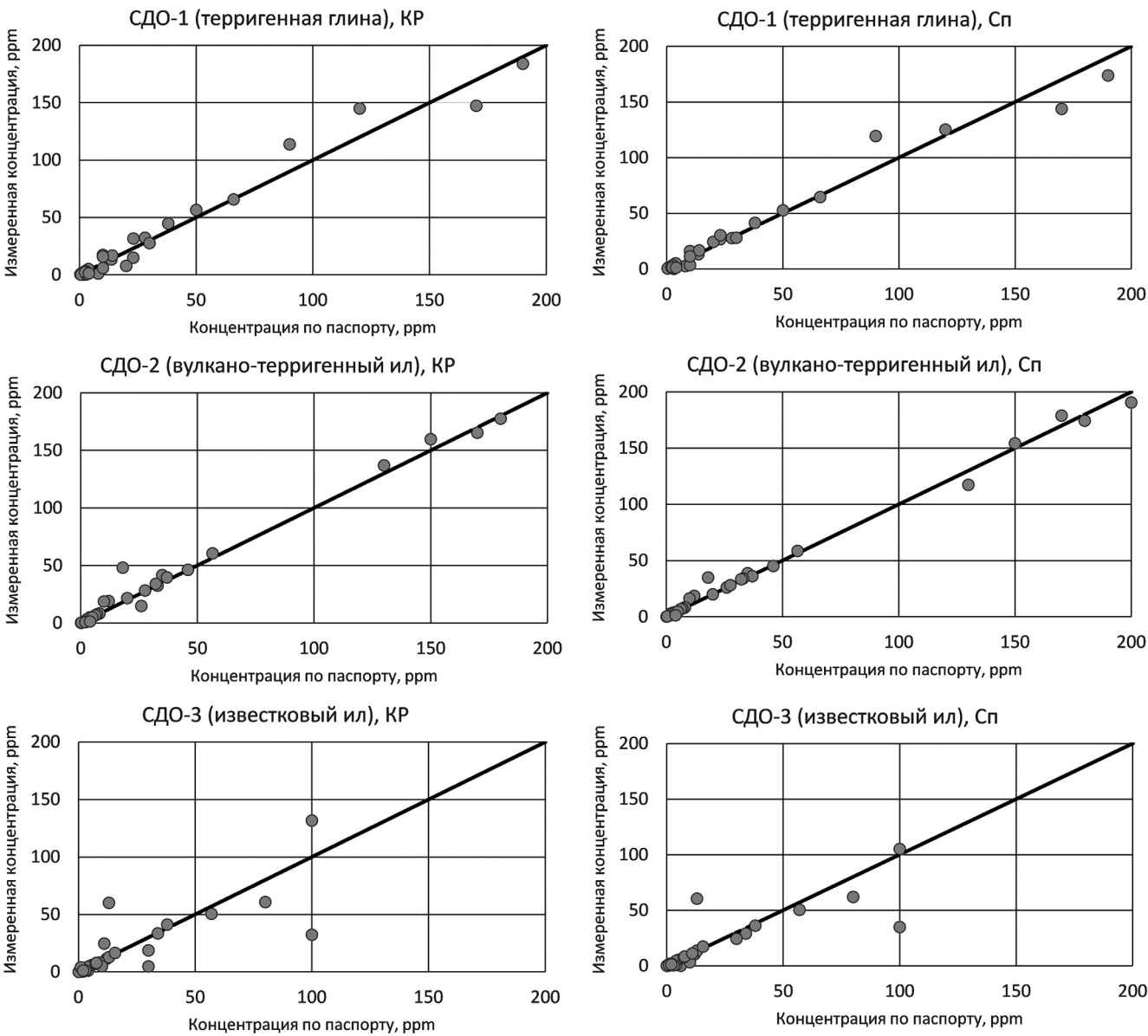


Рис. 2. Графики сравнения результатов измерений и паспортных значений эталонных образцов СДО-1 (терригенная глина), СДО-2 (вулcano-терригенный ил) и СДО-3 (известковый ил), подготовленных для измерений двумя методами — кислотным разложением (КР) и спеканием (Сп)

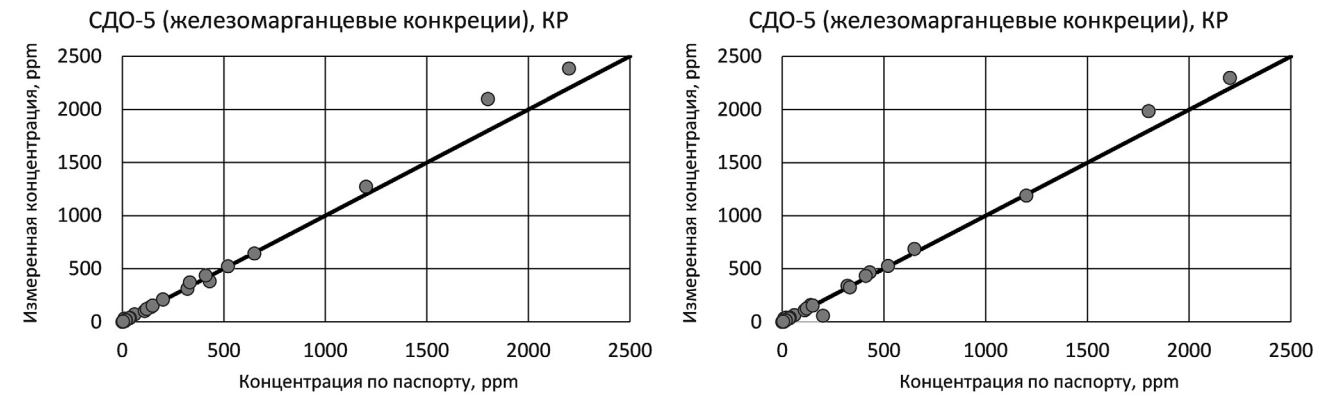


Рис. 3. Графики сравнения результатов измерений и паспортных значений эталонного образца СДО-5 (железомарганцевые конкреции), подготовленного для измерений двумя методами — кислотным разложением (КР) и спеканием (Сп)

Таблица 3

Измеренное содержание элементов-примесей в эталонном образце БИЛ-1 (байкальский ил), подготовленном к анализу методом ИСП-МС, при помощи разных методик разложения проб, аттестованные содержания приведены в [Каталог..., 2013]

Элемент	БИЛ-1, байкальский ил			БИЛ-2, донные отложения Байкала		
	1	2	3	4	5	6
Li	37	38±6	38±5	8,5	9,7±3,0	11,6±2,5
Be	2,7	2,2±0,6	1,9±0,8	1,3	1,2±0,2	1,2±0,4
Sc	13	11,2±12,8	19,3±9,9	19	9±1	22±2
V	110	110±1	106±5	105	100±15	105±3
Cr	66,0	58,5±2,0	55,5±2,3	158	155±21	158±8
Co	18	16,2±0,6	15,4±0,8	17	16±2	16±0,3
Ni	54	51±6	49±2	33	31±6	32±1
Cu	52	56±10	53±4	18	10±3	16±2
Zn	110	124±27	110±14	62	83±56	60±11
Ga	16	21±1	21±1	13	14±2	14±0,6
Ge	1,4	1,72±1,02	2,30±0,58	1,2	1,0±0,5	2,2±0,1
As	18	16,9±2,2	19,0±0,7	н.о.	н.о.	н.о.
Rb	93	87±7	86±7	40	40±6	41±2
Sr	266	271±13	272±17	600	606±95	653±34
Y	30	27±2	29±3	24	23±4	25±1
Zr	156	93±10	142±31	200	56±11	105±74
Mo	2,9	3,4±0,5	3,1±0,2	8	7±1	7±0,4
Ag	0,17	0,18±0,04	0,21±0,05	1	1±0,1	1±0,3
Cs	6	6,5±0,7	5,2±0,8	0,08	0,08±0,03	0,10±0,06
Ba	710	766±22	766±30	530	525±72	563±12
La	45	40,8±1,4	39,9±2,1	19	19±3	20±1
Ce	80	82,7±2,5	81,0±3,3	41	41±7	43±2
Nd	39	39,8±2,8	39,5±0,8	21	21±3	21±1
Sm	7	7,6±0,2	7,3±0,5	4,3	4,5±0,6	4,6±0,2
Eu	1,4	1,36±0,06	1,33±0,08	1,4	1,4±0,2	1,5±0,2
Gd	6,8	6,5±0,3	6,4±0,4	н.о.	н.о.	н.о.
Tb	0,9	0,82±0,03	0,84±0,05	н.о.	н.о.	н.о.
Yb	2,9	2,41±0,18	2,67±0,11	2,7	2,7±0,3	2,9±0,04
Lu	0,4	0,33±0,02	0,37±0,04	0,41	0,36±0,07	0,40±0,04
Hf	3,9	3,18±0,57	2,67±0,91	6,7	1,3±0,3	1,4±1,6
Ti	н.о.	н.о.	н.о.	0,39	0,27±0,07	0,02±0,02
Pb	21	27±1	22±2	14	18±4	13±4
Th	12,7	13,8±0,6	12,9±0,9	4	4±0,8	4±0,4
U	12	13,1±1,1	13,0±0,7	3	3±0,4	3±0,2

Примечания: 1, 4 — аттестованное содержание элемента в эталонном образце, мкг/г; 2, 5 — измеренное содержание элемента при использовании мультикислотного разложения эталонного образца, мкг/г ($P=0,95$; $n=4$); 3, 6 — измеренное содержание элемента при использовании спекания, мкг/г ($P=0,95$; $n=5$)

В целом обе методики разложения геологических проб неплохо себя показали для большинства образцов. Серия эталонов БИЛ аттестована не так давно, поэтому в нашем распоряжении была информация о широком диапазоне элементов. На рис. 1 намеренно уменьшен диапазон концентрации до 200 ppm, чтобы лучше были видны флуктуации для большей части элементов-примесей. К сожалению, мы не нашли описания методики разложения проб и методов их измерения, тем не менее на графиках видно, что наилучшим образом сходимость проявляется в том случае, если эти образцы готовить методом спекания, но и кислотное

разложение обеспечивает хорошие результаты, кроме отдельных элементов, таких, как Zr и V в образце БИЛ-1, Zn, Sc и Cu в образце БИЛ-2. Образец БИЛ-2 характеризуется пониженной измеренной концентрацией хрома, полученной обеими методиками разложения.

Более сложная картина наблюдается для образцов серии СДО (рис. 2). Для аттестованных значений метод ИСП-МС предшественники использовали лишь для редкоземельных элементов [Дубинин, 1993, 2006], остальные данные получены различными аналитическими методами [Berkovits, Lukashin, 1984]. На рис. 2 видно, что для всех об-

Таблица 4

Содержание элементов-примесей в эталонных образцах СДО-1 (терригенная глина) и СДО-2 (вулканогенно-терригенный ил), подготовленных к анализу методом ИСП-МС при помощи разных методик разложения проб, аттестованные содержания приведены по [GeoReM.....], данные для редкоземельных элементов — по [Дубинин, 2006]

Элемент	СДО-1, терригенная глина			СДО-2, вулканогенно-терригенный ил		
	1	2	3	4	5	6
Be	1,4	1,52±0,3	1,07±0,3	1,8	1,6±0,8	1,5±0,4
Sc	23	14,9±1	26,6±3	25	15±1	26±1
V	120	144,9±5	125,1±66	190	207±8	191±21
Cr	66	65,6±5	64,6±35	240	225±11	239±2
Co	38	44,6±2	41,3±4	45	46±1	45±2
Ni	190	184,0±9	173,9±16	150	159±4	154±2
Cu	170	147,3±6	143,8±23	180	178±4	174±3
Zn	240	237±5	215±18	130	137±35	117±5
Ga	10	17,2±0,6	16,0±1	14	19±0,8	19±0,5
Rb	28	32,3±1	27,9±16	38	40±2	36±2
Sr	500	523,7±20	488,6±94	530	550±63	516±83
Zr	90	113,7±4	119,4±5	170	165±4	179±8
Mo	4	4,7±0,3	3,9±2	3	1,5±0,4	2,3±1
Ba	3300	4154±68	3799±1543	1300	1420±65	1344±111
La	13,6	13,3±0,4	13,3±0,8	27,6	28,3±0,6	28,1±0,7
Ce	23,1	31,6±1,1	30,3±4,4	56,5	60,6±1,9	58,6±2,9
Pr	3,4	3,8±0,04	3,8±0,2	7,76	8,07±0,28	8,06±0,36
Nd	14	16,7±0,5	16,6±0,4	32,2	34,0±2,2	33,4±0,93
Sm	3,2	3,9±0,2	4,1±0,4	8,1	8,5±0,6	8,5±0,36
Eu	0,82	1,32±0,09	1,33±0,20	2,25	2,28±0,08	2,25±0,14
Gd	3,56	4,24±0,20	4,50±0,3	7	7,6±0,58	7,5±0,21
Tb	0,55	0,69±0,02	0,69±0,01	1,05	1,05±0,04	1,08±0,04
Dy	3,83	35,05±0,20	4,99±0,1	6,2	6,65±0,37	6,81±0,15
Ho	0,83	1,0±0,02	1,0±0,09	1,23	1,26±0,19	1,27±0,01
Er	2,5	3,1±0,1	3,1±0,3	2,9	3,4±0,12	3,7±0,24
Tm	0,4	0,46±0,06	0,44±0,1	0,46	0,44±0,02	0,46±0,03
Yb	2,6	3,1±0,07	3,2±0,2	2,81	2,96±0,35	3,11±0,17
Lu	0,42	0,44±0,02	0,47±0,06	0,41	0,39±0,03	0,44±0,02

Примечания: 1, 4 — аттестованное содержание элемента в эталонном образце, мкг/г; 2, 5 — измеренное содержание элемента при использовании мультикислотного разложения эталонного образца, мкг/г ($P=0,95$; $n=4$); 3 — измеренное содержание элемента при использовании спекания, мкг/г ($P=0,95$; $n=3$); 6 — измеренное содержание элемента при использовании спекания, мкг/г ($P=0,95$; $n=4$)

разцов отсутствует систематическое отклонение значений. Измеренные значения наилучшим образом тяготеют к аттестованным в случае разложения проб методом спекания. Для обеих методик в образце СДО-1 (терригенная глина) оказались завышенными значения для Zr и заниженными для Cu. Заниженное значение наблюдается для Ni при разложении методом спекания. Образец СДО-2 (вулканогенно-терригенный ил) показал лучшие результаты при разложении методом спекания. Измеренные значения получились ближе к аттестованным, чем при кислотном разложении, и разброс значений оказался меньше как для высоких, так и для низких значений концентрации. Для образца СДО-3 (известковый ил) однозначно лучшим образом работает метод спекания. Существенное отклонение от паспортного значения отмечено для Zr, но оно характерно для обеих методик подготовки пробы.

Анализ образца железомарганцевых конкреций СДО-5 приведен на рис. 3. Хорошо видно, что наилучшим образом этот образец растворяется при использовании метода спекания с содой. Необходимо отметить, что при этом практически полностью теряется Ti. Поскольку состав этого образца не типичен для обычных донных отложений и отличается высокой концентрацией Mn и Fe, важна последовательность добавления концентрированных кислот после процедуры спекания. Необходимо сначала к спеку добавлять хлористоводородную кислоту, а уже затем смесь фтористоводородной и азотной. В противном случае железо быстро связывается в нерастворимый осадок гематита. Подобный эффект наблюдался авторами также при работе с различными природными образцами осадочных горных пород с повышенным содержанием железа.

Таблица 5

Содержание элементов-примесей в эталонных образцах СДО-3 (известковый ил) и СДО-5 (железомарганцевые конкреции), подготовленных к анализу методом ИСП-МС при помощи разных методик разложения проб, аттестованные содержания приведены по [GeoReM...], данные для редкоземельных элементов — по [Дубинин, 1993] для СДО-3, а также по [Дубинин, 2006] для СДО-5

Элемент	СДО-3, известковый ил			СДО-5, железо-марганцевые конкреции		
	1	2	3	4	5	6
Be	1	0,7±0,5	0,3±0,5	1	2±0,3	2±0,4
Sc	6	6,2±0,6	-	13	6,0±2	12,5±3
V	57	51±2	50±6	440	395±33	327±89
Cr	34	34±4	29±4	19	20±4	17±2
Co	12	12±3	11±1	2200	2481±203	1533±979
Ni	38	41±17	36±6	13700	15920±918	10336±5219
Cu	30	37±11	37±14	10000	11019±506	9638±2282
Zn	100	127±38	110±13	1200	1323±101	1083±242
Ga	5	5,3±0,2	5,4±0,5	10	33±1	34±4,6
As	30	19±1,4	24±2,7	60	75±4	46±25
Rb	13	13±2	14±1	30	23±1	20±3
Sr	1200	1359±33	1367±200	650	668±42	655±42
Y	9	8,17±0,61	8,03±1,81	100	106±6	106±4
Zr	80	61±10	62±18	340	323±91	383±15
Mo	4	5±4	5±5	510	543±34	385±194
Ba	100	32,4±1,04	17,3±1,6	2100	2183±112	2026±247
La	7,3	7,24±0,28	7,53±0,71	120	125±2	120±6
Ce	15,6	16,6±0,51	17,3±1,6	332	385±81	335±11
Pr	2,1	1,85±0,12	2,01±0,10	35,5	35,9±0,8	35,3±1,3
Nd	7,7	7,95±0,27	8,36±0,49	149	158±5	154±5
Sm	1,59	1,81±0,24	2,01±0,22	36,4	37,9±2,4	37,6±1,7
Eu	0,42	0,46±0,10	0,45±0,09	9,2	9,7±0,3	9,6±0,3
Gd	1,5	1,69±0,19	1,70±0,36	37	38±1	37±1
Tb	0,22	0,27±0,02	0,26±0,07	5,7	5,9±0,2	5,8±0,2
Dy	1,3	1,70±0,19	1,68±0,41	32,8	36,6±2,1	36,2±1,4
Ho	0,27	0,32±0,04	0,31±0,10	6,4	6,5±0,1	6,5±0,2
Er	0,72	0,94±0,14	0,91±0,34	17,6	18,8±0,8	18,9±0,5
Tm	0,11	0,12±0,03	0,11±0,05	2,6	2,6±0,1	2,6±0,1
Yb	0,71	0,94±0,08	0,86±0,23	16,8	17,8±0,8	17,9±0,6
Lu	0,1	0,11±0,03	0,12±0,05	2,52	2,59±0,10	2,63±0,10
Pb	11	25±5	11±2	410	452±25	332±143
Th	3	1,32±0,14	0,51±0,19	17	17±2	18±0,7
U	2	1,29±0,10	1,34±0,17	3	4±0,5	4±0,3

Примечания: 1, 4 — аттестованное содержание элемента в эталонном образце, мкг/г; 2, 5 — измеренное содержание элемента при использовании мультикислотного разложения эталонного образца, мкг/г ($P=0,95$; $n=4$); 3 — измеренное содержание элемента при использовании спекания, мкг/г ($P=0,95$; $n=4$); 6 — измеренное содержание элемента при использовании спекания, мкг/г ($P=0,95$; $n=5$)

Выводы. 1. Разработанные и усовершенствованные методики подготовки проб к анализу методом ИСП-МС, апробированные авторами для донных отложений, показали хорошие результаты при измерении аттестованных концентраций элементов-примесей в эталонных образцах разного состава: БИЛ-1, БИЛ-2, СДО-1, СДО-2, СДО-3 и СДО-5.

2. При разложении методом спекания значения концентрации большинства элементов лучше совпадают с аттестованными значениями для донных осадков разного состава — образцы БИЛ-1,

БИЛ-2, СДО-1, СДО-2, СДО-3. Это позволяет нам рекомендовать эту методику для работы с природными образцами донных отложений глинистого и карбонатного состава в качестве универсальной.

3. Для образцов осадков с высоким содержанием Fe (в частности, для железомарганцевых конкреций, образец СДО-5) важна последовательность добавления кислот после процедуры спекания.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18-05-00818).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арнаут Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Методические рекомендации. 2-е изд. Новосибирск, 1990. 220 с.

Берковиц Л.А., Оболянинова В.Г., Батулин Г.Н. О стандартных образцах железомарганцевых конкреций и вмещающих осадков // Океанология. 1990. Т. 30, № 3. С. 455–463.

Бычкова Я.В., Николаева И.Ю., Ермина О.С. и др. Методические особенности подготовки твердых геологических проб для мультиэлементного анализа методом ИСП-МС // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 5. С. 54–60.

Бычкова Я.В., Синицын М.Ю., Петренко Д.Б. и др. Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2016. № 6. С. 56–63.

ГОСТ 5180-84 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М.: Стандартинформ, 2016. 20 с.

Дауэальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во Мурманского гос. техн. ун-та, 2012. 242 с.

Дубинин А.В. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой: определение редкоземельных эле-

ментов в стандартных образцах отложений океанского генезиса // Геохимия. 1993. № 11. С. 1605–1619.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.

Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред. Иркутск, 2013. 75 с.

Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. М.: ГЕОС, 2012. 338 с. (Тр. ГИН; вып. 599).

Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.

Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрель-2000, 1999. 768 с.

Стрекопытов С.В., Дубинин А.В. Определение содержания Mo, W и Th методом ИСП-МС в стандартных образцах серии СДО (океанские осадки и руды) // Океанология. 1996. № 6. С. 865–867.

Berkovits L.A., Lukashin V.N. Three marine sediment reference samples: SDO-1, SDO-2 and SDO-3 // Geostandards Newsletter. 1984. Vol. 8, N 1. P. 51–56.

Stein R. Chapter four Proxies used for palaeoenvironmental reconstructions in the Arctic Ocean // Develop. Marin. Geol. 2008. Vol. 2. P. 133–243.

Поступила в редакцию 05.11.2019

Поступила с доработки 26.02.2020

Принята к публикации 26.02.2020