

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В ТРУБКАХ КАРИУСА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И РЕНИЯ

**О.А. Козьменко, С.В. Палесский, И.В. Николаева, В.Г. Томас, Г. Н. Аношин**

Учреждение Российской академии наук  
Институт геологии и минералогии СО РАН  
630090 Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3  
[olg@igm.nsc.ru](mailto:olg@igm.nsc.ru)

Поступила в редакцию 8 августа 2011 г.

Предложена усовершенствованная методика разложения геологических образцов в трубках Кариуса с использованием стального автоклава, заполненного раствором щавелевой кислоты. Ступенчатое разложение щавелевой кислоты препятствует разрушению трубок Кариуса. Определение элементов платиновой группы и рения выполнялось изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием. Os определялся отдельно из спиртового раствора, используемого в качестве ловушки, после дистилляции непосредственно из трубки Кариуса. Приводятся сравнительные данные по концентрациям элементов платиновой группы и рения в контрольном опыте и вклада от истирания образцов. Правильность методики подтверждена на основе анализа стандартных образцов ультраосновных пород. Относительное стандартное отклонение результатов анализа составляет от 5 до 20 %.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с изотопным разбавлением, элементы платиновой группы и Re, трубки Кариуса, автоклав высокого давления, ультраосновные породы.

**Козьменко Ольга Алексеевна** - научный сотрудник лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН.

**Область научных интересов:** аналитическая геохимия, определение низких концентраций элементов, атомный спектральный анализ, масс-спектральный анализ.

Автор более 50 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах

**Палесский Станислав Владиславович** - старший научный сотрудник лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** аналитическая геохимия, определение низких концентраций элементов, масс-спектральный анализ.

Автор более 40 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах.

**Николаева Ирина Викторовна** - старший научный сотрудник лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ им. В.С. Соболева, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, определение низких концентраций элементов, атомный спектральный анализ, масс-спектральный анализ.

Автор более 30 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах

**Томас Виктор Габриэлевич** - старший научный сотрудник лаборатории экспериментальной петрологии и геодинамики ИГМ им. В.С. Соболева, кандидат геолого-минералогических наук.

**Область научных интересов:** экспериментальная минералогия, рост кристаллов.

Автор более 80 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах

**Аношин Геннадий Никитович** - главный научный сотрудник ИГМ им. В.С. Соболева, доктор геолого-минералогических наук, действительный член РАЕН, профессор.

**Область научных интересов** - аналитическая геохимия благородных и редких металлов.

Автор свыше 250 публикаций в отечественных и зарубежных журналах.

## ВВЕДЕНИЕ

Ранее авторами была разработана и опубликована методика определения нанокочественств элементов платиновой группы – Ru, Pd, Os, Ir, Pt (ЭПГ) и Re в геологических образцах изотопным разбавлением (ИР) с масс-спектрометрическим окончанием на приборе высокого разрешения ELEMENT Finnigan Mat [1]. На стадии химической подготовки использовали обработку твердого образца с добавленными трассерами смесью концентрированных кислот  $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:3$  в микроволновой системе MARS-5, определяемые элементы отделяли от матрицы катионообменной хроматографией на катионите AG 50Wx8. Проверка правильности разработанной методики на основе анализа стандартных образцов лерцолита (GP-13) и серпентинита (UB-N) свидетельствует о систематическом занижении результатов при определении Ir, при этом результаты определения остальных элементов хорошо согласуются с данными, полученными авторами при разных условиях химической подготовки проб [2-3]. Относительная погрешность результатов анализа 5-20 %, установленная для Ru, Pd, Re и Pt, существенно увеличивается для Os. Отмеченные проблемы определения Ir и Os, по-видимому, связаны с тем, что в процессе разложения образцов не достигается изотопное равновесие.

Наиболее распространенные способы химической подготовки при анализе геологических объектов на ЭПГ – это пробирная плавка (чаще всего концентрирование ЭПГ в сульфиде никеля), с последующим осаждением ЭПГ на оксиде теллура [4-7], кислотное разложение в системе пробоподготовки HPA-S (муфельная печь высокого давления) и трубках Кариуса (ТК) [8-15] и кислотное разложение при нормальном давлении в сочетании с доплавлением нерастворившегося осадка с пероксидом натрия, имеющее несколько ограниченное применение [16-18]. Достоинства и недостатки различных способов химической подготовки проб приводятся в работах [19-21]. Следует отметить, что кислотное разложение в системе HPA-S и ТК обеспечивает наиболее низкие значения контрольного опыта за счет имеющихся технических возможностей очистки кислот.

Используемый нами ранее способ микроволнового кислотного разложения применяется довольно редко [22], в связи с тем, что геологические объекты могут содержать минералы - концентраты ЭПГ, например, хромшпинелиды, для разложения которых нужны более «жесткие» параметры, чем это возможно в применяемой микроволновой системе MARS-5.

При использовании ИР перечисленные выше авторы стремятся максимально увеличивать параметры разложения для достижения

изотопного равновесия в системе «трассер – образец», что является необходимым условием применения этого метода анализа. В работе [23] показано, что гомогенизация Os в смеси «трассер – образец» при анализе природных вод происходит только в высшей степени окисления осмия при температурах не ниже 300 °С и давлениях порядка 100 атм.

Однако разложение при таких температурах и давлениях в ТК может осложняться взрывом стеклянных трубок за счет разницы давлений в автоклаве и самой трубке. Для ликвидации этого явления предлагается использовать особые конструкции автоклавов [15, 24].

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является усовершенствование методики химической подготовки геологических образцов в ТК для получения корректных данных о содержании всех ЭПГ и рения на нанограммовом уровне.

## Экспериментальная часть

### Объекты анализа

Разработка методики и подтверждение ее правильности выполнено на стандартных геологических образцах перидотитов: шпинелевого лерцолита GP-13 и серпентинизированного лерцолита UB-N [2-3]. Для отработки процедуры вскрытия пробы использовали лабораторный стандарт ультраосновной породы СК-1.

### Посуда и реактивы

Для выполнения всех исследований использовали только специально очищенные реактивы: деионизованную воду MilliQ (сопротивление более 18,2 МΩ/см), соляную и азотную кислоту марки «ос.ч», дважды перегнанную ниже температуры точки кипения (метод sub-boiling).

Трубки Кариуса, которые представляют собой ампулы из обычного боросиликатного стекла марки Пирекс с внутренним диаметром 20 мм, внешним 22 мм и длиной 8-10 см, очищали при нагревании в смеси соляной и азотной кислот в течении 4-6 часов, промывали водой и высушивали при температуре 550 °С в течении 5 часов. Дно ТК закругленное, на высоте 8-10 см сделана перетяжка диаметром 0.5-0.8 см для удобства последующей герметизации ТК, внутренний объем составляет 16-17 мл.

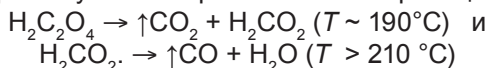
### Кислотное разложение в ТК

В настоящей работе размер навески составлял 0.4-0.8 г. Такая навеска по данным [10] все еще позволяет контролировать неоднородность геологического материала, при этом остается возможность прямого хроматографического отделения ЭПГ.

Навески образцов вместе с рассчитанным количеством трассеров – растворов, содержащих обогащенные изотопы Ru<sup>99</sup>, Pd<sup>106</sup>, Re<sup>185</sup>, Os<sup>190</sup>, Ir<sup>191</sup> и Pt<sup>194</sup>, помещали в ТК, затем добавляли смесь концентрированных кислот (3 мл HCl + 4 мл HNO<sub>3</sub>). ТК охлаждали жидким азотом до полного замерзания раствора и затем запаивали на огне обычной горелки. Запаянные и проверенные на герметичность трубки помещали в стальной автоклав.

В процессе экспериментов было установлена оптимальная процедура нагревания ТК в автоклаве объемом 250 мл и диаметром 31 мм, изготовленном из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т и снабженном модифицированным (коническим) затвором Бриджмена [25]. Две ТК, расположенные одна над другой, помещали в тонкостенный медный контейнер, который в свою очередь погружали в автоклав (рис. 1). Использование медного контейнера обусловлено, с одной стороны, соображениями удобства разгрузки автоклава после прогрева ТК. С другой стороны, контейнер предохраняет автоклав от взаимодействия с кислотной смесью при возможном разрыве трубки. Над ТК располагается медный грузик, препятствующий их всплыванию в растворе, который создает внешнее противодействие, компенсирующее давление внутри ТК. Во избежание случайного разрушения во время загрузки/выгрузки стеклянные трубки отделяли друг от друга, от стенок и дна медного контейнера, и от грузика пружиной из медной проволоки. Свободный объем автоклава, равный объему пустого автоклава за вычетом объемов ампул, грузика, пружины и медного контейнера, составляет 150 мл и используется для расчета количества раствора, необходимого для создания внешнего противодействия.

Экспериментально при отработке методики было показано, что максимальное число разрывов ТК происходит при температуре порядка 220 °С, когда компенсационное давление, задаваемое водой в автоклаве, ниже, чем быстро увеличивающееся внутреннее давление в ТК за счет кипения смеси кислот (из 10 ТК разрушились 4). Для решения этой проблемы мы предлагаем использовать щавелевую кислоту (4.2 г H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O на 100 г дистиллированной воды), которая ступенчато разлагается по реакциям



с выделением газообразных оксидов углерода. Давление CO и CO<sub>2</sub>, добавленное к давлению паров воды на линии насыщения при температуре прогрева, и создает необходимое противодействие, которое обеспечивает сохранность ТК.

Вся процедура разложения заключается в следующем. Снаряженный и герметизиро-

ванный автоклав помещали в шахтную печь и в течение 2 часов нагревали до 210–220 °С, а в течение следующих 2.5 часов медленно нагревали до 225 °С. За это время вся щавелевая кислота практически полностью разлагается на H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub>. Затем за 3 часа автоклав нагревали до температуры режима (300 ± 2 °С), при которой экспонировали в течение 16 часов. Специальные эксперименты показали, что прогрев ампул можно проводить и при более высоких температурах (до 400 °С). По окончании экспозиции автоклав в течение 2 часов охлаждали потоком воздуха от вентилятора до комнатной температуры и разгружали. Контроль температуры в автоклаве осуществляли двумя хромель-алюмелевыми термопарами (рис. 1).

Градиентное повышение температуры нагрева автоклава и дополнительная компенсация давления добавлением щавелевой кислоты, разлагающейся при температуре опыта ступенчато и создающей необходимое противодействие, позволило добиться 100 % результата по сохранности ТК. В настоящее время проанализировано 85 образцов с определением ЭПГ и рения в соответствии с разработанной методикой с 100 % сохранностью всех ТК. В

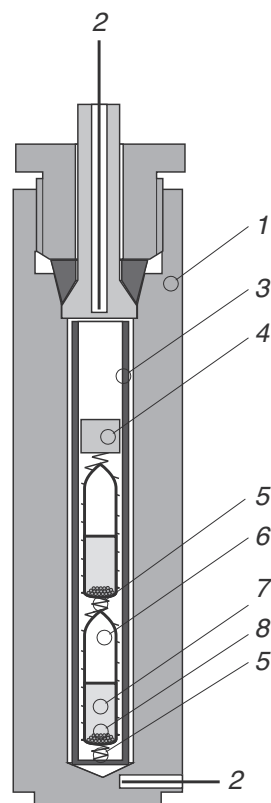


Рис. 1. Схема загрузки автоклава для высокотемпературного прогрева проб в смеси HCl с HNO<sub>3</sub>: 1 – корпус автоклава; 2 – термопары; 3 – медный контейнер; 4 – медный грузик; 5 – пружина из медной проволоки; 6 – герметично заваренная ампула из пирекса; 7 – смесь HCl + HNO<sub>3</sub>; 8 – проба

процессе отработки методики, как уже сказано выше, когда автоклавы заполнялись водой, из 10 ТК взорвались 4, причем параметры стекла и способ изготовления были одинаковы для всех опытов.

После проведения разложения ТК охлаждали жидким азотом и вскрывали.

### Отделение ЭПГ и Re

Во избежание потерь Os в виде летучего тетраоксида осмия необходимо отделить его сразу после разложения пробы. Для этого вскрытую ТК закрывали пробкой из тефлона с двумя отверстиями, в которые вставлены тефлоновые трубки диаметром 3 мм и длиной 20 см. Один конец трубки подсоединяли к воздушному насосу для барботирования воздуха через раствор для лучшей отгонки осмия, конец второй трубки опускали в приемник – пробирку из полипропилена с 3 мл 3 % раствора спирта с водой. Приемник охлаждали смесью льда и воды. Как показали эксперименты, отгонка летучего тетраоксида осмия при 90 °С непосредственно из ТК без дополнительных окислителей в течение 30-40 мин. обеспечивает выход Os больше 50 %. Полученный водно-спиртовой раствор использовали для определения Os изотопным разбавлением в тот же день, без дополнительных операций.

После отделения осмия содержащее ТК подвергали выпариванию, переводению в солянокислую форму и хроматографированию на катионите, как подробно описано в [1]. Полученный раствор по уровню кислотности и общему содержанию солей соответствует требованиям анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) растворов (менее 5 % кислоты и менее 0,1 % солей) и пригоден для измерений без разбавления.

### ИСП-МС измерения

Все ИСП измерения выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT фирмы Finnigan Mat (Германия) в Институте геологии и минералогии СО РАН [1]. Определение концентрации моноизотопного родия, для которого неприменим метод ИР, выполнено с использованием  $^{195}\text{Pt}$  в качестве внутреннего стандарта. Для снижения влияния на измерения «эффекта памяти», который особенно су-

щественно проявляется при определении Os, применяли промывку системы 5 % HCl. Как отмечено в [24], в растворе HCl такой концентрации осмий находится не в высшей степени окисления и, соответственно, его летучесть уменьшается.

### Пределы обнаружения элементов

Метод ИСП-МС обеспечивает низкие пределы обнаружения определяемых элементов в растворе, но загрязнения, вносимые в процессе истирания геологических проб и химической подготовки, а также фоновый уровень, вызванный эффектом «памяти», имеют существенное влияние. В табл. 1 приведены содержания ЭПГ и рения, полученные в контрольном опыте, выполнение которого включало все стадии химической подготовки в отсутствие образца, а также оценен уровень загрязнения проб при истирании. Отметим, что уровень внесенных загрязнений на стадии химической подготовки значительно ниже, чем при истирании образцов.

Стерильное измельчение твердых материалов, необходимое для гомогенизации образца и его более эффективного разложения, является одной из наиболее сложных проблем. В ряде случаев допустимо применение агатовых истирателей, однако, лучше пользоваться истирателями из монокристаллического корунда, карбида или нитрида бора. Для некоторых материалов эффективные способы измельчения, обеспечивающие стерильность, еще не найдены. Данные, приведенные в табл. 1, относятся к измельчению проб в виброистирателе из материала «сталь-3», производства «Механобр», который обычно применяется для геологических образцов. Кварц истирался в стандартных условиях, в серии проб для обычных массовых анализов. Сравнение результатов анализа кварца, растертого с помощью указанного виброистирателя, показывает, что уровень внесенных загрязнений невелик по сравнению с мантийными образцами GP-13, UB-N, за исключением Re, и сравним с содержанием ЭПГ в верхней коре (рис. 2). Хотя данные по загрязнению в истирателе являются результатом единичного эксперимента, мы приводим их с целью привлечения внимания исследователей к этой проблеме. Потому что, возможно, загрязнение, внесенное в процессе подготовки образцов, включающем истирание, будет определять

Таблица 1

Данные контрольного опыта в отсутствии образца (1), в присутствии порошка оптически чистого кварца (2), кварца после истирания (3), мг/т

Контрольный опыт	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Re
(1)	0.018	0.0005	0.003	0.002	0.018	0.012	0.0008
(2)	0.015	0.0025	0.003	0.004	0.02	0.008	0.006
(3)	0.09	0.03	0.08	0.28	0.55	0.20	0.14



пределы обнаружения ЭПГ и рения в реальных образцах. Оценку внесенных при истирании загрязнений необходимо проводить время от времени даже для особо чистых относительно ЭПГ истирателей, с целью контроля загрязнения от предыдущих проб.

**Влияние условий разложения на определение ЭПГ и рения**

Влияние условий разложения на достижение изотопного равновесия оценивали по результатам анализа внутрилабораторного стандарта СК-1, приготовленного из измельченной ультраосновной породы.

На рис. 3 приводятся результаты определения ЭПГ и рения после разложения образца СК-1 при 200-320 °С. Как видно из представленных данных, результаты, полученные при разных температурах, существенно отличаются для Os и Ir и хорошо согласуются для остальных элементов.

Совокупность полученных и литературных данных позволила выбрать оптимальную температуру для разложения в ТК – 300 °С. Дальнейшее увеличение температуры разложения, судя по нашим данным (рис. 3) и данным работы [15], в которой сравнивали результаты, полученные после разложения при температурах 300-345 °С для образца UB-N, не приводит к изменениям в полученных значениях ЭПГ.

**Результаты определения ЭПГ и рения в стандартных образцах GP-13 и UB-N**

В табл. 2 и 3 приведены результаты определения ЭПГ и рения, полученные на основе оптимизированной методики подготовки проб в ТК (T = 300 °С) в настоящей работе для GP-13 и UB-N, вместе с опубликованными данными разных авторов [2, 3, 10, 14, 15, 28]. Средние значения содержаний ЭПГ в пределах погрешности анализа хорошо согласуются с приведенными в таблице литературными данными, также полученными изотопным разбавлением с масс-

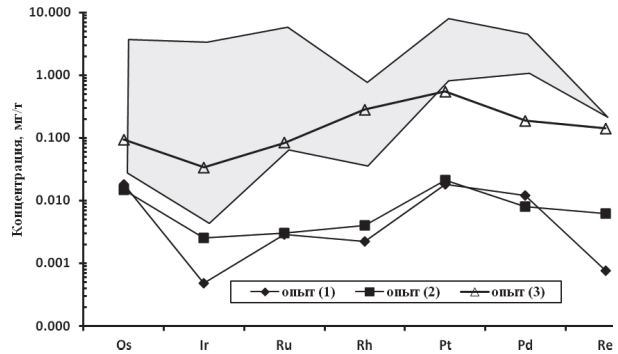


Рис. 2. Результаты контрольных опытов методики определения, включая загрязнения от истирателя, мг/т: 1 - в отсутствии образца, 2 - в присутствии порошка оптически чистого кварца, 3 - кварца после истирания. Выделенное поле представляет собой диапазон концентраций от мантийных (верхняя линия, ЭПГ в примитивной мантии [27]) до коровых пород (нижняя линия, ЭПГ в континентальной коре [26])

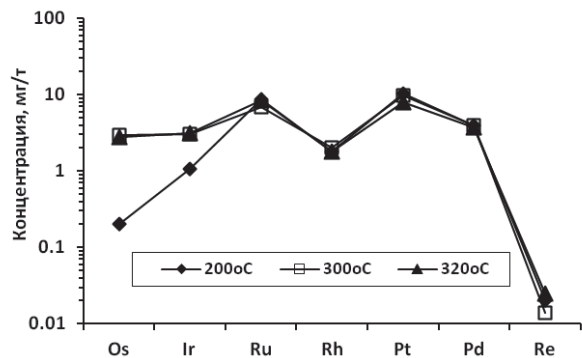


Рис. 3. Результаты определения ЭПГ и рения в образце СК-1, полученных при температурах 200-320 °С

спектрометрическим окончанием, но с использованием разных способов перевода анализируемых образцов в раствор. Относительное стандартное отклонение определения, полученное в настоящей работе, также сравнимо с литературными данными.

**Таблица 2**

Концентрации ЭПГ, рения в стандартном образце UB-N (мг/т) и относительные стандартные отклонения (ОСКО) их определения (%)

Исходные данные	Параметр	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Re	Температура, °С
Этой работы, n = 3	C <sub>1</sub>	3.62	3.89	7.10	1.50	7.30	6.10	0.19	300
	C <sub>2</sub>	3.69	3.79	6.77	1.90	7.90	5.93	0.20	
	C <sub>3</sub>	3.35	3.13	6.36	1.87	6.93	5.82	0.21	
	C <sub>ср</sub>	3.56	3.61	6.74	1.76	7.37	5.95	0.20	
	ОСКО	5.0	11.4	5.5	12.7	6.7	2.4	5.3	
[15], n = 4	C <sub>ср</sub>	3.51	3.26	6.51	Нет данных	7.0	5.85	0.205	320-345
	ОСКО	3.5	3.9	5.0		3.3	4.5	1.9	
[2], n = 11-19	C <sub>ср</sub>	3.53	3.16	6.43	1.1	7.31	5.85	0.19	320
	ОСКО	7	7	5.9	9.5	6.4	3.4	13	

Примечание: C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> – номера образцов

Таблица 3

Концентрации ЭПГ, рения в стандартном образце GP-13 (мг/т) и относительные стандартные отклонения (ОСКО) их определения (%)

Исходные данные	Параметр	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Re	Температура, °С
Этой работы, $n = 4$	$C_1$	3.85	3.51	6.17	1.20	5.76	5.40	0.29	300
	$C_2$	3.91	3.62	6.98	1.50	6.40	6.42	0.22	
	$C_3$	3.58	3.86	6.64	1.85	7.90	5.78	0.30	
	$C_4$	3.83	3.43	7.25	1.60	5.70	4.67	0.32	
	$C_{cp}$	3.79	3.60	6.76	1.54	6.44	5.57	0.28	
	ОСКО	3.8	5.2	6.9	17	16	13	15	
[10], $n = 5$	$C_{cp}$	3.82	3.45	6.95	Нет данных	6.89	5.57	0.33	210
	ОСКО	5.1	10.7	3.7		6.6	5.3	0.3	
[14], $n = 7$	$C_{cp}$	4.06	3.33	6.25	1.25	6.69	5.68	0.32	300
	ОСКО	0.6	2.8	6.3	9.5	4.7	10.0	7.1	
[28], $n = 33$	$C_{cp}$	3.87	3.56	6.97	Нет данных	7.0	5.64	0.33	210
	ОСКО	9	18	7		15	13	3	
[3], $n = 33$	$C_{cp}$	3.77	3.58	6.85	Нет данных	6.9	6.4	0.32	300
	ОСКО	12	16	10		20	20	8	

Примечание:  $C_1$ - $C_4$  – номера образцов.

## Заключение

Представленная в работе усовершенствованная методика разложения геологических образцов в ТК позволяет достигать изотопного равновесия в системе «трассер – образец» при  $T \sim 300$  °С, что обеспечивает получение прецизионных результатов определения нанокolicества всех ЭПГ и рения изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием после отделения Os и последующего хроматографического разделения определяемых и матричных элементов. Относительная погрешность определения составляет от 5 до 20 % в зависимости от элемента и уровня его содержания.

Для компенсации давления при разложении в ТК и обеспечения полной их сохранности предложена оригинальная схема автоклавного сопровождения с использованием щавелевой кислоты, которая при нужных температурах ступенчато разлагается, обеспечивая устойчивое противодавление раствору кислот в ТК. Установлена возможность повышения температуры разложения до 350 °С, что важно для пород, содержащих хромшпинелевые минералы.

Для снижения погрешности при определении осмия предложена стадия улавливания летучего тетраоксида непосредственно из ТК. Восстановление осмия в спиртовом растворе, которое сопровождается поглощением кислот из ТК, дает в результате устойчивую форму его нахождения в растворе и при ИСП-МС измерениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-05-01130-а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием / Палесский С.В. и [др.] // Ж. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 3. С. 287-291.
2. Gcdde M.F., Becker H., Wombacher F. Rhodium, gold and other highly siderophile elements in orogenic peridotites and peridotite xenoliths // Chem. Geol. 2011.V. 280. P. 365–383.
3. Formation of the North Atlantic Craton: Timing and mechanisms constrained from Re-Os isotope and PGE data of peridotite xenoliths from S.W. Greenland / N. Wittig et [al.] // Chem.Geol. 2010. V. 276, №3-4. P. 166-187.
4. Determination of the precious metals in geological-materials by inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS) with nickel sulfide fireassay collection and tellurium coprecipitation / S.E. Jackson et [al.] // Chem. Geol. 1990. V. 83. P. 119–132.
5. Gros M., Lorand J. P., Luguet A. Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited // Chem. Geol. 2002. V. 185. P. 179–190.
6. Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli, L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples // Talanta. 2002. V. 58. P. 595–603.
7. Sun Y.L., Sun M. Nickel sulfide fire assay improved for pre-concentration of platinum group elements in geological samples: a practical means of ultra-trace analysis combined with inductively cou-

- pled plasma-mass spectrometry // *Analyst*. 2005. V. 130. P. 664–669.
8. Shirey S.B., Walker R. J. Carius tube digestion for low-blank rhenium–osmium analysis // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 2136–2141.
9. Rehkamper M., Halliday A.N., Wentz R.F. Low-blank digestion of geological samples for platinum-group element analysis using a modified Carius Tube design. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 361. P. 217–219.
10. Pearson D.G., Woodland S.J. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re–Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS // *Chem. Geol.* 2000. V. 165. P. 87–107.
11. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion / T. Meisel et [al.] // *Analyst*. 2001. V. 126. P. 322–328
12. Meisel T., Fellner N., Moser J. A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 720–726.
13. Re–Os systematics of UB-N, a serpentinized peridotite reference material / T. Meisel et [al.] // *Chem. Geol.* 2003. V. 201. P. 161-179.
14. Meisel T., Moser J. Reference materials for geochemical PGE analysis: new analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials // *Chem. Geol.* 2004. V. 208. P. 319–338.
15. Highly siderophile element composition of the Earth's primitive upper mantle: Constraints from new data on peridotite massifs and xenoliths / H. Becker et [al.] // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 4528–4550.
16. Morgan J.W., Walker R.J. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion exchange separations // *Anal. Chim. Acta.* 1989. V. 222. P. 291–300.
17. Determination of Pt, Pd, Ru and Ir in geological samples by ID-ICP-MS using sodium peroxide fusion and Te coprecipitation / L. Qi et [al.] // *Geochem. J.* 2003. V. 37. P. 557–565.
18. Qi L., Zhou M.F., Wang C.Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 1335–1339.
19. Barefoot R.R., Van Loon J.C. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold // *Talanta*. 1999. V. 49. P. 1–14.
20. Reddi G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials // *Analyst*. 1999. V. 124. P. 1531–1540.
21. Savard D., Barnes S.-J., Meisel T. Comparison between Nickel Sulfur Fire Assay Te Co-precipitation and Isotope Dilution with High-Pressure Asher Acid Digestion for the Determination of Platinum-Group Elements, Rhenium and Gold // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2010. V. 34, № 3. P. 281-291
22. Todand M.M., Jarvis I., Jarvis K.E. Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS // *Chem. Geol.* 1995. V. 124, № 1-2. P. 21-36.
23. Paul M., Reisberg L., Vigier N. A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water sample // *Chem. Geol.* 2009. V. 258. P. 136–144.
24. Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological samples by ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion / L. Qi et [al.] // *Geochemical J.* 2007. V. 41. P. 407-414.
25. Литвин Б.Н., Тулес Д.А. Аппаратура для гидротермального синтеза и выращивания монокристаллов // *Гидротермальный синтез кристаллов*. М.: Наука, 1968. С. 175-192.
26. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China / Gao Shan Luo et [al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998. V. 62, № 11. P. 1959-1975.
27. McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // *Chemical Geology*. 1995. V. 120. P. 223-253.
28. A Re–Os isotope and PGE study of kimberlite-derived peridotite xenoliths from Somerset Island and a comparison to the Slave and Kaapvaal cratons / G.J. Irvine et [al.] // *Lithos*. 2003. V. 71. P. 461– 488.

## AN IMPROVEMENT IN THE METHOD OF CHEMICAL PREPARATION OF GEOLOGICAL SAMPLES IN CARIUS TUBE DIGESTION TO DETERMINE PLATINUM GROUP ELEMENTS AND RHENIUM

***O.A. Kozmenko, S.V. Palesskiy, I.V. Nikolaeva, V.G. Thomas, G.N. Anoshin***

*V.S. Sobolev institute of geology and mineralogy  
Koptug Av., 3, Novosibirsk 90, 630090 Russia  
[olg@igm.nsc.ru](mailto:olg@igm.nsc.ru)*

This paper describes a modified Carious tube method which utilizes a sealed stainless steel high pressure autoclave filled by solution of oxalic acid to prevent explosion of tube by its graduated digestion during run. PGE and Re determination was carried by ID-ICP-MS method. Os measurement was performed from alcohol solution used as a trap under Os distillation directly from Carious tube. The work presented here demonstrates comparison data between total procedural blank and concentration impurity from powdering pure quartz. The PGE and Re mean concentration values for peridotite reference material show a good agreement with previous studies. The relative standard deviation varied from 5 to 20%.

**Keywords:** rhenium, PGEs, ICP-MS, Carious tube, peridotite, high pressure autoclave.