

МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В ULTRAWAVE ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И РЕНИЯ ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ОКОНЧАНИЕМ

© 2023 г. С. В. Палесский^{a, *}, И. В. Николаева^a, О. А. Козьменко^a

^aИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
проспект академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: stas@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

В статье представлены первые результаты применения микроволновой системы реакторного типа UltraWAVE для пробоподготовки геологических образцов при температуре 250°C и давлении 82 бар с использованием смеси концентрированных азотной и соляной кислот (3 : 1). Определение элементов платиновой группы – Ru, Pd, Ir, Pt и Re после кислотного выщелачивания выполнено изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием на приборе высокого разрешения ELEMENT после отделения аналитов ионообменной хроматографией на катионите AG50Wx8. Определение моноизотопного родия проведено с использованием ¹⁹⁵Pt в качестве внутреннего стандарта. Достигнутые пределы обнаружения составляют от 0.003 нг/г (Ir) до 0.09 нг/г (Pt). Правильность определения ЭПГ и рения подтверждена на основе анализа международных стандартных образцов состава – GP-13, UB-N, BHVO-2. Предлагаемый подход значительно ускоряет и упрощает процедуру пробоподготовки геологических образцов для определения ЭПГ и рения по сравнению с использованием трубок Кариуса.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), изотопное разбавление (ИР), элементы платиновой группы (ЭПГ) и Re, микроволновая система UltraWAVE, трубки Кариуса (ТК)

DOI: 10.31857/S001675252307004X, EDN: TJZLXY

ВВЕДЕНИЕ

Определение ЭПГ и рения в геологических образцах является сложнейшей аналитической задачей как из-за низкой распространенности и неоднородного распределения их в породах, так и из-за проблем с пробоподготовкой трудноскрываемых образцов (Кубракова и др., 2020; Гребнева-Балюк, Кубракова, 2020; Meisel, Horan 2016; Qi et al., 2011). Для определения нанограммовых концентраций ЭПГ и рения изотопным разбавлением (ИР) с масс-спектрометрическим окончанием последнее время чаще всего используют кислотное выщелачивание в трубках Кариуса (ТК) (Qi et al., 2011; Ishikawa et al., 2014; Chu et al., 2013, 2015; Li et al., 2014, 2015; Puchtel et al., 2014; Zou et al., 2020; Sato et al., 2021; Nicklas et al., 2021; Paquet et al., 2022; Sun et al., 2021) и в системах высокого давления – НРА-S, Anton Paar, Graz (Wang, Becker, 2006; Meisel, Moser, 2007; Aulbach et al., 2019; Van Acken et al., 2016, 2018; Feignon et al., 2022). При использовании этих методик образцы обра-

батывают смесью соляной и азотной кислот в разных соотношениях (“царская водка” и обратная “царская водка”) при высоких температурах (240–270°C и до 300°C в ТК, 250–300°C в НРА-S). При этих условиях достигается равновесие между добавленными изотопными метками – трасерами и переведенными в раствор ЭПГ и рением в высшей степени окисления, что является необходимым требованием при определении концентраций ИР. Процесс занимает от нескольких часов в НРА-S до нескольких суток в ТК. Преимуществом этих способов пробоподготовки является достижение наиболее низких значений контрольного опыта по сравнению с пробирной плавкой или сочетанием кислотного разложения с доплавлением не растворившегося остатка с разными реактивами (Meisel, Horan, 2016; Qi et al., 2011; Меньшиков и др., 2016; Todand et al., 1995).

Кислотное выщелачивание в микроволновых системах применяется при определении ЭПГ и рения гораздо реже (Кубракова и др., 2020; Qi et al.,

Таблица 1. Сравнение принципов действия и *P-T* параметров, используемых при пробоподготовке в разных системах

Параметр	MARS-5	UltraWAVE	HPA-S	TK
Принцип действия	Микроволновый нагрев герметичных автоклавов	Микроволновый нагрев сосудов по технологии Single Reaction Chamber (SRC)	Теплообменный нагрев кварцевых или стеклоуглеродных сосудов в герметичном реакторе	Нагрев запаянных стеклянных трубок в реакторе
Предельно допустимые рабочие условия	$T = 200^\circ\text{C}$ $P = 24$ бар	$T = 280^\circ\text{C}$ $P = 190$ бар	$T = 250^\circ\text{--}320^\circ\text{C}$ $P > 100$ бар	$T = 250^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$ $P > 100$ бар

2011; Todand et al., 1995; Кубракова, Торопченкова, 2013; Палесский и др., 2009; Voch et al., 2002), хотя достоинством таких систем является как увеличение скорости проходящих при пробоподготовке физико-химических процессов, так и уменьшение привнесенных загрязнений за счет использования закрытых сосудов и меньших количеств реагентов (Кубракова, Торопченкова, 2013). Нами было показано, что температура и давление, используемые в микроволновой системе MARS-5, не позволяют добиться изотопного равновесия для иридия, в результате чего определяемые концентрации иридия в анализируемых стандартных образцах GP-13 и UB-N были систематически занижены (Палесский и др., 2009). Однако, микроволновая система реакторного типа UltraWAVE, в которой, за счет подачи инертного газа в реактор перед началом нагрева, достигается более высокое давление в сосудах для выщелачивания, по параметрам пробоподготовки сравнима с ТК и HPA-S (табл. 1). Микроволновая система UltraWAVE может оказаться не только эффективным инструментом для пробоподготовки, но и способствовать сокращению требуемого для этого времени. Немаловажным фактором выбора в пользу использования этой автоматизированной системы является удобство работы, позволяющее избежать трудностей и рисков, которые существуют при использовании ТК (Козьменко и др., 2011).

Таким образом, целью настоящей работы является оценка эффективности микроволновой системы UltraWAVE для пробоподготовки геологических образцов с последующим определением ЭПГ и рения методом ИР с масс-спектрометрическим окончанием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты анализа

В качестве исследуемых образцов для проверки и подтверждения правильности разработанной методики определения ЭПГ и рения использовали международные стандартные образцы состава: базальт BHVO-2 (US Geological Survey, США), серпентинит UB-N (Association Nationale

de la Recherche Technique, Франция), шпинелевый лерцолит – GP-13. Содержание некоторых ЭПГ (Ru, Pt, Ir) и рения аттестовано только в BHVO-2 (Jochum et al., 2016), а для стандартных образцов UB-N и GP-13 на сайте GeoReM (URL: http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp.31) собраны многочисленные данные, полученные с использованием разных инструментальных методов и способов перевода определяемых элементов в раствор.

Оборудование и реактивы

Для выполнения всех исследований использовали только специально очищенные реактивы: деионизованную воду MilliQ (сопротивление >18.2 МΩ/см), соляную и азотную кислоты марки “ОСЧ”, дважды перегнанные методом sub-boiling на установках DuoPure фирмы Milestone. Взвешивание навесок выполняли на аналитических весах Sartorius BP211D (Германия) с точностью до четвертого знака. Полученные после разложения на микроволновой системе UltraWAVE смеси центрифугировали на центрифуге SIGMA 3-16L. Хроматографическое отделение аналитов проводили на ионообменных колонках с использованием катионита AG50Wx8 (Палесский и др., 2009).

Химическая пробоподготовка геологических образцов

На стадии взвешивания к навескам анализируемых стандартных образцов (0.2–0.3 г) в кварцевых пробирках добавляли трасеры, обогащенные стабильными изотопами – ^{99}Ru , ^{106}Pd , ^{191}Ir , ^{194}Pt , ^{185}Re , количество которых рассчитывали на основе содержания определяемых аналитов в образцах. Приливали 1.5 мл концентрированных кислот с соотношением $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$. Пробирки с неплотно прилегающими крышками устанавливали в штатив и помещали в герметичный реактор микроволновой системы UltraWAVE (рис. 1). Реактор представляет собой сосуд из нержавеющей стали, внутри которого расположен стакан из политетрафторэтилена, заполненный базовым раствором (150 мл воды с добавлением 5 мл концен-



Рис. 1. Микроволновая система UltraWAVE (Milestone, Италия).

трированной азотной кислоты). Далее реактор закрывали сверху плотной крышкой и фиксировали зажимом, после чего в него нагнетали инертный газ – аргон, стандартное начальное давление для микроволновой системы UltraWAVE составляло 40 бар. Далее подавалось микроволновое излучение (мощность – 1500 Вт), которое поглощается в первую очередь базовым раствором, что гарантирует равномерный нагрев всех проб без вращения пробирок. Управление микроволновой системой осуществляется с помощью специального терминала с сенсорным экраном, таким образом, процесс пробоподготовки максимально автоматизирован (Michel, 2010).

Режим микроволнового воздействия включал одну стадию – в течение 30 мин нагревание, затем в течение 1 ч выдерживание при 250°C, давление при этом достигало 82 бар. После этого систему охлаждали до комнатной температуры, затем сбрасывали давление по заданной программе.

В процессе обработки образцов в микроволновой системе UltraWAVE за счет кислотного выщелачивания ЭПГ и рения достигалось изотопное равновесие в растворе с добавленными трасерами. Полученные растворы упаривали до влажных солей, переводили в хлорокомплексы, центрифугировали и отделяли ионообменной хроматографией от матрицы на катионите AG-50Wx8. Для анализа собирали второй и третий миллилитр элюента, где наблюдалась максимальная концентрация ЭПГ и рения. В качестве элюента использовали 0.6 М HCl (Палесский и др., 2009). Конечные растворы по уровню кислотности и общему содержанию солей соответствуют требованиям МС-ИСП анализа растворов и пригодны для измерений без разбавления.

МС-ИСП измерения

Полученные растворы анализировали на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктив-

Таблица 2. Изотопные отношения (ИО) и концентрации (C_{cp} , нг/мл) элементов в трасерах

Изотопы	Ru ⁹⁹ /Ru ¹⁰¹	Pd ¹⁰⁶ /Pd ¹⁰⁵	Re ¹⁸⁵ /Re ¹⁸⁷	Ir ¹⁹¹ /Ir ¹⁹³	Pt ¹⁹⁴ /Pt ¹⁹⁵
ИО ± 2σ	235 ± 1	134.2 ± 0.4	36.4 ± 0.1	50.8 ± 0.1	47.9 ± 0.1
C_{cp} ± 2σ	42.0 ± 0.3	106.0 ± 0.3	14.5 ± 0.2	36.0 ± 0.2	116 ± 1

Таблица 3. Изотопы, используемые для определения ЭПГ и рения и возможные наложения

Элемент	Масса, а.е.м.	Возможные наложения	
		изобары	молекулярные ионы
Ru	99	—	Ni ⁶² Cl ³⁷ , Ni ⁶⁴ Cl ³⁵ , Zn ⁶⁴ Cl ³⁵ , Ni ⁶¹ Ar ³⁸ , Cu ⁶³ Ar ³⁶ , Co ⁵⁹ Ar ⁴⁰
Ru	101	—	Rb ⁸⁵ O ¹⁶ , Ni ⁶⁴ Cl ³⁷ , Zn ⁶⁴ Cl ³⁷ , Zn ⁶⁶ Cl ³⁵ , Ni ⁶¹ Ar ⁴⁰ , Cu ⁶⁵ Ar ³⁶
Pd	105	—	Y ⁸⁹ O ¹⁶ , Cu ⁶⁵ Ar ⁴⁰
Pd	106	Cd ¹⁰⁶	Zr ⁹⁰ O ¹⁶ , Mo ⁹⁰ O ¹⁶ , Zn ⁶⁶ Ar ⁴⁰
Re	185	—	Tm ¹⁶⁹ O ¹⁶
Re	187	Os ¹⁸⁷	Yb ¹⁷¹ O ¹⁶
Ir	191	—	Lu ¹⁷⁵ O ¹⁶
Ir	193	—	Hf ¹⁷⁷ O ¹⁶
Pt	194	—	Hf ¹⁷⁸ O ¹⁶
Pt	195	—	Hf ¹⁷⁹ O ¹⁶

Таблица 4. Данные контрольного опыта ($n = 8$) и достигнутые пределы обнаружения (C_{min}) ЭПГ и рения в твердом образце

Элемент	Ru	Rh	Pd	Re	Ir	Pt
Контрольный опыт, нг	0.009	0.0005	0.01	0.002	0.0005	0.017
C_{min} , нг/г	0.06	0.003	0.07	0.02	0.003	0.09

но-связанной плазмой ELEMENT производства Finnigan MAT (Германия) в Институте геологии и минералогии СО РАН. Содержание определяемых элементов рассчитывали по формулам ИР, исходя из измеренных соотношений пар выбранных изотопов Ru⁹⁹/Ru¹⁰¹, Pd¹⁰⁶/Pd¹⁰⁵, Re¹⁸⁵/Re¹⁸⁷, Ir¹⁹¹/Ir¹⁹³, Pt¹⁹⁴/Pt¹⁹⁵. Предварительно определяли необходимые характеристики трасеров, к которым относятся изотопный состав и концентрация (табл. 2). Определение концентрации моноизотопного родия, для которого неприменим метод изотопного разбавления, выполнено с использованием ¹⁹⁵Pt в качестве внутреннего стандарта (Савельев и др., 2018).

Измерение массовых пиков ЭПГ и рения выполняли как в низком, так и в среднем разрешении, для отделения возможных молекулярных наложений. Кроме этого, проводили измерение пиков тех изотопов, которые могут вызывать наложения в виде хлоридов, аргидов и оксидов (табл. 3), для оценки степени отделения аналитов от мешающих элементов. Было установлено, что

отделение элементов, создающих спектральные наложения на определяемые изотопы ЭПГ и рения, достигало более 99%. Для коррекции изобарных наложений Cd¹⁰⁶ на Pd¹⁰⁶ и Os¹⁸⁷ на Re¹⁸⁷ использовали рекомендованные величины распространенностей изотопов (Rosman, Taylor, 1998).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 4 приведены содержания ЭПГ и рения, полученные в работе в контрольном опыте, выполнение которого включало все стадии химической пробоподготовки в отсутствии образца, и пределы обнаружения, рассчитанные по 3σ вариации значений контрольного опыта при пересчете на твердую пробу с учетом используемой навески (0.3 г). Достигнутые пределы обнаружения достаточно низкие для определения ЭПГ и рения в стандартных образцах, представляющих мантийные породы.

Результаты определения ЭПГ и рения в стандартных образцах GP-13, UB-N и BHVO-2, полу-

Таблица 5. Результаты определения ЭПГ и рения в стандартных образцах (нг/г) и литературные данные

Элемент	Ru	Rh	Pd	Re	Ir	Pt
GP-13						
C ₁	–	–	–	0.31	3.24	–
C ₂	–	–	–	0.33	3.94	–
C ₃	6.66	1.06	5.98	0.32	3.54	6.38
C ₄	6.65	1.05	6.08	0.31	3.31	7.02
C _{cp}	6.66	1.06	6.03	0.32	3.5	6.7
(S _r , %)				(2.8)	(8.6)	
C _{cp} (S _r , %)	6.76	1.54	5.57	0.28	3.6	6.44
(Козьменко и др., 2011)	(6.9)	(17)	(13)	(15)	(5.2)	(16)
C _{cp} (S _r)	6.25	1.25	5.68	0.320	3.33	6.69
(Meisel, Moser, 2004)	(0.063)	(0.095)	(0.047)	(0.071)	(0.028)	(0.10)
C _{cp} (S)	6.79	–	6.28	0.304	3.48	7.7
(Liu et al., 2018)	(0.01)		(0.7)	(0.02)	(0.54)	(1.28)
UB-N						
C ₁	6.2	1.00	5.27	0.23	2.97	6.09
C ₂	5.9	0.97	5.43	0.21	3.05	6.12
C _{cp}	6.1	0.99	5.35	0.22	3.01	6.11
C _{cp} (S _r , %)	6.43	1.1	5.85	0.19	3.16	7.31
(Fisher-Godde et al., 2011)	(5.9)	(9.5)	(3.4)	(13)	(7)	(6.4)
C _{cp} (1σ)	6.6	–	5.9	0.184	3.27	7.37
(Aulbach S. et al., 2019)	(0.37)		(0.16)	(0.04)	(0.21)	(0.31)
C _{cp} (2σ)	6.6	–	6.11	0.188	3.35	7.2
(Zou et al., 2020)	(0.71)		(0.4)	(0.027)	(0.59)	(0.65)
BHVO-2						
C ₁	0.12	0.71	2.6	0.63	0.04	6.3
C _{cp} (Δ)	0.125	0.7	2.7	0.543	0.07	8.9
(Jochum et al., 2016)	(0.018)		(0.4)	(0.029)	(0.011)	(1.6)

ченные нами после микроволновой пробоподготовки в UltraWAVE, вместе с литературными данными приведены в табл. 5

В первых экспериментах был проанализирован стандартный образец GP-13 с определением двух элементов – Ir и Re. Иридий был выбран в связи с тем, что, как указывалось ранее, результаты по его определению с использованием нами микроволновой системы MARS-5, были систематически занижены, и необходимо было оценить эффективность предложенной пробоподготовки в UltraWAVE для определения этого элемента. Выбор Re обусловлен его наиболее низким уровнем содержания в GP-13 из всех определяемых элементов. Полученные в данной работе средние значения концентраций как Re, так и Ir в пределах погрешности анализа хорошо согласуются с литературными данными (табл. 5), также полученными ИР с масс-спектрометрическим окончанием, но с использованием разных способов перевода опреде-

ляемых элементов в раствор – в ТК (Zou et al., 2020; Козьменко и др., 2011; Liu et al., 2018) и в НРА (Meisel, Moser, 2004; Aulbach S. et al., 2019; Fisher-Godde et al., 2011).

Таким образом, используемые при анализе GP-13 условия пробоподготовки в микроволновой системе UltraWAVE обеспечивают необходимые условия для корректного определения Ir и Re изотопным разбавлением. Относительное стандартное отклонение определения составило 2.8 и 8.6%.

Концентрации остальных элементов – Ru, Rh, Pd и Pt в GP-13, определенные в работе, в пределах погрешности входят в интервал значений, полученных в цитируемой литературе (табл. 5), подтверждая применимость кислотной обработки в микроволновой системе UltraWAVE, наряду с пробоподготовкой в ТК и НРА, для определения ЭПГ и рения.

Первые результаты, полученные при анализе стандартных образцов UB-N и BHVO-2 (табл. 5), также свидетельствуют о перспективности дальнейших экспериментов по применению описываемой методики микроволнового кислотного выщелачивания.

Следует отметить, что уровень содержания ЭПГ и рения в образцах GP-13 и UB-N примерно одинаковый, а в BHVO-2 существенно ниже для Ru и Ir, что приводит к увеличению погрешности анализа. Для BHVO-2 во многих цитируемых статьях отмечается наличие nugget – эффекта (Li et al., 2014; Meisel, Moser J., 2007), а также делается вывод о необходимости применения плавиковой кислоты при пробоподготовке, наряду со смесью соляной и азотной кислот, для корректного определения ЭПГ и рения (Li et al., 2015; Zou et al., 2020), что может быть предметом дальнейших исследований.

Таким образом, первые эксперименты по применению микроволновой системы UltraWAVE (мощность до 1500 Вт) для кислотной пробоподготовки геологических образцов ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 82$ бар, время обработки – 1.5 ч), выполненные на стандартных образцах GP-13, UB-N и BHVO-2, свидетельствуют о достижении изотопного равновесия между трасерами и переведенными в раствор ЭПГ и рением, что позволяет определять их концентрации на уровне нг/г и менее в твердых геологических образцах методом ИР с ИСП-МС после хроматографического отделения. Методика пробоподготовки в микроволновой системе отличается экспрессностью и безопасностью по сравнению с ТК и сравнимыми пределами обнаружения аналитов.

Коллектив авторов выражает глубокую признательность редакции журнала, внимательным рецензентам и лично научному редактору статьи заведующему лабораторией, заместителю директора, доктору химических наук, член-корр. РАН профессору Колотову Владимиру Пантелеймоновичу за плодотворное сотрудничество и всестороннюю помощь в работе над статьей.

Работа выполнена в соответствии с научной темой FWZN-2022-0032, номер государственного учета: 122041400171-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В. (2020) Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможности и ограничения. *Журнал аналитической химии*. **75**(3), 195–208.

Козьменко О.А., Палесский С.В., Николаева И.В., Томас В.Г., Аношин Г.Н. (2011) Усовершенствование методики химической подготовки геологических образцов в трубках Кариуса для определения элементов

платиновой группы и рения. *Аналитика и контроль*. **15**(4), 378–385.

Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Тютюнник О.А. (2020) Определение ЭПГ и золота в геохимических объектах: опыт использования спектрометрических методов. *Геохимия*. **65**(4), 328–342.

Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A. (2020) Au and PGE Determination in Geochemical Materials: Experience in Applying Spectrometric Techniques. *Geochem. Int.* **58**(4), 377–390.

Кубракова И.В., Торопченкова Е.С. (2013) Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях. *Журнал аналитической химии*. **68**(6), 524–534.

Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольников Ю.В. (2016) Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8. *Аналитика и контроль*. **20**(3), 190–201.

Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. (2009) Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием. *Журнал аналитической химии*. **64**(3), 287–291.

Савельев Д.П., Палесский С.В., Портнягин М.В. (2018) Элементы платиновой группы в базальтах офиолитового комплекса п-ова Камчатский мыс (Восточная Камчатка): источники вещества. *Геология и геофизика*. **59**(12), 1997–2010.

Aulbach S., Sun J., Tappe S., Gerdes A. (2019) Effects of multi-stage rifting and metasomatism on HSE-187Os/188Os systematics of the cratonic mantle beneath SW Greenland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **174**(2), 3.

Boch K., Schuster M., Risse G., Schwarzer M. (2002) Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust. *Anal. Chim. Acta*. **459**(2), 257–265.

Chu Z., Harvey J., Liu C.-Z., Guo J.-H., Wu F.-Y., Tian W., Zhang Y.-L., Yang Y.-H. (2013) Source of highly potassic basalts in northeast China: Evidence from Re–Os, Sr–Nd–Hf isotopes and PGE geochemistry. *Chem. Geol.* **357**, 52–66.

Chu Z., Yan Y., Chen Z., Guo J., Yang Y., Li C., Zhang Y. (2015) Comprehensive Method for Precise Determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd Concentrations and Os Isotopic Compositions in Geological Samples. *Geostand. Geoanal. Res.* **39**(2), 151–169.

Feignon J.-G., Schulz T., Koeberl C. (2022) Search for a meteoritic component within the impact melt rocks of the Chicxulub impact structure peak ring, Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **323**, 74–101.

Fisher-Godde M., Becker H., Wombacher F. (2011) Rhenium, gold and other highly siderophile elements in orogenic peridotites and peridotite xenoliths. *Chem. Geol.* **280**, 365–383.

Ishikawa A., Senda R., Suzuki K., Dale C.W., Meisel T. (2014) Re-evaluating digestion methods for highly siderophile element and ^{187}Os isotope analysis: Evidence from geological reference materials. *Chem. Geol.* **384**, 27–46.

- Jochum K.P., Weis U., Schwager B., Stoll B., Wilson S.A., Haug G.H., Andrae M.O., Enzweiler J. (2016) Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **40**(3), 333-350.
- Li J., Jiang X.-Y., Xu J.-F., Zhong L.-F., Wang X.-C., Wang G.-Q., Zhao P.-P. (2014) Determination of Platinum-Group Elements and Re-Os Isotopes using ID-ICP-MS and N-TIMS from a Single Digestion after Two-Stage Column Separation. *Geostand. Geoanal. Res.* **38**(1), 37-50.
- Li J., Zhao P.-P., Liu J., Wang X.-C., Yang Yang A., Wang G.-Q., Xu J.-F. (2015) Reassessment of Hydrofluoric Acid Desilicification in the Carius Tube Digestion Technique for Re-Os Isotopic Determination in Geological Samples. *Geostand. Geoanal. Res.* **39** (1), 17-30. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.00299.x>
- Liu J., Brin L.E., Pearson D.G., Bretschneider L., Luguet A., van Acken D., Kjarsgaard B.A., Riches A.J.V., Miskovic A. (2018) Diamondiferous Paleoproterozoic mantle roots beneath Arctic Canada: A study of mantle xenoliths from Parry Peninsula and Central Victoria Island *Geochim. Cosmochim. Acta.* **239**, 284-311.
- Meisel T. C., Horan M. F. (2016) Analytical Methods for the Highly Siderophile Elements. *Rev. Mineral. Geochem.* **81**(1), 89-106.
- Meisel T., Moser J. (2004) 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.* **208**, 319-338.
- Meisel T., Moser J. (2007) Platinum-Group Element and Rhenium Concentrations in Low Abundance Reference Materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **28**(2), 233-250.
- Michel T. (2010) Breaking the Sample Preparation Bottleneck With a New Approach to Microwave Digestion. *Am. Lab.* **42**(11), 32-35.
- Nicklas R.W., Brandon A.D., Waight T.E., Puchtel I.S., Day J.M.D. (2021) High-precision Pb and Hf isotope and highly siderophile element abundance systematics of high-MgO Icelandic lavas. *Chem Geol.* **582**, 120436.
- Paquet M., Day J.M.D., Brown D.B., Waters C.L. (2022) Effective global mixing of the highly siderophile elements into Earth's mantle inferred from oceanic abyssal peridotites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **316**, 347-362.
- Puchtel I.S., Walker R.J., Touboul M., Nisbet E.G., Byerly G.R. (2014) Insights into early Earth from the Pt-Re-Os isotope and highly siderophile element abundance systematics of Barberton. Komatiites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **125**, 394-413.
- Qi L., Gao J., Huang X., Hu J., Zhou M.-fu, Zhong H. (2011) An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 1900-1904.
- Rosman K.J.R., Taylor P.D.P. (1998) Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **70**(1), 217-235.
- Sato H., Ishikawa A., Onoue T., Tomimatsu Y., Rigo M. (2021) Sedimentary record of Upper Triassic impact in the Lagonegro Basin, southern Italy: Insights from highly siderophile elements and Re-Os isotope stratigraphy across the Norian/Rhaetian boundary. *Chem. Geol.* **586**:120506.
- Sun N., Brandon A. D., Forman S. L., Waters M. R. (2021) Geochemical evidence for volcanic signatures in sediments of the Younger Dryas event. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **312**, 57-74.
- Todand M.M., Jarvis I., Jarvis K.E. (1995) Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS. *Chem. Geol.* **124**(1-2), 21-36.
- Van Acken D., Hoffmann J.E., Schorscher J.H.D., Schulz T., Heuser A., Luguet A. (2016) Formation of high-Al komatiites from the Mesoarchean Quebra Osso Group, Minas Gerais, Brazil: Trace elements, HSE systematics and Os isotopic signatures. *Chem. Geol.* **422**, 118-121.
- Wang Z., Becker H. (2006) Abundances of Sulfur, Selenium, Tellurium, Rhenium and Platinum-Group Elements in Eighteen Reference Materials by Isotope Dilution Sector-Field ICP-MS and Negative TIMS. *Geostand. Geoanal. Res.* **38**(2), 189-209.
- Zou Z., Wang Z., Cheng H., He T., Liu Y., Chen K., Hu Z.-C., Liu Y. (2020) Comparative determination of mass fractions of elements with variable chalcophile affinities in geological reference materials with and without HF-desilicification. *Geostand. Geoanal. Res.* **44**(3), 501-521.