

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.062, 550.4.08

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ КАНДИДАТОВ В СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ  
СОСТАВА ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ МЕТОДОМ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ  
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

**Ирина Викторовна Николаева, Анастасия Сергеевна Шайбалова,  
Станислав Владиславович Палесский**

Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, Россия,  
Новосибирск

**Автор, ответственный за переписку:** Ирина Викторовна Николаева,  
inikol@igm.nsc.ru

**Аннотация.** Для элементного анализа кандидатов в стандартные образцы состава черных сланцев (СЛг-1А и СЧС-1А) использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) после сплавления образцов с метабора́том лития и микроволнового кислотного разложения без предварительного обжига. Применение предложенных методик пробоподготовки, которые отличаются скоростью и простотой выполнения, обеспечило возможность МС-ИСП определения широкого набора элементов в каждом образце, включая Cd, Mo, Sb, Sn, Te, W, Tl, Bi, данные о содержании которых ранее отсутствовали или были оценены ориентировочно при аттестации СЛг-1 и СЧС-1. Определение концентраций аналитов выполнено в рамках одного измерительного цикла на масс-спектрометре с магнитным сектором ELEMENT в низком, среднем и высоком разрешении с использованием внешней градуировки по растворам со сходным матричным составом в сочетании с внутренним стандартом для снижения матричного влияния и контроля дрейфа сигнала. Относительное стандартное отклонение МС-ИСП анализа для большинства элементов после сплавления составляет менее 10%, после кислотного разложения – от 6 до 20%. Экспериментально установлена необходимость увеличения навески до 1 г для обеспечения представительности пробы при МС-ИСП определении Ag и Au в образцах.

**Ключевые слова:** стандартные образцы, СЛг-1А (СЛг-1), СЧС-1А (СЧС-1), пробоподготовка, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП)

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-3-215-226

**Финансирование.** Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (N 122041400171-5).

**Для цитирования:** Николаева И.В., Шайбалова А.С., Палесский С.В. Элементный анализ кандидатов в стандартные образцы состава черных сланцев методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 3. С. 215–226.

## ORIGINAL ARTICLE

## ICP-MS ELEMENTAL ANALYSIS OF CANDIDATES FOR REFERENCE MATERIALS OF BLACK SHALES COMPOSITION

Irina V. Nikolaeva, Anastasia S. Shaibalova, Stanislav V. Palesskiy

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Russia, Novosibirsk

**Corresponding author:** Irina V. Nikolaeva, inikol@igm.nsc.ru

**Abstract.** For the elemental analysis of candidates for reference materials of black shale composition – SLg-1A and SChS-1A – inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used after fusing the samples with lithium metaborate and microwave acid decomposition without preliminary ashing. The proposed sample preparation methods are characterized by speed and ease of implementation, and made it possible to use ICP-MS to determine a wide range of elements in each sample, including Cd, Mo, Sb, Sn, Te, W, Tl, Bi, data on the content of which were previously unavailable or were estimated approximately during the certification of SLg-1 and SChS-1. The determination of analyte concentrations was performed within a single measurement cycle on the magnetic sector mass spectrometer ELEMENT in low, medium and high resolution using external calibration with solutions of similar matrix composition in combination with an internal standard to reduce non-spectral matrix influence. The relative standard deviation of ICP-MS analysis for most elements after fusion is less than 10%, after acid decomposition from 6 to 20%. The necessity of increasing the sample weight to 1 g has been experimentally established to ensure the representativeness of the sample during ICP-MS determination of Ag and Au in samples.

**Keywords:** reference materials, SLg-1A (SLg-1), SChS-1A (SChS-1), sample preparation, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

**Financial Support.** The work was performed within the framework of the state assignment Reg. No. 122041400171-5.

**For citation:** Nikolaeva I.V., Shaibalova A.S., Palesskiy S.V. ICP-MS Elemental Analysis of Candidates for Reference Materials of Black Shales Composition // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 3. S. 215–226.

Разработка и аттестация новых стандартных образцов (СО) представляет собой актуальную задачу, так как СО необходимы для контроля точности результатов измерений, проверки и калибровки приборов, отработки методик измерений, согласования результатов, полученных разными аналитическими методами, при этом СО должны быть по своим химическим и физическим свойствам как можно ближе к анализируемым объектам [1–3].

Необходимость аттестации СО черносланцевого типа обусловлена отсутствием природных образцов, в которых аттестовано содержание Au и Ag, а также элементов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Os) и сопутствующих металлов. Такие СО необходимы для детального изучения состава пород и руд, содержащих углеродистое

вещество, различными инструментальными методами.

Как указано в [4], черные сланцы можно рассматривать в настоящее время как источник благородных металлов и рения с повышенным содержанием других металлов, поэтому с практической точки зрения очень важно оценить уровень их содержания, формы нахождения и распределения для осуществления в перспективе глубокой переработки руды и комплексного извлечения металлов.

Образцы черносланцевого типа СЛг-1 (ГСО 8550-04) и СЧС-1 (ГСО 8549-04) из месторождения Сухой Лог были аттестованы в 2004 г. в рамках межлабораторного эксперимента в 50 лабораториях (из них 19 зарубежных) с применением 18 методов измерений, основанных на

разных физических и химических принципах. В результате в СЛг-1 аттестованы 43 элемента, в СЧС-1 – 51 элемент [5]. Еще 20 элементов (в СЛг-1) и 13 элементов (в СЧС-1), включая некоторые редкоземельные (РЗЭ) и элементы платиновой группы (ЭПГ), были оценены ориентировочно. Данные по таким элементам, как Rh, Ru, Te, Re, Ir, Os, Tl (в обоих образцах) и Sb, Bi в СЛг-1, вообще отсутствуют.

Образцы черносланцевого типа содержат большое количество кремния и трудно окисляемого углеродистого вещества, мешающего полному переводу аналитов в раствор для последующего анализа инструментальными методами, что приводит к получению противоречивых результатов. Например, по данным межлабораторного эксперимента, представленного в [5], результаты определения Pt в образце СЧС-1 находятся в интервале от 0,37 до 1660 нг/г.

Большинство опубликованных работ по анализу СЛг-1 и СЧС-1 посвящено определению ЭПГ и Au [6–10], и только лишь в работах [6, 12, 13] представлены результаты определения других микроэлементов.

На стадии пробоподготовки авторы чаще всего применяли предварительный обжиг образцов для удаления графитоподобной матрицы [7, 8, 11, 12]. Температура, при которой углерод начинает превращаться в углекислый газ, составляет 800–940 °С, при более низких температурах углерод удаляется не полностью, однако, по мнению авторов [7, 11], предварительный обжиг при температуре 650–800 °С способствует более полному кислотному разложению. При использовании максимально высоких температур возможны потери сульфидов, связанных с графитоподобной матрицей, в которых присутствуют ЭПГ и золото. Для предотвращения потери летучих компонентов золы и повышения эффективности озоления в пробу предлагают вводить окисляющие добавки, например,  $Pb(NO_3)_2$  [12]. При этом можно понизить температуру обжига, но введение добавок приведет к привнесению дополнительных загрязнений и невозможности определения некоторых элементов (в данном случае Pb). В работе [11] указывается на необходимость доплавления недоразложенного в процессе кислотной обработки остатка. В основном, это касается определения ЭПГ, так как эти элементы сорбируются графитом более эффективно, чем золото.

Авторы [10] для разложения черносланцевых образцов использовали пробирную плавку на NiS. Этот способ позволяет брать большие

навески, что особенно важно при определении золота и ЭПГ, неравномерно распределенных в образцах. Однако из-за большого количества углерода при плавлении сланцев часто образуется неоднородный шлак, который препятствует выделению капель расплава, что также требует введения окисляющих добавок при предварительном обжиге [14]. Кроме того, этот способ пробоподготовки характеризуется более высокими пределами обнаружения по сравнению с кислотным разложением.

В работе [13] для анализа нескольких черносланцевых образцов, в частности СЛг-1 и СЧС-1, с последующим МС-ИСП определением 13 микроэлементов применен способ последовательного четырехэтапного выщелачивания с использованием разных реактивов, включающих HCl, NaOH, «царскую водку» и HF. Такой подход позволяет уточнить, с какой основной фракцией (карбонатно-биогенной, сульфидной или оксидно-кремниевой) связаны аналиты.

Наиболее полно элементный состав СО черносланцевого типа определен участниками современного этапа межлабораторного эксперимента по аттестации таких кандидатов в СО, как СЛг-1А и СЧС-1А, на основе разработанного комплекса инструментальных методов и разных способов пробоподготовки [6]. Авторы представляют результаты для 54 микроэлементов, включая Au, Ag, ЭПГ и элементы-спутники.

Необходимо отметить, что сравнение полученных в работах [6, 13] результатов по таким элементам, как Ag, Sb и Bi в СЛг-1, свидетельствует о существенном их различии. Таким образом, уточнение содержания благородных металлов, их спутников и других микроэлементов в СЛг-1А и СЧС-1А (кандидатах в СО), которые являются аналогами ранее аттестованных СЛг-1 и СЧС-1, остается в настоящее время актуальной задачей для аналитиков.

Цель нашей работы заключается в определении максимально возможного набора микроэлементов в СЛг-1А и СЧС-1А с использованием одного инструментального метода МС-ИСП в сочетании с наиболее эффективными и экспрессными способами пробоподготовки. При использовании этого метода основной стадией, определяющей правильность всего анализа в целом, становится полный перевод определяемых элементов с различными химическими свойствами в растворимую форму путем традиционно применяемых способов – сплавления (спекания) или кислотного разложения и получение

устойчивого раствора с низким солевым (<0,1%) и кислотным (<5%) составом для снижения матричного влияния и предотвращения воздействия анализируемых растворов на конусы интерфейса [15–19]. В связи с высокой чувствительностью метода МС-ИСП особые требования предъявляются к чистоте реактивов, химической посуды и помещений для исключения привнесения загрязнений в анализируемые растворы, которые могут привести к искажению результатов анализа.

На стадии МС-ИСП измерений важно учитывать и корректировать возможные спектральные наложения разными способами, включая использование среднего и высокого разрешения масс-спектрометра с магнитным сектором и математическую коррекцию полученных результатов [15, 16, 20]. Для снижения матричного влияния при анализе растворов геологических образцов необходимо применять для внешней градуировки растворы со сходным матричным составом и/или использовать внутренний стандарт, который необходим также для контроля возможного дрейфа сигнала при измерениях [18, 19].

### Экспериментальная часть

#### *Реактивы, оборудование, посуда*

В работе применяли высокочистые реактивы: деионизованную воду с удельным сопротивлением >18,2 МОм·см, очищенную в системе MilliQ фирмы Millipore, азотную и соляную кислоты марки «ос.ч.», которые были перегнаны дважды на установках перегонки без кипения DuoPure фирмы MileStone. Фтористоводородную кислоту марки «ос.ч.», дважды перегоняли с использованием системы Berghoff BSB-939-IR. Метаборат лития ( $\text{LiBO}_2$ ) был получен путем спекания карбоната лития «ос.ч.» и борной кислоты «ос.ч.» с 20%-м избытком карбоната лития при 500 °С в течение трех часов в платиновой посуде с последующим растиранием спека.

Перед использованием химические стаканы (100 мл) и мерные колбы (250,0 мл) замачивали в 5%-м растворе дважды перегнанной азотной кислоты, после чего их промывали деионизованной водой. Платиновые тигли подвергали последовательному кипячению в 15%-м растворе соляной и 5%-м растворе азотной кислот, а затем в деионизованной воде.

Перед каждым использованием и после каждой стадии разложения автоклавы (из поли-тетрафтор-алкоксиэтилена) обрабатывали в микроволновой системе MARS-5: сначала «обратной царской водкой» (конц.  $\text{HNO}_3$ : конц.  $\text{HCl}$  = 3:1), а

затем деионизованной водой при 180 °С и 15 атм. в течение 60 мин.

Для разбавления анализируемых растворов применяли автоматические дозаторы с фиксированным объемом и градуированные одноразовые пробирки. При разбавлении растворов для градуировки использовали весовой метод.

Сплавление твердых образцов с метаборатом лития выполняли в платиновых тиглях в муфельной печи Nabertherm (GDR). Кислотное разложение проводили в микроволновой системе MARS-5 (CEM Corporation, США). Для центрифугирования использовали центрифугу SIGMA 3-16L (Германия).

#### *Химическая подготовка проб*

На стадии пробоподготовки для разложения черносланцевых образцов использовали разработанные ранее в лаборатории методики, успешно применяемые нами для силикатных пород [18, 21], без предварительного обжига.

#### *Сплавление с метаборатом лития*

Навески образцов около 0,1 г помещали в платиновый тигель и добавляли метаборат лития в соотношении 1:3. Сплавление проводили в платиновых тиглях с крышками при 1050 °С. Платиновые тигли помещали в керамические, чтобы избежать загрязнения, и ставили в заранее раскаленную муфельную печь на 15 мин. После сплавления тигли вынимали из муфеля и после охлаждения помещали в полипропиленовые стаканы с разбавленной  $\text{HNO}_3$  (4–5%). Стаканы помещали на магнитные мешалки без нагрева до полного растворения плава, во время перемешивания добавляли в каждый стакан по 0,1 мл 5%-й  $\text{HF}$  для повышения устойчивости раствора во времени за счет образования фторидных комплексов. Полученный прозрачный раствор количественно переносили в мерные стеклянные колбы объемом 250,0 мл.

Для МС-ИСП измерений растворы из колб дополнительно разбавляли в 10 раз с добавлением внутреннего стандарта – In (с концентрацией 1 мкг/л).

#### *Микроволновое автоклавное разложение в системе MARS-5*

На первой стадии навески образцов 0,11 г обрабатывали смесью дважды очищенных концентрированных кислот  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$  (4:1) для растворения силикатной матрицы и тугоплавких минералов в микроволновой печи MARS-5 при 180 °С

и 15 атм. в течение 60 мин (20 мин набор температуры и 40 мин выдерживание при постоянной температуре). После окончания программы оставляли автоклавы остывать, далее открывали и упаривали полученный раствор в тех же автоклавах на плитке до сухого остатка для удаления кремния в виде фторида, а также избытка фтористоводородной кислоты.

На второй стадии микроволновой обработки использовали смесь концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  в соотношении 3:1 при тех же условиях: 180 °С и 15 атм. в течение 60 мин. Далее автоклавы оставляли при комнатной температуре до полного охлаждения и количественно переносили их содержимое (желтый раствор с небольшим количеством осадка) в пробирки. Отбирали по 1 мл раствора и центрифугировали (9500 об/мин, 20 мин).

Для МС-ИСП измерений раствор дополнительно разбавляли в 10–50 раз с добавлением внутреннего стандарта In (1 мкг/л).

### МС-ИСП измерения

Все измерения выполнены на ИСП масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT фирмы Finnigan Mat (Germany) с распылителем Майнхарда в Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН после оптимизации инструментальных параметров прибора, применение которых обеспечивает получение стабильного аналитического сигнала с максимальной интенсивностью и минимальным образованием полиатомных (оксидных) наложений [22].

При определении 10 элементов (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Ga) измерения проводили

Т а б л и ц а 1

### Изотопы определяемых элементов и необходимое разрешение для отделения спектральных наложений

Элемент	Изотопы	Распространенность, %	Спектральные наложения	Разрешение
Sc	$^{45}\text{Sc}$	100	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ , $^{28}\text{Si}^{16}\text{OH}^+$	MR
Ti	$^{47}\text{Ti}$	7,3	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$	MR
	$^{49}\text{Ti}$	5,5	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+$	MR
V	$^{51}\text{V}$	99,8	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ; $^{11}\text{B}^{40}\text{Ar}^+$	MR
Cr	$^{52}\text{Cr}$	83,8	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$ ; $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	MR
	$^{53}\text{Cr}$	9,5	$^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}^+$ ; $^{13}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$	MR
Mn	$^{55}\text{Mn}$	100	$^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$	MR
Co	$^{59}\text{Co}$	100	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	MR
Ni	$^{60}\text{Ni}$	26,1	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	MR
	$^{62}\text{Ni}$	3,4	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	MR
Cu	$^{63}\text{Cu}$	69,2	$^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$ ; $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	MR
	$^{65}\text{Cu}$	30,8	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	MR
Zn	$^{66}\text{Zn}$	27,9	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ ; $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ ; $^{50}\text{V}^{16}\text{O}^+$	MR
	$^{67}\text{Zn}$	4,1	$^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^+$ ; $^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$	MR
	$^{68}\text{Zn}$	18,8	$^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ ; $^{28}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$	MR
Ga	$^{69}\text{Ga}$	60,1	$^{53}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$	MR
	$^{71}\text{Ga}$	39,9	$^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^+$ ; $^{31}\text{P}^{40}\text{Ar}$	MR
As	$^{75}\text{As}$	100	$^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ ; $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ; $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ ; $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$	HR

О б о з н а ч е н и я: MR – среднее разрешение, HR – высокое разрешение.

Т а б л и ц а 2

Пределы обнаружения определяемых элементов ( $n = 10$ ), мкг/г

Элементы	ПО (кислотное разложение)	ПО (сплавнение)	Элементы	ПО (кислотное разложение)	ПО (сплавнение)
Be	0,1	0,3	Mo	0,04	0,5
Sc	0,01	0,1	Ag	0,001	0,03
Ti	1,4	10	Cd	0,0015	0,08
V	0,06	0,3	Sn	0,1	0,3
Cr	1,5	3,0	Sb	0,01	0,06
Mn	1,1	2,0	Te	0,004	0,10
Co	0,025	0,1	W	0,13	0,1
Ni	0,6	3,0	Au	0,03	0,15
Cu	0,1	5,0	Tl	0,002	0,04
Zn	0,2	5,0	Pb	0,03	1,0
Ga	0,01	1,0	Bi	0,002	0,98
As	0,12	3,0	–	–	–

Т а б л и ц а 3

## Результаты МС-ИСП определения элементного состава образцов СЛГ-1А и СЧС-1А после сплавления и аттестованные значения, мкг/г

элемент	СЛГ-1А	СЛГ-1	СЧС-1А	СЧС-1
	$C_{cp.} \pm \Delta^{**} (n = 9)$	$C_{att.} \pm \Delta [28]$	$C_{cp.} \pm \Delta (n = 9)$	$C_{att.} \pm \Delta [28]$
Sc	$19,5 \pm 0,9$	$20 \pm 3$	$22,7 \pm 0,4$	$23 \pm 4$
Ti	$(5,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(5,33 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$
V	$115 \pm 5$	$122 \pm 15$	$149 \pm 5$	$150 \pm 6$
Cr	$116 \pm 3$	$116 \pm 8$	$133 \pm 3$	$134 \pm 5$
Mn	$825 \pm 20$	$852 \pm 62$	$456 \pm 8$	$441 \pm 46$
Co	$19 \pm 1$	$20 \pm 3$	$12,9 \pm 0,7$	$15 \pm 2$
Ni	$54 \pm 3$	$50 \pm 7$	$36 \pm 3$	$36 \pm 3$
Cu	$39 \pm 4$	$39 \pm 7$	$31 \pm 1$	$31 \pm 4$
Zn	$92 \pm 6$	$97 \pm 13$	$92 \pm 7$	$97 \pm 7$
Ga	$17,5 \pm 0,4$	$18 \pm 3$	$19,6 \pm 0,3$	$21 \pm 2$
As	$52 \pm 3$	$46 \pm 8$	$47 \pm 1$	$40 \pm 7$
Mo	$0,93 \pm 0,07$	$0,95^*$	$1,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,3$
Cd	$0,38 \pm 0,03$	$0,4^*$	$0,33 \pm 0,02$	$0,27^*$
Sn	$3,3 \pm 0,1$	$3,2^*$	$2,4 \pm 0,06$	$2,2 \pm 0,4$
Sb	$1,08 \pm 0,03$	$1^*$	$0,12 \pm 0,01$	–
W	$3,4 \pm 0,1$	$3,3^*$	$4,5 \pm 0,1$	$3,5^*$
Pb	$16,7 \pm 0,7$	$14,9 \pm 2,8$	$8,9 \pm 0,4$	$8,2 \pm 1,4$

\* Рекомендованные значения; \*\* для всех экспериментальных результатов здесь и далее приведен доверительный интервал для доверительной вероятности 0,95.

в среднем разрешении, As измеряли в высоком разрешении для отделения сигналов аналитов от спектральных помех (табл. 1), которые образуются из элементов атмосферы, матрицы образца и плазмообразующего газа-аргона.

МС-ИСП определение  $^{107,109}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{182,183}\text{W}$ ,  $^{197}\text{Au}$  осложняется спектральными помехами, которые не отделяются даже с помощью высокого разрешения масс-спектрометра. Например, количественному определению  $^{107}\text{Ag}^+$  (51,8%) мешают  $^{91}\text{ZrO}^+$ ,  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$  и  $^{89}\text{Y}^{18}\text{O}^+$ , а определению  $^{109}\text{Ag}^+$  (48,2%) мешают  $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{92}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$  и  $^{92}\text{Mo}^{16}\text{OH}^+$ . Разрешение, необходимое для устранения помех от оксидов и гидроксидов на изотопах серебра, составляет 23 600 ( $^{107}\text{Ag}$ ) и 31 457 ( $^{109}\text{Ag}$ ) [23]. Оба значения значительно превышают достигаемое масс-спектрометром ELEMENT высокое разрешение ( $m/\Delta m \sim 10\,000$ ). Поэтому определение этих элементов было выполнено в низком разрешении с математической коррекцией концентраций на основе предварительного определения процента образования оксидов тех элементов, которые создают спектральные помехи на  $^{107}\text{Ag}^+$  ( $^{91}\text{ZrO}^+$ ,  $^{89}\text{Y}^{18}\text{O}^+$ ),  $^{109}\text{Ag}^+$  ( $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$ ),  $^{111}\text{Cd}^+$  ( $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ ),  $^{125}\text{Te}^+$  ( $^{109}\text{Ag}^{16}\text{O}^+$ ),  $^{182,183}\text{W}^+$  ( $^{166,167}\text{ErO}^+$ ),  $^{197}\text{Au}^+$  ( $\text{Ta}^{181}\text{O}^+$ ), так как оксиды являются основными интерферирующими полиатомными ионами [24–26]. Процент образования оксидов при оптимизированных инструментальных параметрах масс-спектрометра ELEMENT составляет 0,6% ( $\text{Ce}^+/\text{CeO}^+$ ), 0,5% ( $\text{Ta}^+/\text{TaO}^+$ ), 0,5% ( $\text{Zr}^+/\text{ZrO}^+$ ), что существенно меньше, чем в [24–26]. Как установлено экспериментально, коррекция была необходима лишь при определении Ag, так как в исследуемых образцах соотношение концентраций Zr/Ag, Y/Ag, Nb/Ag было  $>200$ , для остальных элементов соответствующие отношения составляли  $<10$ .

При определении  $^{117,118,119}\text{Sn}$ ,  $^{121,123}\text{Sb}$ ,  $^{203,205}\text{Tl}$ ,  $^{206,207,208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$  наложения еще менее существенны, так как образуются элементами платиновой группы, находящимися на следовом уровне концентраций, поэтому измерения также проводили в низком разрешении.

Концентрации в растворах рассчитывали по внешней градуировке в сочетании с внутренним стандартом (In, 1 мкг/л) для учета матричного влияния и дрейфа сигнала. При анализе растворов после сплавления в качестве градуировочных использовали растворы СО (ВНВО-2, ВСР-2, G-2), приготовленные так же, как и анализируемые растворы, для снижения матричного влияния при измерениях за счет метабората лития и

кремния, который не удаляется из растворов при данном способе пробоподготовки. Указанные СО, как наиболее полно и точно аттестованные, выбраны в качестве градуировочных [26]. Для анализа растворов после кислотного разложения применяли внешнюю градуировку по многоэлементным растворам IV-ICPMS-71B, CMS-5, CMS-1, IV-STOCK-10 (Inorganic Ventures, США) с внутренним стандартом (In, 1 мкг/л).

## Результаты и обсуждение

### Пределы обнаружения

Пределы обнаружения (ПО) элементов рассчитаны как 3 стандартных отклонения сигнала контрольного опыта ( $n = 10$ ), который включал в себя все этапы химической подготовки без добавления образца, с учетом разбавления и навески (табл. 2). Достигнутые ПО определяются не только чувствительностью метода, распространенностью изотопов, по которым идет измерение, и используемым разрешением, но и чистотой всех используемых реактивов, посуды, а также загрязнением приборного тракта масс-спектрометра за счет эффектов памяти.

Как видно из данных табл. 2, ПО, достигнутые после кислотного разложения, для всех элементов существенно ниже, чем после сплавления, что может быть принципиальным преимуществом при определении некоторых аналитов. Отметим, что для таких элементов, как Ag, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Te и Tl, указанные ПО ниже, чем приведенные в [6] для используемых в цитируемой работе способов пробоподготовки и инструментальных методов.

### Результаты МС-ИСП определения микроэлементного состава СЧС-1А и СЛг-1А после сплавления с метаборатом лития

Результаты определения 25 элементов в СЛг-1А и СЧС-1А после сплавления были опубликованы ранее в [22]. В табл. 3 приведены полученные результаты еще для 17 элементов в сравнении с аттестованными (рекомендованными) значениями, приведенными в паспортах СЛг-1 и СЧС-1 [28].

Для большинства элементов относительное стандартное отклонение составляет от 2 до 9%. Полученные результаты по всем элементам в пределах погрешности хорошо согласуются с аттестованными значениями для СЛг-1 и СЧС-1. Наиболее интересны результаты по Cd, W и Sb для обоих образцов, а также по Mo, Sn для СЛг-1А, для которых в аналогичных образцах были

приведены только рекомендованные величины, а для Sb в СЧС-1 значение вообще отсутствовало. Сравнение полученных результатов по этим элементам с имеющимися литературными данными (табл. 4) свидетельствует о соответствии в пределах погрешности полученных и опубликованных величин [6] для Mo, Cd и W. Результаты МС-ИСП определения сурьмы в СЛг-1А согласуются с данными [13] и рекомендованным значением, в СЧС-1А концентрация близка к ПО. В работе [6] концентрации сурьмы, которые определены после кислотной обработки образцов без полного разложения, существенно ниже, а концентрации олова в обоих образцах не приведены.

Таким образом, методом МС-ИСП после сплавления с метаборатом лития было количественно определено 42 элемента, из них 17 (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Mo, Cd, Sn, Sb, W, Pb) – в настоящей работе.

Проведение химической подготовки проб на основе сплавления позволяет обеспечить полное разложение углеродсодержащих образцов, а также отличается скоростью и простотой выполнения, не требует предварительного обжига и позволяет определять в полученных растворах широкий набор элементов, включая все РЗЭ [22] и другие микроэлементы, ранее определенные ориентировочно.

Результаты МС-ИСП определения Be, Ag, Te, Au, Tl и Bi после сплавления характеризуются большим разбросом или находятся на уровне и ниже предела обнаружения, для их определения в образцах требуется другая методика пробоподготовки. Также необходимо было подтвердить результаты по Sb в СЧС-1А,

поскольку концентрация этого элемента находится близко к ПО.

#### **Результаты МС-ИСП определения микроэлементного состава СЧС-1А и СЛг-1А после микроволнового кислотного разложения**

Использование на стадии пробоподготовки микроволнового кислотного разложения в одном сосуде без дополнительных операций позволяет существенно снизить ПО Be, Ag, Sb, Te, Au, Tl и Bi. Однако, как было отмечено в экспериментальной части, при кислотном разложении в конечном растворе отмечалось небольшое количество недоразложенного осадка, который отделяли от раствора центрифугированием. Для проверки возможного соосаждения аналитов с осадком проведено сравнение результатов определения нескольких микроэлементов, полученных нами после сплавления (табл. 3, 4) и микроволнового кислотного разложения (табл. 5), с данными работы [6], в которой для определения указанных элементов на стадии пробоподготовки было использовано многоэтапное открытое кислотное разложение с доплавлением недоразложившегося осадка.

Сравнение полученных после разных условий пробоподготовки результатов свидетельствует о том, что в пределах погрешности анализа соосаждения аналитов с осадком, недоразложившимся после микроволнового кислотного разложения, не наблюдается.

Первые три параллельных опыта с использованием кислотного разложения были выполнены с навеской 0,1 г. Полученные результаты МС-ИСП определения Be, Sb, Tl, Bi в обоих образцах и Te в СЛг-1А свидетельствуют о том,

Т а б л и ц а 4

**Результаты МС-ИСП определения Mo, Cd, Sb и W в СЛг-1А и СЧС-1А после сплавления и литературные данные, мкг/г**

Элемент	СЛг-1А	СЛг-1		СЧС-1А	СЧС-1	
	$C_{\text{ср.}} \pm \Delta$ (n = 9)	$C_{\text{ср.}} \pm \Delta$ (n = 9) [6]	$C_{\text{ср.}} (S^*)$ [13]	$C_{\text{ср.}} \pm \Delta$ (n = 9)	$C_{\text{ср.}} \pm \Delta$ (n = 9) [29]	$C_{\text{ср.}} (S^*)$ [13]
Mo	0,93 ± 0,07	1,08±0,2	0,90 (0,08)	1,8 ± 0,1	1,99±0,4	1,47(0,02)
Cd	0,38±0,03	0,42±0,13	0,32 (0,02)	0,33 ± 0,02	0,29±0,05	0,223(0,006)
Sb	1,08 ± 0,03	0,25±0,04	0,90 (0,03)	0,12 ± 0,01	0,06±0,01	0,072(0,001)
W	3,4 ± 0,1	3,41±0,20	–	4,5 ± 0,1	4,31±0,23	–

\*S – стандартное отклонение здесь и далее в таблицах.

Т а б л и ц а 5

**Результаты МС-ИСП определения микроэлементов в СЛГ-1А после кислотного разложения и литературные данные, мкг/г**

Элементы	СЛГ-1А	СЛГ-1	Элементы	СЛГ-1А	СЛГ-1
	$C_{cp.} \pm \Delta, (n = 9)$	$C_{cp.} \pm \Delta (n = 9) [6]$		$C_{cp.} \pm \Delta, (n = 9)$	$C_{cp.} \pm \Delta (n = 9) [6]$
V	110 ± 6	113 ± 2	Cu	38 ± 6	40,3 ± 1,5
Cr	115 ± 4	117 ± 5	Ga	18 ± 2	18,8 ± 1,5
Co	18 ± 2	18,9 ± 0,7	As	47 ± 3	44,6 ± 1,6
Ni	48 ± 4	49 ± 2,4	W	3,8 ± 0,3	3,41 ± 0,20

что навеска 0,1 г достаточно представительна для определения этих элементов (табл. 6). Концентрация Те в СЧС-1А находится близко к ПО.

В отличие от указанных выше элементов, при определении Ag и Au в СЛГ-1А в трех параллельных опытах разброс полученных значений составил для Ag – от 0,44 до 2,44 мкг/г, для Au – от 1,36 до 21,0 мкг/г. При анализе СЧС-1А уровень определения Au оказался в двух опытах ниже ПО, концентрация Ag оценена в интервале 0,1–0,2 мкг/г.

Вероятно, это связано с неравномерным распределением указанных элементов в образцах, и используемая навеска недостаточна для обеспечения представительности пробы. В связи с этим размер навески был увеличен до 1 г.

Для оценки возможности объединения полученных результатов, определенных при использовании разных навесок, использовали t-критерий. Рассчитанные значения t-критерия для Be, Sb, Te, Tl и Bi не превышают критического значения, что позволяет объединить результаты по разным выборкам (табл. 6).

Для Te, Tl, Bi в СЛГ-1А и для Sb, Te, Tl в СЧС-1А получены новые данные, отсутствующие в паспортах СЛГ-1 и СЧС-1, а также уточнены рекомендованные значения для Be, Sb в СЛГ-1 и Bi в СЧС-1. Результаты определения Be в обоих образцах в пределах погрешности сопоставимы с аттестованными (рекомендованными) значениями и данными [6, 29], концентрации Sb дополнительно подтверждаются нашими данными, полученными после сплавления (табл. 3), а также опубликованными в [13] значениями. Результаты по Bi согласуются с данными [13], а результаты определения Tl – с данными [6, 29].

Величина относительного стандартного отклонения МС-ИСП определения концентрации Sb составила 6% в обоих образцах, для таллия

и теллура этот показатель составил в СЛГ-1А <10 %, для висмута – 12%, а для бериллия – приблизительно 20%. Содержание Te в СЧС-1А находится на пределе обнаружения, поэтому определено с большим разбросом ( $S_r = \sim 50\%$ ).

Концентрации Au в обоих образцах и Ag в образце СЛГ-1А рассчитывали только для навески 1 г, а концентрацию Ag в СЧС-1А по двум выборкам. Полученные результаты МС-ИСП определения Ag и Au в образцах СЧС-1А и СЛГ-1А в сравнении с аттестованными значениями для СЛГ-1 и СЧС-1 и литературными данными приведены в табл. 7.

Полученное среднее значение содержания Ag в СЛГ-1А в пределах погрешности согласуется с аттестованным значением и литературными данными [9, 13], а для СЧС-1А среднее значение завышено относительно всех представленных результатов (табл. 7), погрешность определения ( $S_r$ ) Ag составила ~15%.

Результаты определения золота в СЛГ-1А характеризуются большим разбросом ( $S_r = 39\%$ ), однако среднее значение сопоставимо с аттестованным значением для СЛГ-1 и данными работ [6, 9]. Следовательно, выбранная нами пробоподготовка (микроволновое кислотное разложение) обеспечивает перевод золота в раствор и соосаждения с углеродистым осадком не происходит. Погрешность, вероятно, связана с неравномерным распределением золота в образцах, наличием частиц-носителей благородных металлов, содержащих золото, серебро и ЭПГ, которые установлены методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии [9]. Эта проблема проявляется и при анализе СЧС-1А, даже увеличение навески до 1 г не позволило определить концентрацию золота с разбросом <100% (табл. 7).

Полученные после кислотного разложения МС-ИСП результаты расширяют число опре-

Т а б л и ц а 6

**МС-ИСП результаты определения Ве, Sb, Те, Тl и Вi в образцах СЛг-1А и СЧС-1А после кислотного разложения и литературные данные, мкг/г**

Элемент	СЛг-1А			СЛг-1		
	$C_{cp.} (S)$ ( $m=0,1$ г; $n=3$ )	$C_{cp.} (S)$ ( $m=1$ г; $n=7$ )	$C_{cp.} \pm \Delta$ ( $n=10$ )	$C_{арт.} \pm \Delta$ [28]	$C_{cp.} \pm \Delta$ ( $n=9$ ) [6]	$C_{cp.} (S)$ [13]
Ве	2,20 (0,08)	1,90 (0,09)	$2,0 \pm 0,1$	2,4*	$2,3 \pm 0,3$	–
Sb	1,2 (0,1)	1,20 (0,07)	$1,21 \pm 0,06$	1*	$0,25 \pm 0,04$	0,90 (0,03)
Те	0,14 (0,01)	0,16 (0,02)	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,24 \pm 0,03$	0,171 (0,008)
Tl	0,54 (0,007)	0,54 (0,05)	$0,54 \pm 0,03$	–	$0,59 \pm 0,04$	–
Вi	0,14 (0,01)	0,12 (0,01)	$0,13 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,04$	0,118 (0,004)
	СЧС-1А			СЧС-1		
	$C_{cp.} (S)$ ( $m=0,1$ г; $n=3$ )	$C_{cp.} (S)$ ( $m=1$ г; $n=7$ )	$C_{cp.} \pm \Delta$ ( $n=10$ )	$C_{арт.} \pm \Delta$ [28]	$C_{cp.} \pm \Delta$ ( $n=9$ ) [29]	$C_{cp.} (S)$ [13]
Ве	2,1 (0,5)	1,6 (0,09)	$1,8 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,2$	–
Sb	0,12 (0,004)	0,12 (0,008)	$0,12 \pm 0,02$	–	$0,06 \pm 0,01$	0,072 (0,001)
Те	н/о	0,04 (0,01)	$0,04 \pm 0,01$	–	$0,13 \pm 0,01$	<ПО
Tl	0,69 (0,06)	0,70 (0,07)	$0,69 \pm 0,05$	–	$0,84 \pm 0,09$	–
Вi	0,11 (0,02)	0,10 (0,008)	$0,11 \pm 0,01$	0,3*	$0,26 \pm 0,05$	0,102 (0,003)

Т а б л и ц а 7

**Результаты МС-ИСП определения Ag и Au в образцах СЛг-1А и СЧС-1А после кислотного разложения и литературные данные, мкг/г**

Образец	СЛг-1А	СЛг-1			
	$C_{cp.} \pm \Delta$ ( $n=6$ )	$C_{арт.} \pm \Delta$ [28]	$C_{cp.} \pm \Delta$ ( $n=9$ ) [6]	$C_{cp.} (S)$ [13]	$C_{cp.} \pm \Delta$ [9]
Ag	$0,50 \pm 0,08$	$0,47 \pm 0,08$	$0,24 \pm 0,04$	0,39 (0,08)	$0,37 \pm 0,05$
Au	$1,9 \pm 0,7$	$2,5 \pm 0,3$	$2,09 \pm 0,47$	–	$2,6 \pm 0,2$
	СЧС-1А	СЧС-1			
	$C_{cp.} \pm \Delta$ ( $n=6-9$ )	$C_{арт.} \pm \Delta$ [27]	$C_{cp.} \pm \Delta$ ( $n=9$ ) [28]	$C_{cp.} (S)$ [12]	$C_{cp.} \pm \Delta$ [8]
Ag	$0,20 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,02$	$0,080 \pm 0,012$	0,113 (0,005)	$0,11 \pm 0,02$
Au	0,19 ( $S_f=100\%$ )	$0,10 \pm 0,02$	$0,0463 \pm 0,0188$	–	$0,12 \pm 0,02$

деляемых элементов и дополняют информацию об элементном составе кандидатов в СО. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для определения указанных элементов на основе микроволнового кислотного разложения нет необходимости предварительного обжига образцов. Предложенная методика с минимальным числом стадий отличается простотой выполнения, скоростью, обеспечивает достижение низких пределов обнаружения за счет выполнения всех стадий разложения в одном сосуде и использования специально очищенных реактивов.

### Заключение

С использованием двух способов пробоподготовки методом МС-ИСП с учетом и снижением спектрального и неспектрального влияния матрицы при измерениях определен микроэлементный состав кандидатов в СО черносланцевого типа СЧС-1А и СЛГ-1А. После сплавления определено содержание 42 элементов в образцах, из них 17 – в настоящей работе, погреш-

ность определения ( $S_r$ ) составила 2–9% для большинства элементов. С использованием микроволнового кислотного разложения дополнительно определены концентрации Be, Ag, Te, Au, Tl и Bi.

Предложенные методики пробоподготовки отличаются простотой и скоростью выполнения, минимальным числом стадий и доступным оборудованием для применения в геохимических и аналитических лабораториях.

В результате исследований получены новые данные по содержанию Te и Tl в обоих образцах, Sb и Bi в СЛГ-1А, ранее отсутствовавшие в аттестации СЛГ-1 и СЧС-1, а также Cd, W в обоих образцах и Mo, Sn в СЛГ-1А, уточняющие рекомендованные значения, что повышает уровень характеристики СО черносланцевого типа. При определении Ag и Au доказана необходимость увеличения размера навески до 1 г для обеспечения представительности пробы, погрешность определения ( $S_r$ ) составляет 15–16% для Ag, 39% для Au (СЛГ-1).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осинцева Е.В., Медведевских С.В., Кремлева О.Н., Студенок В.В., Анфилатова О.В., Баратова Н.С. // Эталоны. Стандартные Образцы. 2014. № 1. С. 6.
2. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. // Эталоны. Стандартные образцы. 2016. № 2. С. 16 (doi.org/10.20915/2077-1177-2016-0-2-16-35).
3. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. // J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 2. P. 129 (doi.org/10.1134/S1061934817020149).
4. Панова Е.Г., Енгальчев С.Ю., Фадин Я.Ю., Олейникова Г.А., Тихомирова И.Ю. // Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 789. EDN PTILYQ.
5. Petrov L.L., Kornakov Y.N., Korotaeva I.I., Anchutina E.A., Persikova L.A., Susloparova V.E., Fedorova I.N., Shibanov V.A. // Geostand. Geoanal. Res. 2004. Vol. 28. N 1. P. 89 (doi.org/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01045.x).
6. Tyutyunnik O.A., Nabiullina S.N., Kubrakova I.V. // Geochem. Int. 2023. Vol. 61. N 9. P. 989 (doi.org/10.31857/S0016752523090108).
7. Валл Г.А., Бронникова Н.А. // Аналитика и контроль. 2001. № 3. С. 245.
8. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я., Галузинская А.Х., Павлуцкая В.И., Сафронова Н.С. // Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М., 1994. С. 245.
9. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 8. С. 1238 (doi.org/10.15372/GiG20180808).
10. Li C., Chai C., Li X., Mao X. // Geostand. Newslett. 1998. Vol. 22. N 2. P. 195 (doi.org/10.1111/j.1751-908X.1998.tb00692.x).
11. Cherepanov A.A., Berdnikov N.V., Gaidashev V.V. // Russ. J. Pac. Geol. 2015. Vol. 34. N 4. P. 79.
12. Аношкина Ю.В., Асочакова Е.М., Бухарова О.В., Тишин П.А. // Вестн. ТГУ. 2012. № 359. С. 178.
13. Henrique-Pinto R., Barnes S.-J., Savard D., Mehdi S. // Geostand. Geoanal. Res. 2017. Vol. 41. N 1. P. 41 (doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00340.x).
14. Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli L. // Talanta. 2002. Vol. 58. P. 595 (doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00330-2).
15. Meisel Th., Schoner N., Paliulionyte V., Kahr E. // Geostand. Newslett. 2002. Vol. 26. N 1. P. 53 (doi.org/10.1111/j.1751-908X.2002.tb00623.x).
16. Yu Z., Robinson Ph., McGoldrick P. // Geostand. Newslett. 2001. Vol. 25. N 2-3. P. 199 (doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00596.x).
17. Bychkova Ya.V., Sinitsyn M.Yu., Petrenko D.B., Nikolaeva I.Yu., Bugaev I.A., Bychkov A.Yu. // Mosc. Univ. Phys. Bull. Series 4. Geology. 2016. N 6. P. 56 (doi.org/10.33623/0579-9406-2016-6-56-63).
18. Nikolaeva I.V., Palesskii S.V., Koz'Menko O.A., Anoshin G.N. // Geochem. Int. 2008. Vol. 46. N 10. P. 1016 (doi.org/10.1134/S0016702908100066).
19. Balaram V. // Geol. J. 2020. Vol. 56. N 5. P. 2300 (doi.org/10.1002/gj.4005).
20. Lum T.S., Leung K.S.Y. // J. Anal. At. Spectrom. 2016. Vol. 31. N 5. P. 1078. (doi.org/10.1039/C5JA00497G).
21. Николаева И.В., Палесский С.В. // Завод. лаб. диагност. матер. 2023. Т. 89. № 4. С. 5 (doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-4-5-15).
22. Nikolaeva I.V., Palesskiy S.V., Shaibalova A.S. // Geo-

- chem. Int. 2024. Vol. 62. T 11. P. 1219 (doi.org/10.31857/S0016752524110073).
23. Jingyu H., Zheng L., Haizhou W. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. Vol. 451. N 2. P. 329 (doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01406-4).
24. Simpson L.A., Thomsen M., Alloway B.J., Parker A. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. Vol. 16. N 12. P. 1375 (doi.org/10.1039/B107818F).
25. Sylvester P.J., Eggins S.M. // *Geostand. Newslett.* 1997. Vol. 21. N 2. P. 215 (doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00672.x).
26. Falkner K.K., Edmond J.M. // *Anal. Chem.* 1990. Vol. 62. N 14. P. 1477 (doi.org/10.1021/ac00213a024).
27. Jochum K.P., Weis U., Schwager B., Stoll B., Wilson S.A., Haug G.H., Andreae M.O., Enzweiler J. // *Geostand. Geoanal. Res.* 2016. Vol. 40. N 3. P. 333 (doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00392.x).
28. <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746> (дата обращения 20.10.2025).
29. Набиуллина С.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2024. 144 с.

### **Информация об авторах**

Ирина Викторовна Николаева – ст. науч. сотр. лаборатории изотопно-аналитической геохимии Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, канд. хим. наук (inikol@igm.nsc.ru);

Анастасия Сергеевна Шайбалова – инженер лаборатории изотопно-аналитической геохимии Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева (shaibalovaas@igm.nsc.ru);

Станислав Владиславович Палесский – ст. науч. сотр. лаборатории изотопно-аналитической геохимии Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, канд. хим. наук (stas@igm.nsc.ru).

### **Вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### **Соблюдение этических стандартов**

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 11.11.2025;  
одобрена после рецензирования 15.12.2025;  
принята к публикации 16.01.2025