

Д.С. ОСТАПЕНКО

Определение рения в углеродистых породах и породах с органической матрицей методом ИСП-МС

Описываются исследования, направленные на определение низких и следовых концентраций рения при помощи масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в геологических образцах, содержащих в своем составе углеродистые компоненты и органическую матрицу. Представлен способ полного количественного переведения геологических проб в раствор, избавления от силикатной и органической составляющих, показаны особенности проведения и возможные помехи непосредственно при выполнении ИСП-МС анализа. Полученные результаты удовлетворяют требованиям точности, принятым в геохимических исследованиях.

Ключевые слова: рений, определение рения, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, черные сланцы, углеродистые аргиллиты, органическая матрица.

Determination of rhenium in carbonaceous and organic matrix rocks by ICP-MS. D.S. OSTAPENKO (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

This paper describes studies aimed at determining low and trace concentrations of rhenium using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in geological samples containing carbonaceous components and an organic matrix. This material describes a method for the complete quantitative conversion of geological samples into solution, disposal of the silicate and organic components, as well as the features of the ICP-MS analysis perform and possible interferences. It is shown that obtained results meet the accuracy requirements used during geochemical studies.

Key words: rhenium, determination of rhenium, mass-spectrometry with inductively-coupled plasma, black shales, carbonaceous mudstones, organic matrix.

Рений – редкий металл, который до последнего времени считался рассеянным. При кларке $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ г/т рений является одним из редчайших элементов земной коры. В природе он встречается в основном в виде примесей в молибденовых и медно-молибденовых эндогенных и экзогенно-эпигенетических месторождениях. Важное свойство рения – его органофильность, которая способствует исследованию данного элемента в широком кругу углеродсодержащих пород и породных комплексов. Интерес к рудоносному потенциалу этих пород связан также с возможным наличием в них сопутствующих рению ценных металлов (U, Mo, V, Au и Pt). Несмотря на относительно низкое содержание рения (как правило, не выше 1 г/т), углеродсодержащие породные комплексы могут иметь значительные запасы этого металла вследствие их широкого площадного распространения [8].

Среди упомянутых геологических объектов особый интерес представляют углеродистые ферросиликатные и алюмосиликатные породы, в первую очередь различные черные сланцы. Так, в диктионемовых сланцах (палеозойских углеродсодержащих аргиллитах), распространенных на обширной территории Балтоскандии, наблюдается повышенная

ОСТАПЕНКО Дмитрий Сергеевич – младший научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). E-mail: ihsunday888@gmail.com

Работа выполнена в рамках проекта «Приоритетные научные исследования в интересах комплексного развития ДВО РАН» № 18-2-019.

комплексная металлоносность [2, 3, 5]. Очевидно, что разведка и оценка новых потенциальных источников различного сырья, а также надежность и достоверность определения запасов тех или иных месторождений напрямую связаны с точностью и чувствительностью применяемых аналитических методов, используемых при определении рения. При этом на фоне возросшего в последнее время интереса к исследованиям большеобъемных месторождений, сформированных ренийсодержащими горными породами, выявились серьезные проблемы в аналитической практике определения низких концентраций рения в подобных геологических образованиях.

Выбор аналитического метода определения содержания рения в минеральном материале основывается в первую очередь на предполагаемом исходном его содержании. Используются оптические, экстракционно-флуориметрические, электрохимические и также радиационные методы [10, 13]. При использовании рентгенофлуоресцентного анализа необходимо выделение ионов рения из сложной матрицы. В случаях ожидаемого высокого содержания целевого элемента (рудные концентраты, продукты гидрометаллургии и т.д.) применяется прямая или обратная вольтамперометрия [9–11]. Из более сложных инструментальных методов анализа используется атомно-эмиссионный и пламенный атомно-абсорбционный методы [4]. В работе [7] описана пробоподготовка с использованием трубок Кариуса. Для второго метода экспериментальное определение рения возможно только при высокой температуре, в пламени ацетилен-кислорода или ацетилен-закиси азота, однако пределы обнаружения данного элемента все равно остаются достаточно высокими. Стоит отметить, что в упомянутых исследованиях применяются процедуры сорбционного или экстракционного концентрирования рения при подготовке образца к анализу, что существенно усложняет процесс пробоподготовки, повышает риск ошибки и не всегда удовлетворяет требованиям точности при анализе низких концентраций [12, 13].

Основные недостатки большинства из указанных методов – достаточно высокий предел обнаружения, не всегда удовлетворительная воспроизводимость результатов определения, а также влияние некоторых сопутствующих элементов в пробах, снижающее точность анализа.

Цель данного исследования – оценка возможностей корректного, удовлетворительно воспроизводимого определения низких концентраций рения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в имеющих органическую матрицу (углеродсодержащих) образцах горных пород. Были проанализированы углеродистые аргиллиты (диктионемовые сланцы), относимые к различным углеродистым силикатным породам. Для данного типа пород не существует стандартных образцов с аттестованным содержанием рения, поэтому для оценки правильности результатов анализа использовался метод сравнения с данными, полученными тем же методом в лаборатории Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург).

В настоящее время масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой является одним из самых чувствительных методов определения рения. Метод ИСП-МС позволяет улавливать содержание рения на уровне нанogramмов на 1 г материала. На точность получаемых результатов оказывает влияние матрица образца, солевой фон, изобарные наложения, дрейф сигнала.

Поскольку метод ИСП-МС требует перевода образца в жидкое агрегатное состояние, возникает вопрос о максимально возможном количественном переводе исследуемого элемента в раствор. Химические соединения рения имеют высокую летучесть, при пробоподготовке следует подобрать способ вскрытия образца, обеспечивающий минимальные потери целевого компонента. Определение рения ведется в породах с органической матрицей, в связи с чем кислотное разложение образца целесообразно осуществлять в присутствии сильного окислителя [1]. Исследования [14, 15] показывают, что при проведении процедуры химической пробоподготовки углеродистых пород потерь данного элемента не наблюдается.

Использованная в настоящей работе методика включала в себя обработку углеродистых аргиллитов азотной, хлорной и плавиковой кислотами. При такой пробоподготовке происходит полное разложение силикатной и органической частей породы, а также в виде летучего тетрафорида кремния (SiF_4) удаляется силикатный компонент, что в значительной степени снижает солевую нагрузку на ионную оптику масс-спектрометра, повышая точность анализа и обеспечивая наиболее низкий предел обнаружения рения, а при необходимости и других сопутствующих элементов [6].

Что касается изобарных наложений, у рения существует два стабильных изотопа – ^{185}Re и ^{187}Re ($T_{1/2} = 41,2 \cdot 10^9$ лет) с распространенностью 37,4 и 62,6 % соответственно. Масс-спектрометрические измерения проведены для обоих изотопов. Благодаря своей атомной массе рений в достаточной степени свободен от различных изобарических интерференций и полностью свободен от влияния двух заряженных частиц. Некоторые помехи при измерении может создавать изотоп осмия – ^{187}Os . Однако поскольку содержание ^{187}Os в природном осмии составляет 1,64 % при кларке самого элемента в $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ г/т, данное явление не окажет сколько-нибудь существенного влияния на корректность полученных результатов.

Для определения рения применялся масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700х. Измерения выполнялись в двух режимах: стандартном и с использованием гелиевой столкновительной ячейки с дискриминацией по кинетической энергии. В этом случае полиатомные частицы, имеющие больший по сравнению с одиночными ионами физический размер, сталкиваются с молекулами гелия чаще, чем ионы определяемого компонента, теряя таким образом энергию. Сохранившейся энергии частиц не хватает для преодоления энергетического барьера, и частица не попадает на детектор. Однако стоит отметить, что, несмотря на снижение изобарических полиатомных интерференций и некоторое уменьшение общего фонового шума, чувствительность и для определяемого элемента также несколько снижается. Таким образом, при использовании гелиевой столкновительной ячейки необходимо увеличить время интегрирования сигнала (время накопления аналитических данных детектором). Настройка чувствительности и уровня фонового сигнала выполнялась с использованием стандартного настроечного раствора Agilent № 5185-5959, содержащего изотопы ^7Li , ^{59}Co , ^{89}Y , ^{140}Ce , ^{205}Tl в концентрации 1 ppb. Величина относительного стандартного отклонения (RSD) для аналитического сигнала не превышала 3,55 и 3,32 % для настроек в стандартном режиме и режиме с использованием гелиевой ячейки соответственно. Значение предела обнаружения было взято равным 3σ , где σ – среднеквадратичное отклонение полученных значений концентраций определяемого компонента при анализе холостой пробы. Для ^{185}Re данное значение составило 0,002 ppb, а для ^{187}Re – $\sim 0,001$ ppb, что объясняется его более высокой распространенностью. Для контроля качества подготовки пробы к анализу (разложение образца) и выполнения измерений был использован метод «введено–найдено». Образцы с добавкой рения в количестве 1 и 5 ppb были проведены через все стадии химической пробоподготовки, чтобы оценить возможную величину потери целевого компонента в данном процессе. Рассчитанное значение величины относительного стандартного отклонения (Sr) не превысило 3 % (табл. 1).

Таблица 1
Значения относительного стандартного отклонения результатов определения Re для метода «введено–найдено»

Изотоп	Введено Re, ppb	Найдено Re, ppb	Sr, %
^{185}Re	1,0	0,97	2,15
^{187}Re	1,0	0,97	1,43
^{185}Re	5,0	5,03	0,42
^{187}Re	5,0	4,89	1,57

Корректность определения рения подтверждена результатами параллельного анализа контрольных образцов JA-1 и JA-3 (Геологическая служба Японии), прошедших те же

Таблица 2
Результаты определения Re в образцах углеродистых пород методом ИСП-МС и значения относительного расхождения (Dr) между результатами, полученными в ДВГИ и ВСЕГЕИ

№ пробы	Содержание Re, г/т		Dr, %
	ВСЕГЕИ	ДВГИ	
30797	0,12	0,14	15,38
30805	0,12	0,17	34,48
24555	0,087	0,11	23,35
30793	0,095	0,11	14,63
23812	0,13	0,14	7,41
30822	0,091	0,11	18,91
24566	0,10	0,12	18,18
24573	0,11	0,13	16,67
23784	0,22	0,22	0,00
30808	0,23	0,27	16,00
ИДС-44/013	–	0,12	–
ИДС-46/013	–	0,12	–

стадии химической подготовки, что и исследуемые нами. Рекомендованные значения содержания рения в них составили 0,45 и 0,65 мг/т соответственно. Рассчитанные после анализа среднеквадратичные отклонения результатов определения не превысили 15 %, что соответствует требованиям к точности количественного химического анализа, принятым в геохимических исследованиях. Уровни воспроизводимости и относительного расхождения полученных данных показаны в результате исследования методом ИСП-МС дубликатов образцов во ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского (табл. 2).

Результаты анализа, полученные во ВСЕГЕИ, были приняты в качестве опорных.

Заключение

В результате выполненных исследований показана возможность применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для определения низких концентраций рения в горных породах со сложной органической матрицей, в частности в углеродистых аргиллитах. Показано, что при переводе пробы в пригодную для анализа форму кислотным разложением в присутствии сильного окислителя (азотной и хлорной кислот) не наблюдается потерь целевого компонента, а органическая составляющая полностью разрушается, что при выполнении инструментальной части анализа позволяет снижать солевую нагрузку и минимизировать влияние фона и возможных полиатомных помех. Сопоставление независимо полученных в двух лабораториях экспериментальных данных о рениеносности углеродистых осадочных горных пород свидетельствует о выполнении количественной оценки содержания рения с требуемой точностью.

Предлагаемый метод значительно расширяет возможности массовой аналитической оценки малых и следовых содержаний рения в геологических образцах с органической матрицей. Дополнительно проведенными экспериментами установлено, что описанная методика анализа применима для оценки рениеносности шунгитов и углей.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке материала к публикации коллегам из Дальневосточного геологического института ДВО РАН – руководителю лаборатории микро- и наноисследований канд. геол.-минер. наук В.В. Иванову и научному сотруднику лаборатории аналитической химии Н.В. Зарубиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 319 с.
2. Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А. О металлонности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна // Минеральные ресурсы России: экономика и управление. 2010. № 5. С. 19–23.
3. Вялов В.И., Балахонова А.С., Ларичев А.И., Богомолов А.Х. Рений в диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна // Вестн. МГУ. Серия 4: Геология. 2013. № 2. С. 63–68.
4. Зайцева П.В., Пупышев А.А., Евдокимова О.В., Шуняев К.Ю. К вопросу определения рения методами пламенной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 1. С. 30–38.

5. Иванов В.В., Ханчук А.И., Фокин К.С. Диктионемовые сланцы: комплексность стратиформного благородно-редкометалльно-уранового орудения // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: материалы 13-й Междунар. науч. конф., Тбилиси, 15–21 сент. 2014 г. Тбилиси: Грузинский техн. ун-т, 2014. С. 75.
6. Иванов В.В., Зарубина Н.В., Зиновьев В.Г. и др. Сравнительная оценка содержания рения в углеродсодержащих горных породах методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и инструментального нейтронно-активационного анализа // Вопр. атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2015. Вып. 5. С. 49–58.
7. Козьменко О.А., Палесский С.В., Николаева И.В. и др. Усовершенствование методики химической подготовки геологических образцов в трубках Карнуса для определения элементов платиновой группы // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 4. С. 378–385.
8. Луцкий Д.С., Игнатович А.С., Хисматуллин Р.Р. Анализ способов определения концентрации рения в сложных гетерогенных и гомогенных системах // Науч. исслед. 2018. № 4 (24). С. 8–11.
9. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / под ред. Н.П. Юшкина, А.М. Асхабова, В.И. Ракина. СПб.: Наука, 2005. 581 с.
10. Оськина Ю.А., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Определение рения вольтамперометрическим методом // Фундамент. исслед. 2013. № 8. С. 687–691.
11. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. М.: Наука, 2007. 298 с.
12. Способ определения рения и рения в присутствии молибдена методом инверсионной вольтамперометрии: пат. № 2241983 РФ / Колпакова Н.А., Гольц Л.Г., Августович О.В.; Том. политехн. ун-т. № 2003133073/28; заявл. 11.11.2003; опубл. 10.12.2004, Бюл. № 34.
13. Трефилова И.В., Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Амиджанов А.А. Химия, методы определения и концентрирования рения // Вестн. Перм. ун-та. Серия: Химия. 2015. № 1 (17). С. 66–80.
14. Beuremann K. Zur colorimetrischen Bestimmung von Rheniumspuren // Z. anal. Chem. 1961. Vol. 183, N 2. P. 91–107.
15. Matthews A.D., Riley I.P. The determination of Rhenium in seawater // Anal. chim. acta. 1970. Vol. 51. P. 455–462.