

ВИЗНАЧЕННЯ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ГІРСЬКИХ ПОРОДАХ ТА МІНЕРАЛАХ МЕТОДОМ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ З ІНДУКЦІЙНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ (ICP-MS)

ПОНОМАРЕНКО О.

Доктор геолого-мінералогічних наук,
член-кореспондент НАНУ,
директор ІГМР
ім. М.П. Семененка НАН України

САМЧУК А.

Доктор хімічних наук,
головний науковий співробітник
ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України

ОГАР Т.

Кандидат геологічних наук,
молодший науковий співробітник
ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України

ПЕТРИЧЕНКО К.

Аспірант
ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України

ПОПЕНКО Е.

Аспірант,
молодший науковий співробітник
ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України

КРАСЮК О.

Науковий співробітник
ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України

Вступ

Визначення рідкісноземельних елементів (РЗЕ) в гірських породах та мінералах має фундаментальне значення в геохімії та петрології для пізнання процесів породоутворення [1]. Але разом з тим визначення РЗЕ є найбільш складним аналітичним завданням, що пов'язано з подібними хімічними властивостями цих елементів, які обумовлені «ефектом лантаноїдного стиснення».

Використання в аналітиці для визначення РЗЕ таких методик, як рентгено-флюоресцентний аналіз (РФА), нейтронно-активаційний аналіз (НАА), атомно-емісійна спектроскопія (АЕС) має суттєві обмеження, обумовлені недостатньою чутливістю, неможливістю визначити всі рідкісноземельні елементи, матричним впливом в природних об'єктах [1, 3]. Однак поява ICP-MS нового покоління з високою роздільною здатністю та подвійним фокусуванням, які комбінують магнетичні та електростатичні аналізатори, дала змогу подолати обмеження цього методу для визначення рідкісноземельних елементів в природних об'єктах.

Підготовка проб до ICP-MS аналізу є найважливішою, необхідною і разом з тим найтривалішою, трудомісткою та затратною стадією аналітичного дослідження.

У сучасний період помітно зростає інтерес аналітиків до розробки нових ефективних способів підготовки проб гірських порід і мінералів з використанням мікрохвильових (МХ) систем. Така зацікавленість МХ випромінюванням для підготовки проб обумовлена прискоренням фізико-хімічних процесів під час розкладу проб у МХ печі в кислотах та досягненням повноти розкладу [3].

Метою нашого дослідження було створення аналітичних схем підготовки проб для ICP-MS аналізу гірських порід та мінералів і використання їх для дослідження вмісту та розподілу РЗЕ в бердичівських гранітах.

Об'єкти та методи дослідження

У роботі використовували концентровані кислоти HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄ (ос.ч), які додатково очищали за допомогою системи SUBBOILING. Воду з тиском 18,2 Мом/ем одержували з використанням системи DIRECT-03 фірми MILLIPORE (рис. 1а). Розчинення проб проводили у МХ печі ETHOS фірми MILISTONE (Італія) (рис. 1б, 1в). Робоча частота МХ випромінювання – 2450 МГц, максимальна потужність – 1600 Вт. Сенсор з керамічним та тефлоновим покриттям задавав значення температури і часу розкладу природних об'єктів та контролював параметри проходження реакцій в автоклавах за допомогою терміналу з кольоровим монітором VCA-640-480.

Перебіг реакцій в автоклавах проходив автоматично, відповідно до заданої програми, і відображався графічно на екрані комп'ютера. Вміст рідкісноземельних елементів визначали мас-спектрометром з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) аналізатора ELEMENT-2 (Німеччина)



Рис. 1. Прилади для визначення рідкісноземельних елементів в гірських породах та мінералах методом ICP-MS:

а – система очищення води DIRECT-03 фірми MILLIPORE;

б – ротор та автоклави MX печі ETHOS фірми MILISTONE;

в – MX піч та комп'ютер ETHOS фірми MILISTONE;

г – загальний вигляд мас-спектрометра з індукційно зв'язаною плазмою ELEMENT-2;

д – мас-спектрометр з індукційно зв'язаною плазмою ELEMENT-2

(рис. 1г, 1д). У якості внутрішнього стандарту використовували індій (^{115}In), а в якості зовнішнього – стандартні зразки складу трапа СТ-1А, габбро-ефекситового СГД-1А (Інститут геохімії ім. О.П. Виноградова СВ РАН) та базальт JB-3 (Японія).

Аналітичні схеми, результати та їх обговорення

В сучасному ICP-MS аналізі проби вводять у плазму, як правило, у вигляді розчинів, тому і зараз залишається актуальною проблема розкладу мінеральної сировини за допомогою кислот з метою одержання розчинів, необхідних для ICP-MS. Раціональний хід ICP-MS аналізу повинен передбачати відповідність розчинників і реагентів умовам як для розкладу, так і для подальшого вимірювання аналітичного сигналу. Під час розкладу гірських порід та мінералів елементи, що визначаються, необхідно перевести в такі сполуки, які досить легко транспортуються в плазму, а концентрація речовини в розчині не повинна перевищувати 10 мг/мл. Концентрація і склад розчиненої речовини впливають на процес синтезу і випарову-

вання часточок аерозолі. Підвищення концентрації, поверхневого натягу, в'язкості розчину призводять до збільшення розміру часточок в аерозолі, зниження ефективності небулайзера та виникнення ефекту матричної інтерференції [4].

Для ICP-MS аналізу раціональні схеми підготовки проб повинні забезпечувати такі умови: по-перше, повне вилучення рідкоземельних елементів, що визначаються, із досліджуваної проби; по-друге, можливість визначення багатьох компонентів з одного розчину; по-третє, низький сигнал холостої проби, що особливо важливо при визначенні нанограмового вмісту елементів; і далі – мінімізація мінеральних перешкод та ефекту матричного блокування; відокремлення деяких агресивних і токсичних компонентів, які заважають (наприклад, фтор-іонів, органічних розчинників); використання стандартних зразків мінералів і гірських порід; високу чутливість і відтворюваність визначення.

Для розкладу природних об'єктів найчастіше використовували фтористоводневу, соляну, азотну і сірчану кислоти [3, 4]. Переваги застосування кис-

лотного розкладу в порівнянні зі сплавленням при ICP-MS та атомно-абсорбційному аналізі геологічних матеріалів полягають у тому, що в розчин не вводяться іони лужних металів.

Розклад мінералів та гірських порід для ICP-MS визначення рідкоземельних елементів проводили за наступними аналітичними схемами.

1. Розклад фтористоводневою і азотною кислотами в МХ печі.

Наважку 0,1 г досліджуваного матеріалу поміщали в тефлоновий автоклав, приливали 10 мл фтористоводневої та 10 мл азотної кислот (густина 1,4 г/см³). Ротор вставляли в МХ піч, яку нагрівали за програмою при 230° С протягом 35 хв. Якщо розклад був неповним, обробку повторювали. Після охолодження автоклава для видалення фтору розчин випаровували на піщаній бані до сухих солей. Залишок солей розчиняли при нагріванні 10-відсоткової азотної кислоти. Розчин переливали в мірну колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки 5-відсотковим розчином тієї ж кислоти.

Ця аналітична схема використовувалась для розкладу фосфатів, карбонатів та нестійких силікатів.

2. Розклад гірських порід та мінералів в суміші сірчаної, фтористоводневої та азотної кислот в МХ печі.

Наважку проби 0,1 г поміщали в автоклав із фторопласту, приливали 10 мл фтористоводневої, 3 мл сірчаної та 2 мл азотної кислот. Ротор поміщали в МХ піч, яку нагрівали за програмою при 240° С протягом 30 хв. Якщо розклад був неповним, обробку повторювали. Після охолодження автоклава розчин випаровували на піщаній бані до появи густих білих парів сірчаної кислоти. Залишок солей розчиняли при нагріванні в 5-відсоткової азотної кислоти. Розчин переливали в мірну колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки 5-відсотковим розчином азотної кислоти.

3. Комбінований метод розкладу на основі розчинення в азотній та сірчаній кислотах і подальшого сплавлення нерозчинного залишку з метаборатом літію.

Наважку 0,1 г досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав, приливали 10 мл фтористоводневої, 2 мл сірчаної та 5 мл азотної кислот і проводили розклад в МХ печі за програмою при 240° С протягом 30 хв. Після охолодження автоклава розчин випаровували до сірчаного ангідриду. Після охолодження стінки чашки обливали водою і повторювали випаровування до сухого стану. Сухий залишок розчиняли в 10 мл 15-відсоткової азотної кислоти, нерозчинний осад відфільтровували через щільний фільтр, промивали 3-відсотковим розчином азотної кислоти, а потім водою. Фільтр з осадам поміщали в платиновий тигель, висушували та озольали. Залишок сплавили з 0,4 г метаборату літію при 1000° С протягом 20 хв. Сплав розчиняли в 10-відсотковому розчині азотної кислоти і приєднували одержаний розчин до основного, який переливали в мірну колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки 5-відсотковим розчином азотної кислоти.

Ця аналітична схема використовувалась для розчинення стійких оксидів, силікатних мінералів та гірських порід.

4. Іонообмінне концентрування та виділення рідкоземельних елементів.

Для відокремлення РЗЕ від інших катіонів перед їх визначенням методом ICP-MS використовували методику іонного обміну на смолі Дауекс-50. Іонообмінна колонка з кварцового скла (діаметр 10 мм), висота смоли в колонці 200 мм. Одержаний азотнокислий розчин після розкладу породи упарювали до сухого стану. При нагріванні осад розчиняли в 4 М HCl і розбавляли таким чином, щоб концентрація HCl була не вища 1,5 М. Іонообмінник переводили в H⁺-форму, промивали 4 М HCl після 1,5 М HCl. Одержаний розчин переносили в колонку і промивали 400 мл 2 М HCl. Цей розчин містить макрокомпоненти, а рідкоземельні елементи утримуються на смолі, їх вимивали 4 М HCl (500 мл). При цьому в розчин переходили всі рідкоземельні елементи, Sc та сліди Zr, Sr.

Важкі рідкоземельні елементи вимивались легко першими порціями, а La, Ce не вимивались, поки по колонці не пройшли 250–300 мм. Розчин упарювали, а осад потім розчиняли в 10 мл HNO₃ (1:1) і знову упарювали до вологих солей та розбавляли 3-відсотковою HNO₃ до об'єму 10 мл.

Одержаний розчин використовувався для визначення рідкоземельних елементів ICP-MS методом.

В табл. 1 наведено результати визначення РЗЕ з використанням розробленої методики мікрохвильового розкладу в різних за складом стандартних зразках – базальт JB-3 (Японія), трап СТ-1А, габро-есецитове СГД-1А (Росія). Одержані нами результати визначення РЗЕ задовільно співпадають із прийнятими атестованими значеннями. Похибка визначення рідкоземельних елементів не перевищує 15%, а в основному відносне стандартне відхилення – 0,08–0,1.

Визначення РЗЕ в силікатних породах і мінералах має фундаментальне значення для сучасних петрологічних та геохімічних досліджень генезису вивержених, метаморфічних та осадових порід.

Особливий інтерес для аналізу окислювально-відновних умов становлять дані, отримані на основі варіацій відношень Ce⁴⁺/Ce³⁺ і Eu/Eu³⁺. Відомо, що в ряду РЗЕ іонні радіуси поступово зменшуються від лантану (La 0,203 нм) до самого важкого із РЗЕ (Lu 0,086 нм). Це призводить до того, що деякі мінерали захоплюють переважно важкі РЗЕ в порівнянні з легкими, а інші – навпаки. Найчастіше РЗЕ знаходяться в тривалентному стані, однак європей може бути як дво-, так і тривалентним. Тому, якщо європей знаходиться у формі Eu²⁺, він може заміщати кальцій (найчастіше у польовому шпаті – плагіоклазі), що обумовлює аномальний вміст європейу по відношенню до інших рідких земель.

Для в'яснення природи генезису бердичівських гранітів було вивчено вміст та розподіл РЗЕ за допо-

могою ICP-MS (рис. 2). Сума РЗЕ в бердичівських гранітах становить 210 мг/кг, в гранат-біотитових гнейсах – 236 мг/кг, у лейкократових бердичівських гранітах – 83 мг/кг. Значний вміст РЗЕ в гнейсах характерний і для інших асоціацій порід в західній частині Українського щита [2]. Для бердичівських гранітів характерна позитивна європейська аномалія $Eu/Eu^* = 0,48-0,55$, максимальні значення Eu/Eu^* (8,4) встановлені в плагіоклазах із бердичівських гранітів, а мінімальні (5,4) – в плагіоклазах із гіперстенових кристалосланців. Ступінь фракціонування РЗЕ, виражена відношенням $(La/Yb)_N$, змінюється в діапазоні 22–28.

Таким чином, за розподілом РЗЕ бердичівські граніти близькі до гранат-біотитових гнейсів. Очевидно, бердичівські граніти утворилися в результаті процесів гранітизації гранат-біотитових гнейсів [2].

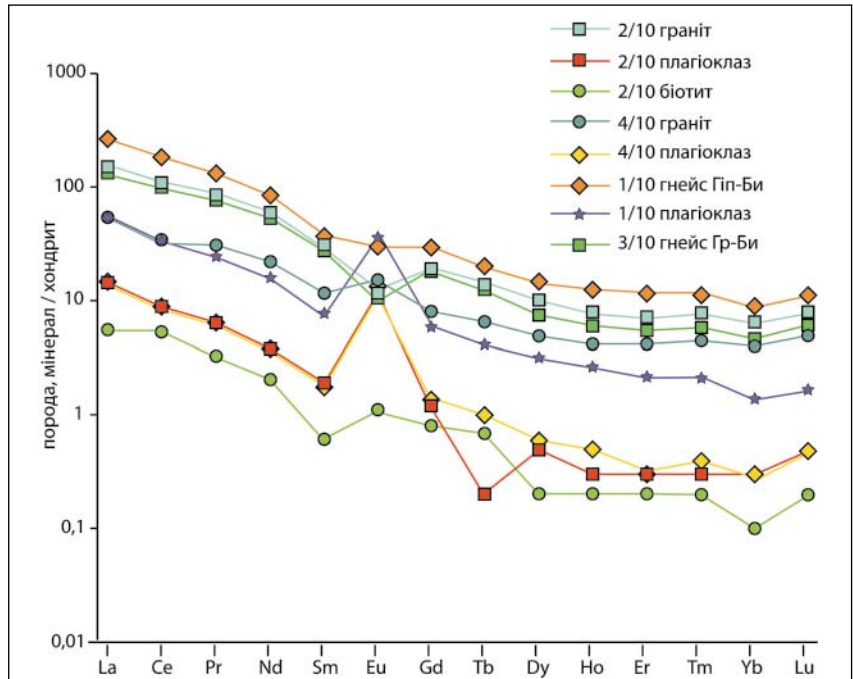


Рис. 2. Діаграма розподілу РЗЕ в бердичівських гранітах

Висновки

Розроблено аналітичні схеми розкладу гірських порід та мінералів з використанням мікрохвильового поля, що дозволило ефективно переводити їх у розчин і значно зменшити тривалість та трудомісткість підготовки проб.

Розроблено методику ICP-MS визначення РЗЕ у гірських породах без попереднього концентрування в діапазоні від 0,01 до 100 ppm з відносним стандартним відхиленням 0,08–0,116.

Визначено вміст та розподіл РЗЕ в бердичівських гранітах.

Таблиця 1. Результати ICP-MS визначення РЗЕ в стандартних зразках

Елемент	JB-3		CT-1A		СГД-1A	
	Атестовано $s \pm \Delta$, ppm [1]	Знайдено $s \pm \Delta$, ppm	Атестовано $s \pm \Delta$, ppm [1]	Знайдено $s \pm \Delta$, ppm	Атестовано $s \pm \Delta$, ppm [1]	Знайдено $s \pm \Delta$, ppm
La	8,8±0,8	8,5±0,6	14±2	15±1,6	80±2	79±2
Ce	22±2	24±3	26±7	28±3		
Pr	3,4±0,4	3,0±0,5	2,7±0,6	3±0,4	15±5	
Nd	16±2	17±1	15±5	16±2	70±10	69,5±5
Sm	4,3±0,2	5,1±0,8	5±2	6±0,8	17±0,05	16,8±0,2
Eu	1,3±0,1	1,1±0,2	2,3±0,6	2,4±0,4	5±0,1	4,0±0,3
Cd	4,7±0,6	4,1±0,7	5,0*	4,0±0,5	10±3	9,9±0,9
Tb	0,73±0,09	0,8±12	1,0*	1,4±0,2		
Dy	4,5±0,4	4,7±0,03	1,3*	1,1±0,1		
Ho	0,80±0,2	0,95±0,15	1,3*	0,8±0,15	1,2±0,1	1,1±0,1
Er	2,5±0,4	2,8±0,6	4*	3,2±0,6		
Tm	0,42±0,05	0,40±0,04	0,7*	0,06±0,1		
Yb	2,6±0,5	2,4±0,2	3,8±0,8	3,2±0,6		
Lu	0,39±0,06	0,35±0,04	0,5±0,1	0,4±0,06		

1. *Определение* редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой (ИСП-МС) / И.В. Николаева, С.В. Палеский, О.А. Козьменко, Г.Н. Аношин // Геохимия. – 2008. – № 10. – С. 1085–1091.

2. *Петриченко Е.В., Пономаренко А.Н., Самчук А.И.* О генезисе бердичевских гранитов // Геохимия и рудообразование. – 2011. – Вып. 3. – С. 38–46.

3. *Самчук А.І., Пономаренко О.М., Антоненко О.Г.* Аналітичні схеми мікрохвильового розкладу гірських порід і мінералів та визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою // Український хімічний журнал. – 2010. – 76, № 10. – С. 115–121.

4. *Томпсон М.* Руководство по спектрометрическому анализу с индукционно связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 289 с.

Разработаны аналитические схемы разложения горных пород и минералов с использованием микроволнового поля, что позволило эффективно переводить их в раствор и значительно уменьшить длительность и трудоемкость подготовки проб.

Разработана методика ICP-MS определения РЗЭ в горных породах без предварительного концентрирования в диапазоне от 0,01 до 100 ppm с относительным стандартным отклонением 0,08–0,116.

Определено содержание и распределение РЗЭ в бердичевских гранитах.

The analytical scheme of decomposition of rocks and minerals using a microwave field, thereby effectively convert them into solution and significantly decrease the duration and complexity of sample preparation.

The technique of ICP-MS determination of REE in rocks without prior concentration range from 0,01 to 100 ppm with a relative standard deviation 0,08–0,116.

Determined the content and distribution of REE in Berdychiv granite.

Ключові слова: ICP-MS, рідкісноземельні елементи.

Ключевые слова: ICP-MS, редкоземельные элементы.

Keywords: ICP-MS, Rare earth element.