

МЕТОД LA-ICP-MS В МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Н. Н. Адамович¹, С. В. Палесский², С. Л. Вотяков¹

¹ – *Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Adamovich@igg.uran.ru*

² – *Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск*

Фундаментальные и прикладные исследования в области наук о Земле основаны на экспериментальных данных по геохимии редких и рассеянных элементов, их изотопному составу. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) является современным высокочувствительным методом анализа, позволяющим проводить одновременное определение большого числа элементов с низкими и ультранизкими пределами обнаружения. Появление лазеров высокой мощности решило проблему прямого микроэлементного анализа твердофазных природных объектов (минералов, стекол и др.) с локальностью определения до 10–20 мкм в методе масс-спектрометрии с лазерной абляцией проб (LA-ICP-MS). При этом и до настоящего времени практически нерешенной остается проблема подбора стандартных образцов (СО) «микророгомогенного» состава с различным матричным и микроэлементным составом, близким к таковому у природных объектов.

Цель работы – отработка твердофазных СО для LA-ICP-MS анализа ряда силикатных, фосфатных и сульфидных минералов; анализ перспектив LA-ICP-MS определения микроэлементов в минералах с градуировкой по стандартным водным растворам.

Объекты и методы исследования. Изучен ряд силикатных (циркон, кварц и др.), фосфатных (монацит, апатит и др.) и сульфидных (галенит, пирит, молибденит, антимонит, сфалерит, халькопирит и др.) минералов, кварцевых стекол и биоминеральных образований (современных и ископаемых костных и зубных тканей). Экспериментальные исследования **процессов лазерного испарения минералов** выполнены на масс-спектрометре ELAN 9000 с приставкой LSX-500 (Институт геологии и геохимии УрО РАН): лазер YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе 0.25–0.9 мДж, частота повторения импульсов 1–20 Гц, количество импульсов 50–200, диаметр пятна абляции 50 мкм, длительность импульса < 10 нс, а также на масс-спектрометре Element II с приставкой UP-213 (Институт геологии и минералогии СО РАН): лазер YAG:Nd, длина волны излучения 213 нм, энергия в импульсе 0.03–0.3 мДж, частота повторения импульсов 1–20 Гц, количество импульсов 50–200, диаметр пятна абляции 40 мкм, длительность импульса < 10 нс.

Отработка стандартных образцов микророгомогенного состава. С целью уточнения требований по гомогенности СО в LA-ICP-MS методике выполнены исследования таблетированного гомогенного карбонатного стандарта MACS-3 (Microanalytical Carbonate Standard) Международной ассоциации геоаналитиков (IAG). Для калибровки масс-спектрометра и выполнения анализа проводилась лазерная абляция двух зон на пробе (рис. 1); полученные таким образом результаты сопоставлены с аттестованными величинами содержаний элементов (Ag, As, Au, Br, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pb, Pr, Pt, Ru, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr); систематические отклонения практически отсутствуют; разброс данных не превышает границ погрешности метода. Рассмотрена возможность использования для градуирования твердых силикатных СО, таких как Basalt_Glass TB-1G и NIST 612 [Gao, 2002; Hinton, 1999]. По результатам исследований выполнен LA-ICP-MS анализ состава и распределения РЗЭ в ряде образцов силикатных (диопсиде, энстатите) и фосфатных (монацит, апатит) минералов; в первом случае градуировка проводилась по широко распространенному силикатному

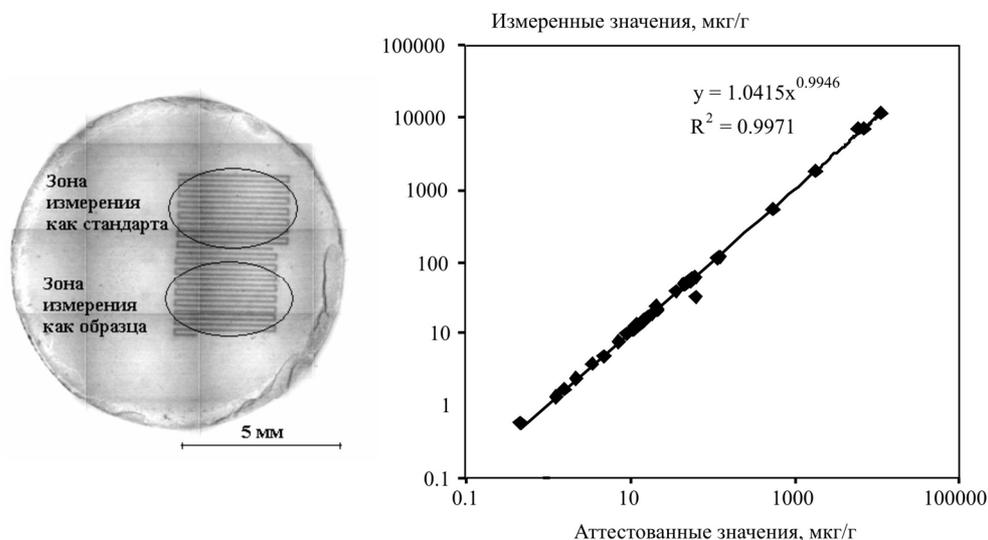


Рис. 1. Фото таблетки образца MACS-3 со схемой сканирования пучка лазера в двух его зонах и результаты LA-ICP-MS анализа в сопоставлении с аттестованными значениями концентраций.

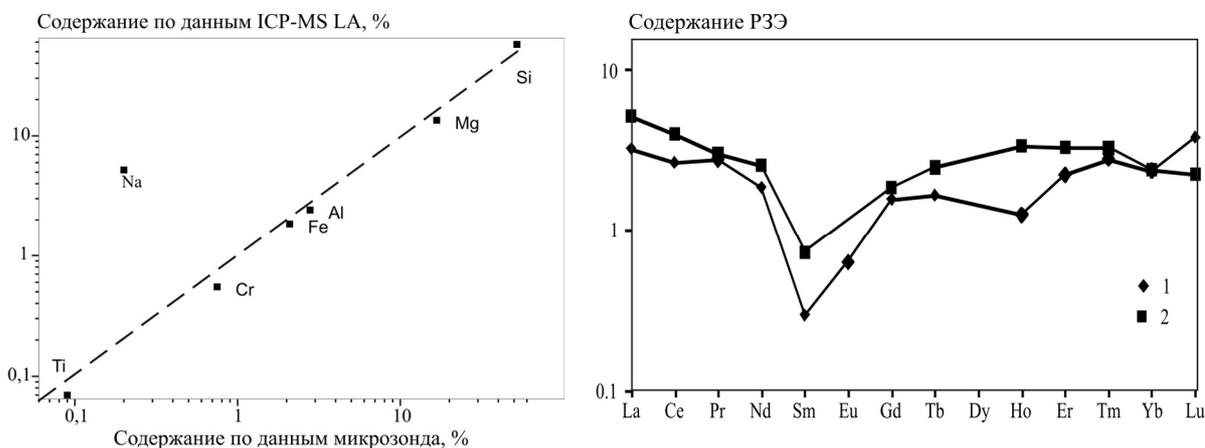


Рис. 2. Химический состав микрозерна диопсида из уральских ультрабазитов по данным электронно-зондового микроанализатора SX100 и LA-ICP-MS методики и содержание РЗЭ, нормированное по хондриту, в двух участках микрозерна диопсида по данным LA-ICP-MS методики.

стандартному образцу NIST 612. Первоначально с использованием электронно-зондового микроанализатора SX 100 (с локальностью до 5–10 мкм) проведен количественный анализ содержания основных химических компонентов и элементное микрокартирование микрокристаллов изученных минералов. На рис. 2 представлен усредненный химический состав (мас. %) микрозерен диопсида из уральских ультрабазитов по данным электронно-зондового микроанализатора SX100 и метода LA-ICP-MS. Результаты удовлетворительно согласуются для подавляющего большинства элементов кроме натрия. На рис. 2 представлены также данные по вариациям содержания РЗЭ, нормированные по хондриту, в двух участках зерна диопсида из уральских ультрабазитов, полученные с помощью метода LA-ICP-MS.

В рамках разработки методических аспектов выполнены сопоставительные анализы широкого круга геологических образцов на двух масс-спектрометрах ELAN 9000 и Element II. Полученные данные достаточно хорошо согласуются между собой (рис. 3). Возникающие отклонения в результатах можно объяснить неоднородностью образцов, разной чувствительностью масс-спектрометров, а также некоторыми различиями в параметрах лазерного излучения, которое влияет на количество испаренного «аналита».

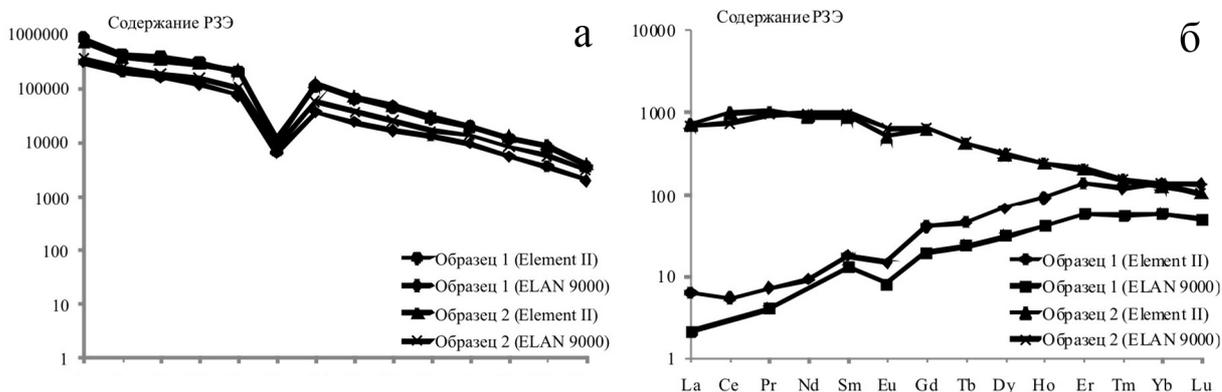


Рис. 3. Содержание РЗЭ, нормированное по хондриту, для образцов монацита (а) и апатита (б) по данным метода LA-ICP-MS на масс-спектрометрах ELAN 9000 и Element II.

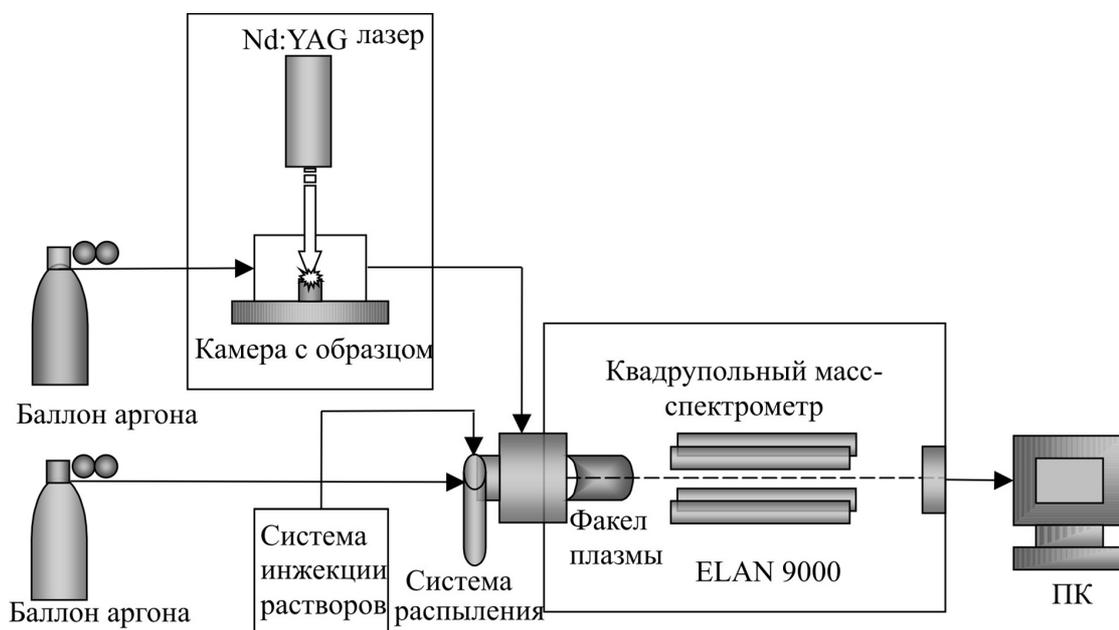


Рис. 4. Схема совмещения двух потоков аргона на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 – от лазерной приставки LSX-500 и от распылителя градуировочного водного раствора.

К методике определения микроэлементов в минералах с градуировкой по стандартным растворам. Обоснован вывод, что большинство природных минералов негетерогенно не только по составу микропримесей, но и по содержанию основных элементов матрицы, т.е. они не могут рассматриваться в качестве потенциальных претендентов на стандарты. Одним из путей решения проблемы СО в методе LA-ICP-MS является разработка схемы определения микроэлементов в природных пробах с градуировкой по водным стандартам. Нами начаты работы в этом направлении: предложена конструкция приставки для совмещения двух потоков аргона на горелку масс-спектрометра ELAN 9000 от лазерной приставки LSX-500 и от распылителя градуировочного водного раствора (рис. 4); проведены ее испытания и выбор оптимальных условий испарения пробы с целью повышения локальности анализа и снижения пределов обнаружения микроэлементов; выполнена серия контрольных экспериментов, по результатам которых нами разрабатывается ряд практических рекомендаций.

Отработан ряд СО микрогетерогенного состава для методики ИСП-МС-ЛА локального определения микроэлементов в минералах. Предложена схема и испытана приставка для

совмещения двух потоков аргона на горелке масс-спектрометре ELAN 9000 – от лазерной приставки LSX-500 и от распылителя градуировочного водного раствора. Проведен выбор оптимальных условий испарения пробы с целью повышения локальности анализа и снижения пределов обнаружения микроэлементов; выполнена серия контрольных экспериментов; начаты исследования для обоснования методики ИСП-МС-ЛА анализа минералов с градуировкой по водным стандартам.

Работа выполнена в рамках программ РАН № 23 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов», № 20 фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов», а также в рамках интеграционной программы УрО РАН «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах», при поддержке грантов РФФИ № 09-05-00513 и 10-05-00326.

Литература

Gao S., Liu X., Yuan H., Hattendorf B., Gunther D., Chen L., Hu S. Determination of Forty Two Major and Trace Elements in USGS and NIST SRM Glasses by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry // GEOSTANDARDS NEWSLETTER. The Journal of Geostandards and Geoanalysis. Vol. 26. N 2. 2002. P. 181–196.

Hinton R. W. NIST SRM 610, 611 and SRM 612, 613 Multi-Element Glasses: Constraints from Element Abundance Ratios Measured by Microprobe Techniques // GEOSTANDARDS NEWSLETTER. The Journal of Geostandards and Geoanalysis. Vol. 23. N. 2. 1999. P. 197–207.