

А. І. Самчук, д-р хім. наук, головний науковий співробітник,
В. В. Сукач, канд. геол. наук, старший науковий співробітник,
Т. В. Огар, канд. геол. наук, молодший науковий співробітник,
К. В. Вовк, аспірант (ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України)

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ МЕТОДОМ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ В БАЗИТ-УЛЬТРАБАЗИТАХ

Розроблено аналітичні схеми пробопідготовки зразків базит-ультрабазитів для визначення вмісту в них рідкісноземельних елементів (РЗЕ) методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) з використанням мікрохвильового поля. Найефективнішою виявилась аналітична схема розкладу в суміші сірчаної, фтористоводневої та азотної кислот, яка дала можливість значно зменшити тривалість і трудомісткість пробопідготовки. Розроблено методику визначення вмісту РЗЕ в базит-ультрабазитах без попереднього концентрування в діапазоні від 0,01 до 100 ррт з відносним стандартним відхиленням 0,08–0,11.

Визначено вміст і розподіл РЗЕ в докембрійських базит-ультрабазитах, які беруть участь у будові зеленокам'яних структур Середньопридніпровського мегаблока УЩ або розміщуються в їх обрамленні серед гранітоїдів.

Ключові слова: мас-спектрометрія, базит-ультрабазити, рідкісноземельні елементи.

Вступ. Донині визначення РЗЕ було надзвичайно складним аналітичним завданням. Використання рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА), атомно-емісійної спектроскопії (АЕС), нейтронного активаційного аналізу (НАА) має суттєві обмеження, зумовлені недостатньою чутливістю, селективністю.

На сьогодні особливо перспективним є гармонійне поєднання методу розкладу гірських порід у мікрохвильовому полі й визначення РЗЕ за допомогою методу мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS). У сучасному ICP-MS аналізі проби вводять у плазму, як зазвичай, у вигляді розчинів, тому й понині залишається актуальною проблема розкладу мінеральної сировини за допомогою

кислот з метою одержання розчинів для ICP-MS.

Постановка проблеми. Раціональні схеми розкладу для подальшого ICP-MS аналізу мають забезпечувати такі умови: повне вилучення елементів, що визначаються в дослідженій пробі; універсальність застосування до проб різного складу; можливість визначення багатьох компонентів; низький сигнал “холостої” проби, що особливо важливо під час визначення нанограмового вмісту елементів; відокремлення компонентів, що заважають визначенню; високу чутливість і відтворюваність результатів; використання стандартних зразків гірських порід, мінералів.

З літературних джерел [1, 2, 4] випливає, що під час розкладу гірських порід і

мінералів не завжди враховуються особливості ICP-MS аналізу. Раціональний процес аналізу має передбачати відповідність розчинників і реагентів умовам як для розкладу, так і для подальшого вимірювання аналітичного сигналу. Під час розкладу гірських порід і мінералів елементи, що визначаються, необхідно перетворити в такі сполуки, які досить легко транспортуються в плазму. Окрім того, в разі застосування ICP-MS концентрація речовини в розчині не має перевищувати 10 мг/мл. Це зумовлене тим, що склад і концентрація розчину дуже впливають на процеси переносу й розподілу атомів у плазмі. Від складу розчину залежить величина аналітичного сигналу на всіх стадіях його формування. Кількість і склад розчиненої речовини впливає на процес синтезу й випаровування часток аерозолу. Підвищення концентрації, поверхневого натягу, в'язкості розчину приводить до збільшення розміру часточок в аерозолі, зниження ефективності небулайзера та, як наслідок, до виникнення ефекту матричної інтерференції.

Мета досліджень: 1) Удосконалення методики ICP-MS аналізу базит-ультрабазитів способом розробки та оцінки ефективності аналітичних схем пробопідготовки з використанням мікрохвильового (MX) поля. 2) Визначення вмісту й геохімічних особливостей розподілу РЗЕ в докембрійських базит-ультрабазитах Середньопридніпровського мегаблока Українського щита (УЩ).

Методика досліджень. У роботі використовували концентровані кислоти HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, які додатково очищали за допомогою системи SUBBOILING. Воду з опором 18,2 МОм одержували з використанням системи DIRECT-03 фірми MILLIPORE. Розчинення проб проводили в MX-печі ETNOS фірми MILISTONE (Італія). Робоча частота MX-випромінювання 2450 МГц, максимальна потужність – 1600 Вт. Сенсор з керамічним і тефлоновим покриттям задавав значення температури й часу розкладу природних об'єктів і контролював

параметри при проходженні реакцій в автоклавах за допомогою терміналу з кольоровим монітором (VCA – 640–480). Перебіг реакцій в автоклавах здійснювався автоматично відповідно до заданої програми й відображався графічно на екрані комп'ютера.

Пробопідготовка зразків до ICP-MS аналізу виконувалася за такими аналітичними схемами:

1. *Розклад фтористоводневою й азотною кислотами в MX-печі.* Наважку 0,1 г досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав з тефлону, приливали 10 мл фтористоводневої та 10 мл азотної кислот (густина 1,4 г/см³). Ротор поміщали в MX-піч, яку нагрівали за програмою при 230 °C упродовж 35 хв. Потім повторювали обробку, якщо розклад був неповним. Після охолодження автоклава для видалення фтору розчин випаровували на піщаній бані до сухих солей. Залишок солей розчиняли при нагріванні 10-процентної азотної кислоти. Розчин переводили в мірну колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки 5-процентним розчином тієї ж кислоти.

2. *Розклад гірських порід і мінералів у суміші сірчаної, фтористоводневої та азотної кислот у MX-печі.* Наважки проб 0,1 г поміщали в автоклави, наливали 10 мл фтористоводневої, 3 мл сірчаної та 2 мл азотної кислот. Ротор з автоклавами поміщали в MX-піч, яку нагрівали за програмою при 240 °C упродовж 30 хв. Потім повторювали обробку, якщо розклад проби був неповним. Після охолодження автоклава розчин випаровували на піщаній бані до появи густих білих парів сірчаної кислоти. Залишок солей розчиняли при нагріванні в 5-процентній азотній кислоті. Розчин переводили в мірну колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки 5-процентним розчином азотної кислоти.

3. *Комбінований метод розкладу на основі розчинення в азотній і сірчаній кислотах і подальшого сплавлення нерозчинного залишку з метаборатом літію.* Наважку 0,1 г досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав і приливали 10 мл

фтористоводневої, 2 мл сірчаної та 5 мл азотної кислот і проводили розклад у МХ-печі за програмою при 240 °С упродовж 30 хв. Після охолодження автоклава розчин випаровували до сірчаного ангідриду. Після охолодження стінки чашки обливали водою й повторювали випаровування до сухого стану. Сухий залишок розчиняли в 10 мл 15-процентної азотної кислоти, нерозчинний осад відфільтровували через щільний фільтр, промивали 3-процентним розчином азотної кислоти, а потім водою. Фільтр з осадом поміщали в платиновий тигель, висушували та обзоляли. Залишок сплавляли з 0,4 г метаборату літію при 1000 °С упродовж 20 хв. Плав розчиняли в 10-процентному розчині азотної кислоти й приєднували одержаний розчин до основного, який переводили в мірну колбу об'ємом 50 мл і доливали до мітки 5-процентним розчином азотної кислоти.

4. *Іонообмінне концентрування та виділення рідкоземельних елементів.* Для відокремлення РЗЕ від інших катіонів використовували методику іонного обміну на смолі Дауекс-50 [3]. Ионообмінна колонка з кварцового скла (діаметр 10 мм), висота смоли в колонці 200 мм. Одержаний азотнокислий розчин після розкладу породи

випарювали до отримання сухого осаду. При нагріванні осад розчиняли в 4 М НСІ і розбавляли таким чином, щоб концентрація НСІ була не вища 1,5 М. Ионообмінник переводили в Н⁺-форму, промивали спочатку 4 М НСІ, а потім – 1,5 М НСІ. Одержаний розчин переносили в колонку, яку промивали 400 мл 2 М НСІ. Цей розчин вміщує петрогенні макрокомпоненти, а рідкісноземельні елементи утримуються на смолі; їх вимивали розчином 4 М НСІ (500 мл). При цьому в розчин переходили всі рідкісноземельні елементи, Sc та сліди Zr, Sr. Важкі рідкісноземельні елементи вимивалися легко першими порціями, а La, Ce не вимивалися до тих пір, поки по колонці не пройшли 250–300 мм. Розчин випарювали, після чого осад розчиняли в 10 мл HNO₃ (1:1) і знову випарювали до вологих солей і розбавляли у 3 % HNO₃ до об'єму 10 мл.

Вміст рідкісноземельних елементів визначався в лабораторії ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України методом ICP-MS на аналізаторі ELEMENT-2 (Німеччина). Як еталони використовували (табл. 1): міжнародний стандарт базальту JB-3 (Японія) [2], міжлабораторні стандартні зразки метабазальту 80/12 і граніту СО-3739

Таблиця 1. Результати ICP-MS визначення РЗЕ в стандартних зразках (у ppm)

| Елемент | JB-3 | | СО-3739 | | 80/12 | |
|---------|----------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | Атестовано с±Δ, ppm [2] | Знайдено с±Δ, ppm | Атестовано с±Δ, ppm | Знайдено с±Δ, ppm | Атестовано с±Δ, ppm | Знайдено с±Δ, ppm |
| La | 8,8±0,8 | 8,5±0,6 | 38,9±2,1 | 38,1±2,2 | 7,96±0,2 | 7,0±0,3 |
| Ce | 22±2 | 24±3 | 103,3±8,1 | 101,1±3,1 | 20,2±1,1 | 22,1±1,8 |
| Pr | 3,4±0,4 | 3,0±0,5 | 12,65±0,1 | 12,1±0,4 | 3,07±0,3 | 3,0±0,1 |
| Nd | 16±2 | 17±1 | 48,9±1,9 | 47,1±1,6 | 16,1±1,8 | 16,3±2,0 |
| Sm | 4,3±0,2 | 5,1±0,8 | 6,3±0,2 | 6,1±0,4 | 5,26±0,2 | 5,8±0,32 |
| Eu | 1,3±0,1 | 1,1±0,2 | 1,69±0,16 | 1,68±0,2 | 1,7±0,1 | 1,8±0,1 |
| Cd | 4,7±0,6 | 4,1±0,7 | 3,35±0,3 | 3,39±0,3 | 6,97±0,2 | 6,8±0,2 |
| Tb | 0,73±0,09 | 0,8±0,12 | 0,44±0,3 | 0,40±0,08 | 1,22±0,06 | 1,3±0,08 |
| Dy | 4,5±0,4 | 4,7±0,03 | 1,77±0,12 | 1,70±0,14 | 9,11±0,6 | 9,31±0,2 |
| Ho | 0,80±0,2 | 0,95±0,15 | 0,25±0,14 | 0,24±0,12 | 2,07±0,08 | 2,01±0,08 |
| Er | 2,5±0,4 | 2,8±0,6 | 0,8±0,2 | 0,8±0,1 | 5,98±0,2 | 5,66±0,32 |
| Tm | 0,42±0,05 | 0,40±0,04 | 0,12±0,09 | 0,11±0,01 | 0,79±0,3 | 0,89±0,1 |
| Yb | 2,6±0,5 | 2,4±0,2 | 0,68±0,08 | 0,67±0,1 | 5,98±0,2 | 5,1±0,2 |
| Lu | 0,39±0,06 | 0,35±0,04 | 0,09±0,01 | 0,09±0,01 | 0,84±0,3 | 0,74±0,1 |

(Канада), внутрішній стандарт індію (^{115}In). При визначенні вмісту РЗЕ в пробах базит-ультрабазитів як еталон використовували міжлабораторний зразок метабазалту 80/12 (табл. 2–4), що аналізувався методом ICP-MS на вміст мікроелементів у лабораторії ВСЕГЕІ (м. Санкт-Петербург).

Об'єкти досліджень. Методом ICP-MS досліджено мікроелементний склад чотирьох проб, які характеризують метаморфізовані вулканічні й плутонічні базит-ультрабазити зеленокам'яного комплексу Середньопридніпровського мегаблока УЩ (табл. 2).

Геологічний опис проб. *Проба 24/26* відібрана з метабазитів східного борту Верхівцівської зеленокам'яної структури (ЗКС). Макроскопічно – це сланець зеленого, сірувато-зеленого кольору, дрібно- і середньозернистий. Під мікроскопом проявляється порфіробластична структура з гранолепідобластичною мікрозернистою основною масою. Порфіробласти утворені актинолітом і біотитом. Мінеральний склад (у %): хлорит – 30, епідот – 30, актиноліт – 10–15, плагіоклаз – 10–15, кварц – 8–10, біотит – 3–5, рудні мінерали (сульфіди, титаномagnetит, ільменіт) – до 2. За вмістом SiO_2 (табл. 3) порода розміщується в зоні переходу між групами основних

та ультраосновних порід. За комплексом ознак сланець можна діагностувати як метаморфізований меланократовий базальт.

Проба 0793/153 відібрана з ультрамафітів у південно-західному борту Сурської ЗКС. За зовнішнім виглядом це темно-зелені дрібно-середньозернисті масивні породи, що складаються з амфіболу (актиноліту) – актинолітит. Під мікроскопом визначається реліктова порфіроподібна структура й смугасто-сланцювата текстура. Мінеральний склад (у %): актиноліт – 93, рудний – 2, хлорит – 1, кварц – < 1. За хімічним складом (табл. 3) порода діагностується як метаконатит базальтовий.

Проба 1/2 представляє метаперидоти, які складають трубоподібне інтрузивне тіло (шток) у Кудашівському масиві, на захід від Верхівцівської ЗКС. Породи темно-зеленого кольору, дрібнозерниста, масивної текстури з розсіяною дрібною вкрапленістю магнетиту. У шліфах спостерігається листувата, нематолепідобластова, реліктова призматично-зернисті, псевдоморфна структура заміщення й такий мінеральний склад (у %): серпентин (антигорит) – 60–65, амфібол – 15–20, клінопіроксен – 5, хлорит – 5, магнетит – 10, тальк – одиничні зерна.

Таблиця 2. Характеристика проаналізованих та еталонної проб

| № з/п | Номер проби ¹ | Глибина залягання, м | Назва породи | Геологічне положення | Географічне розміщення |
|-------|--------------------------|----------------------|------------------|--|---|
| 1 | 24/26 | 108,5 | Метабазальт | Верхівцівська ЗКС | Правий берег р. Базавлук у р-ні с. Адамівка |
| 2 | 26/10 | 29,0 | Метагабродолерит | Софіївська ЗКС | Біля с. Смоленка |
| 3 | 0793/153 | 247,0–248,0 | Метабазальт | Сурська ЗКС | Північна околиця с. Червоний Маяк |
| 4 | 1/2 | 76,0–79,0 | Метаперидотит | Трубоподібне тіло Кудашівського масиву | Північна околиця с. Потоки |
| 5 | 80/12* (еталон) | 112,5 | Метабазальт | Верхівцівська ЗКС | С. Зелена Долина |

¹Номер проби: в чисельнику – номер свердловини, в знаменнику – номер проби.

Проба 26/10 – це інтрузивні мегабродолерити Софіївської ЗКС, які розглядають як плутонічні аналоги метавулканітів сурської світи конкської серії. Породи сірувато-зелені, середньозернисті з мозаїчною текстурою внаслідок світлих кварц-польовошпатових агрегатів на фоні зеленого амфіболу. Під мікроскопом достовірно діагностується реліктова габродолеритова структура. Мінеральний склад (у %): плагіоклаз – 40, рогова обманка – 40–45, кварц – 8–10, рудний мінерал (титаномагнетит) – 3–5 %, епідот – 3–5 %.

Міжлабораторний стандарт 80/12 характеризує метаморфізовані магматичні породи основного складу – базальти, які також належать до зеленокам'яного комплексу Середньопридніпровського мегаблока УЩ. Вона була відібрана з керна свердловини 80, що пройдена в межах Верхівцівської ЗКС. Метабазальти зеленого кольору, дрібнозернисті, масивні з реліктами різноорієнтованих лінійних елементів текучості первинної лави. Під мікроскопом структура породи гломеро-нематобластова, мікрозерниста з релік-

Таблиця 3. Хімічний склад (мас. %) досліджених проб та еталона

| Оксид | Проба | | | | |
|---|-------|-------|----------|--------|-------------------|
| | 24/26 | 26/10 | 0793/153 | 1/2 | 80/12 (еталон) |
| SiO ₂ | 43,79 | 47,10 | 50,59 | 40,00 | 48,40 |
| Al ₂ O ₃ | 17,81 | 16,40 | 10,62 | 4,00 | 13,50 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,74 | 5,07 | 1,51 | 7,40 | 4,24 |
| FeO | 12,28 | 8,68 | 8,65 | 6,45 | 11,43 |
| TiO ₂ | 1,53 | 2,57 | 0,66 | 0,13 | 2,40 |
| P ₂ O ₅ | 0,16 | 0,26 | 0,08 | 0,03 | 0,17 |
| MnO | 0,24 | 0,19 | 0,21 | 0,25 | 0,20 |
| CaO | 6,96 | 9,70 | 7,98 | 2,50 | 7,70 |
| MgO | 7,33 | 4,65 | 11,94 | 30,00 | 4,55 |
| SO ₃ | <0,02 | 0,11 | <0,02 | 0,18 | 0,15 |
| H ₂ O | 0,10 | – | 0,16 | – | – |
| K ₂ O | 0,27 | 0,23 | 0,36 | 0,20 | 0,40 |
| Na ₂ O | 1,18 | 3,20 | 2,49 | 0,14 | 4,05 |
| B, п, п, | 6,85 | 1,60 | 4,25 | 9,09 | 2,72 |
| Сума | 93,39 | 99,77 | 99,50 | 100,37 | 99,92 |
| Петрохімічні коефіцієнти | | | | | |
| Na ₂ O+K ₂ O | 1,45 | 3,43 | 2,85 | 0,34 | 4,45 |
| Na ₂ O/K ₂ O | 4,37 | 13,91 | 6,92 | 0,70 | 10,13 |
| FeOt=0,9·Fe ₂ O ₃ +FeO | 13,85 | 13,24 | 10,01 | 13,11 | 15,25 |
| al=Al ₂ O ₃ /(FeOt+MgO) | 0,84 | 0,92 | 0,48 | 0,09 | 0,68 |
| f=FeOt/(FeOt+MgO) | 0,65 | 0,74 | 0,46 | 0,30 | 0,77 |
| CaO/Al ₂ O ₃ | 0,39 | 0,59 | 0,75 | 0,63 | 0,57 |

Примітка. – (рисочка) означає, що значення не зафіксовані.

тами офітової. Мінеральний склад (у %): рогова обманка – 45–50 %; плагіоклаз – 40–45 %; рудний мінерал (магнетит) – 3 %; епідот – 1–2 %; апатит – <1 %.

За хімічним складом (табл. 3) досліджені породи зараховують до натрієвої, окрім метаперидотитів проби 1/2, яка належить до калієвої серії. Варто зазначити, що сума лугів $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в цій пробі становить лише 0,70 %. Коефіцієнт глиноземистості *al* досліджених проб не перевищує 1, що дає змогу зараховувати їх до групи помірно глиноземистих та низькоглиноземистих. На фоні значень коефіцієнта глиноземистості в межах 0,48–0,92 різко виділяється проба 1/2 його зниженим значенням, що становить 0,09. За значенням коефіцієнта *f* мафіти 24/26 і 26/10 є магнозалістими, ультрамафіти 0793/153 і 1/2 – залістимагнієвими, а еталонний метабазалт – високозалістим.

Аналіз отриманих результатів. Пробопідготовка зразків базит-ультрабазитів Середньопридніпровського мегаблока Українського щита до ICP-MS аналізу проводилася за чотирма аналітичними схемами. Найоптимальнішою, порівняно з іншими, виявилася друга схема – розклад у суміші сірчаної, фтористоводневої та азотної кислот. Перша схема для деяких зразків не забезпечила повного розкладу й потребувала повторної мікрохвильової обробки, а третя та четверта схеми є досить складними, потребують більше енергозатрат і часу порівняно з другою схемою та максимально ефективні при розкладі стійкіших силікатних порід.

У табл. 1 наведено результати визначення РЗЕ з використанням розробленої методики мікрохвильового розкладу в різних за складом стандартних зразках: базальт JB-3, граніт Г-37139, метабазит 80/12. Результати визначення РЗЕ, які ми одержали, задовільно збігаються з прийнятими атестованими значеннями. Похибка визначення рідкоземельних елементів не перевищує 15 %, а відносне стандартне відхилення в основному становить 0,08–0,1.

Результати визначення вмісту рідкісноземельних та рідкісних елементів наведено в табл. 4 та відображено на відповідних діаграмах (рис. 1 і 2).

Розподіл РЗЕ, уміст яких нормований до хондриту (McDonough & Sun, 1995), указує на незначну диференційованість порід зі значеннями $\text{La}_n/\text{Yb}_n = 2,76 - 5,54$, що підкреслюється на рис. 1 плавним нахилом ліній розподілу РЗЕ для всіх досліджених проб. Добре вираженою є перевага легких над середніми (Sm – Ho) і важкими, менш вираженою – перевага середніх над важкими РЗЕ.

Найвищий уміст РЗЕ відзначається у пробі 24/26 (меланократовий метабазалт), дещо нижчий – у пробі 26/10 (метабродолерит). Проба 0793/153 (метаконатит базальтовий) має добре виражений диференційований розподіл легких РЗЕ ($\text{La}_n/\text{Sm}_n = 5,50$) з найбільшою серед інших проб позитивною аномалією Європію $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,27$.

Для метаперидотитів (проба 1/2) визначений найнижчий уміст РЗЕ. Їх сума становить 16,98 г/т, що принаймні у два рази нижче порівняно з пробою 0793/153 і перевищує загальний уміст РЗЕ у хондриті лише в 5–6 разів. Разом з цим метаперидотити помірно диференційовані ($\text{La}_n/\text{Yb}_n = 3,07$) та вирізняються яскраво вираженою негативною аномалією Європію.

На мультиелементній діаграмі (рис. 2) спостерігаються дисперсні спектри розподілу рідкісних і рідкісноземельних елементів, уміст яких нормований на примітивну мантию (Sun & McDonough, 1989 р.).

Висновки. 1. Розроблено аналітичну схему пробопідготовки зразків гірських порід для ICP-MS аналізу з використанням мікрохвильового поля. Для базит-ультрабазитів найефективнішою є аналітична схема розкладу в суміші сірчаної, фтористоводневої та азотної кислот, яка дала можливість набагато зменшити тривалість і трудомісткість пробопідготовки.

2. Розроблено методику визначення РЗЕ в базит-ультрабазитах без попереднього концентрування в діапазоні від 0,01 до 100 ppm з відносним стандартним відхиленням 0,08–0,11.

Таблиця 4. Уміст (у ppm) рідкісних і рідкісноземельних елементів у проаналізованих пробах та еталоні

| Елемент | Проба | | | | |
|----------------------------------|--------|--------|----------|---------|-------------------|
| | 24/26 | 26/10 | 0793/153 | 1/2 | 80/12 (еталон) |
| Cr | 154,53 | 31,41 | 1244,43 | 4056,12 | 40,20 |
| Co | 59,19 | 55,93 | 68,79 | 645,77 | 50,30 |
| Ni | 110,42 | 27,73 | 366,69 | 1491,29 | 33,10 |
| Rb | 12,22 | 4,47 | 13,17 | 2,49 | 2,05 |
| Sr | 118,41 | 149,80 | 130,89 | 8,48 | 115,00 |
| Y | 29,69 | 18,35 | 9,94 | 6,17 | 54,10 |
| Zr | 56,35 | 28,17 | 27,50 | 16,17 | 183,00 |
| Nb | 7,33 | 8,09 | 0,91 | 1,16 | 9,13 |
| Ba | 53,01 | 78,64 | 28,05 | 33,27 | 67,00 |
| La | 24,10 | 7,00 | 7,26 | 2,90 | 7,96 |
| Ce | 42,08 | 16,52 | 10,81 | 5,40 | 20,20 |
| Pr | 4,93 | 2,25 | 1,10 | 0,76 | 3,07 |
| Nd | 20,84 | 9,75 | 3,83 | 3,09 | 16,10 |
| Sm | 4,14 | 2,40 | 0,85 | 0,76 | 5,26 |
| Eu | 1,41 | 1,01 | 0,41 | 0,17 | 1,67 |
| Gd | 4,39 | 2,85 | 1,12 | 0,96 | 6,97 |
| Tb | 0,68 | 0,44 | 0,20 | 0,15 | 1,22 |
| Dy | 5,07 | 3,12 | 1,59 | 1,06 | 9,11 |
| Ho | 1,14 | 0,68 | 0,38 | 0,23 | 2,07 |
| Er | 3,29 | 1,89 | 1,07 | 0,66 | 5,98 |
| Tm | 0,44 | 0,24 | 0,14 | 0,09 | 0,79 |
| Yb | 3,12 | 1,82 | 1,16 | 0,68 | 5,86 |
| Lu | 0,46 | 0,26 | 0,16 | 0,09 | 0,84 |
| Hf | 1,58 | 0,864 | 0,786 | 0,467 | 4,96 |
| Ta | 2,096 | 1,499 | 0,077 | 0,138 | 0,62 |
| Th | 0,902 | 0,704 | 0,886 | 0,703 | 2,43 |
| U | 0,304 | 0,554 | 0,417 | 0,338 | 0,72 |
| Σ REE | 116,09 | 50,21 | 30,06 | 16,98 | 87,10 |
| La _n /Yb _n | 5,54 | 2,76 | 4,51 | 3,07 | 0,97 |
| La _n /Sm _n | 3,76 | 1,88 | 5,50 | 2,47 | 0,98 |
| Gd _n /Yb _n | 1,16 | 1,30 | 0,80 | 1,17 | 0,98 |
| Eu/Eu* | 1,01 | 1,18 | 1,27 | 0,61 | 0,84 |

3. Визначено вміст і розподіл РЗЕ в докембрійських базит-ультрабазитах Середньопридніпровського мегаблока УЩ, які беруть участь у будові зеленокам'яних структур або розміщуються в

їх обрамленні серед гранітоїдів. Найвищий вміст РЗЕ 116,09 ppm отриманий у меланократових метабазальтах, найнижчий 16,98 ppm – у метаперидотитах. Розподіл РЗЕ у всіх досліджених зраз-

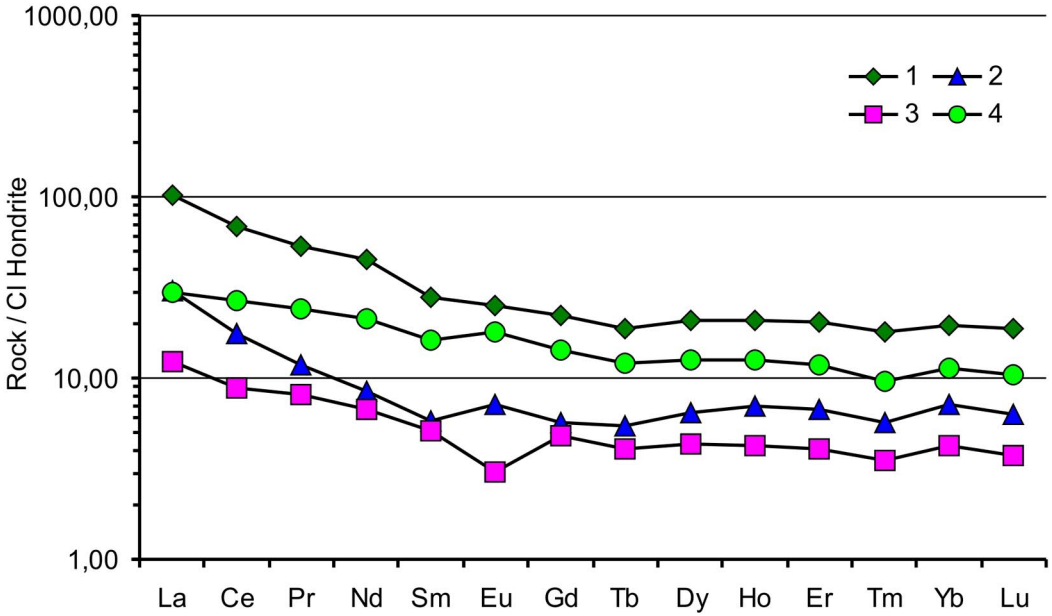


Рис. 1. Спектри розподілу РЗЕ у базит-ультрабазитах зеленокам'яного комплексу Середнього Придніпров'я:

1 – metabazalt (проба 24/26); 2 – метакотатит базальтовий (проба 0793/157); 3 – метаперидотит (проба 1/2); 4 – метагабродолерит (проба 26/10)

ках, за винятком міжлабораторного еталона metabazaltів 80/12, є диференційованим зі значеннями $La_n/Yb_n=2,76-5,54$. Найбільша серед інших позитивна

аномалія Європію (Eu/Eu^*) виявлена в базальтових метакотатитах (1,27), а негативна – характерна лише для метаперидотитів (0,61).

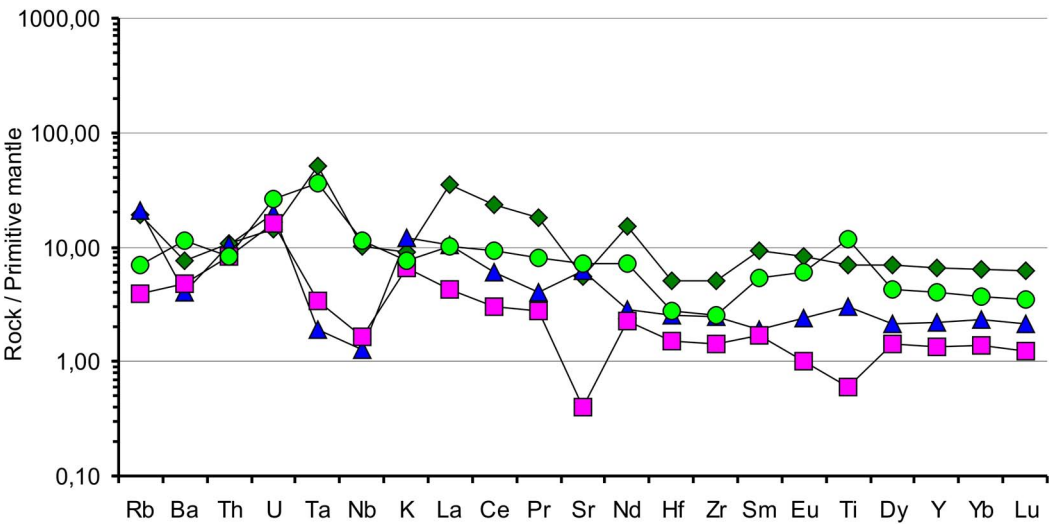


Рис. 2. Спайдер-діаграма для базит-ультрабазитів зеленокам'яного комплексу Середнього Придніпров'я. Умовні позначення див. на рис. 1.

Застосування запропонованої методики ICP-MS для визначення вмісту РЗЕ відкриває широкі можливості для проведення цілеспрямованих геохімічних досліджень у межах УЩ та інших територій поширення базит-ультрабазитів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
2. Николаева И. В., Палеский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой (ИСП-МС)//Геохимия. – 2008. – № 10. – С. 1085–1091.
3. Пономаренко О., Самчук А., Огар Т., Петриченко К., Попенко Е., Красюк О. Визначення рідкісноземельних елементів в гірських породах та мінералах методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS)//Геолог України. – 2010. – № 3. – С. 36–40.

4. Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индукционно связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.

REFERENCES

1. Bock R. A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. – М.: Chemistry, 1984. – 432 p. (In Russian).
2. Nikolaeva I. V., Paleskiy S. V., Kozmenko O. A., Anoshin G. N. Analysis of rare-earth and high-charge elements in standard geological samples by the technique of mass-spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS)//Geochemistry. – 2008. – № 10. – P. 1085–1091. (In Russian).
3. Ponomarenko O., Samchuk A., Ogar T., Petrychenko K., Popenko E., Krasuk O. Analysis of rare earth elements in rocks and minerals by the inductively coupled plasma mass spectrometry method//Geologist of Ukraine. – 2010. – № 3. – P. 36–40. (In Ukrainian).
4. Thompson M., Walsh J. N. A handbook of inductively coupled plasma spectrometry. – М.: Nedra, 1988. – 288 p. (In Russian).

Рукопис отримано 30.09.2014.

А. И. Самчук, д-р хим. наук, главный научный сотрудник,
В. В. Сукач, канд. геол. наук, старший научный сотрудник,
Т. В. Огар, канд. геол. наук, младший научный сотрудник,
К. В. Вовк, аспирант (ИГМР им. М. П. Семененка НАН Украины)

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В БАЗИТ-УЛЬТРАБАЗИТАХ

Разработаны аналитические схемы пробоподготовки образцов базит-ультрабазитов для определения содержания в них редкоземельных элементов (РЗЭ) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с использованием микроволнового поля. Наиболее эффективной оказалась аналитическая схема разложения в смеси серной, фторводородной и азотной кислот, которая позволила значительно уменьшить продолжительность и трудоемкость пробоподготовки. Разработано методика определения содержания РЗЭ в базит-ультрабазитах без предварительного концентрирования в диапазоне от 0,01 до 100 ррт с относительным стандартным отклонением 0,08–0,11.

Установлено содержание и распределение РЗЭ в докембрийских базит-ультрабазитах, которые принимают участие в строении зеленокаменных структур Среднеприднепровского мегаблока УЩ или размещаются в их обрамлении среди гранитоидов.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, базит-ультрабазиты, редкоземельные элементы.

A. Samchuk, Doctor of Chemistry, Chief Scientific Officer,
V. Sukach, Candidate of Geological Sciences, Senior Research Fellow,
T. Ogar, Candidate of Geological Sciences, Research Associate,
K. Vovk, graduate student (M. P. Semenenko IGMOF of NAS of Ukraine)

CHEMICAL-ANALYTICAL FEATURES OF MASS SPECTROMETRY TESTING REE IN BASIC-ULTRABASIC ROCKS

Analytical sample preparation were developed for basic-ultrabasic rock specimens with purpose of rear earth element (REE) analysis using the inductively coupled plasma mass spectrometry technique (ISP-MS) and microwave field. The efficiency assessment of the next sample preparation schemes were applied and performed: 1 is rock decomposition in hydrofluoric and nitric acids, 2 – in mixture of sulphuric, hydrofluoric and nitric acids, 3 is the combined rock decomposition method on the basis of dissolution in nitric and sulphuric acids and than subsequent fusion of nonsoluble remain with metaborate of lithium, 4 is an ion-exchange concentration and extraction of rare-earth elements. For basic-ultrabasic rock the analytical sample preparation (2) of rock decomposition in mixture of sulphuric, hydrofluoric and nitric acids was recognized as the most effective.

REE analysis of basic-ultrabasic rocks was developed without prior concentration. It was carried out in the range of chemical element contents from 0,01 to 100 ppm with relative standard deviation 0,08-0,11.

The developed technique was applied for REE analysis in Precambrian basic-ultrabasic rocks from the Middle-Dnipro megablock of the Ukrainian Shield. The greatest REE content is 116,09 ppm in melanocratic metabasalts, the lowest – 16,98 ppm in metaperidotites. Distribution of REE in all analysed samples, excepting the interlaboratory standard of metabasalt 80/12, is differentiated with $Lan/Ybn=2,76-5,54$. The biggest positive europium anomaly (Eu/Eu^*) among analyzed samples was recognized for basaltic metakomatiites (1,27), negative anomaly is distinctive feature of metaperidotites (0,61).

Keywords: mass spectrometry, basic-ultrabasic rocks, rare earth elements.