ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ ИМ. АКАДЕМИКА А.Н. ЗАВАРИЦКОГО УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Червяковская Мария Владимировна

Определение микроэлементного и изотопного (U-Pb, Lu-Hf) состава природных полигенных (полихронных) зерен циркона ЛА-ИСП-МС-методом

Специальность 1.4.2. Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель академик РАН, доктор геол.-мин. наук Вотяков Сергей Леонидович

Екатеринбург 2022

Оглавление

ОГЛАВЛЕНИЕ
ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. МЕТОД ЛА-ИСП-МС В ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО (LU-HF, U-PB) СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ЦИРКОНОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)14
1.1. ЛОКАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО (LU-HF, U-PB) СОСТАВА ЦИРКОНОВ14
1.2 ВЛИЯНИЕ ОПЕРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ТОЧНОСТЬ АНАЛИЗА ЛА-ИСП- MC 21
1.3 СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ АНАЛИЗА ЛА-ИСП-МС
1.4 МИНЕРАЛ-ГЕОХРОНОМЕТР ЦИРКОН: СОСТАВ, ЗОНАЛЬНОСТЬ, РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ, ОБРАЗЦЫ СРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЛА-ИСП-МС- АНАЛИЗА
1.5 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ
ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА
2.1. ОБОРУДОВАНИЕ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ
2.1.1. МНОГОКОЛЛЕКТОРНЫЙ МС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ NEPTUNE PLUS
2.1.2. КВАДРУПОЛЬНЫЙ MC NEXION 300S
2.1.3. ПРИСТАВКА ДЛЯ ЛА NWR 213
2.1.4. МИКРОАНАЛИЗАТОР САМЕСА SX100 И СЭМ JEOL JSM6390LV С ПРИСТАВКОЙ HORIBA H-CLUE IHR500
2.1.5. КОНФОКАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР КРС LABRAM HR800 EVOLUTION45
2.2. РЕАКТИВЫ, РАБОЧИЕ РАСТВОРЫ, ГАЗЫ, ОБРАЗЦЫ СРАВНЕНИЯ
2.2.1. РЕАКТИВЫ, РАБОЧИЕ РАСТВОРЫ, ГАЗЫ
2.2.2. ОБРАЗЦЫ СРАВНЕНИЯ (ТАБЛИЦА 2.2.2.1)
2.3. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА
2.3.1. МЕТОДИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ПОДГОТОВКИ ПРОБ АКЦЕССОРНЫХ ЦИРКОНОВ ДЛЯ ЛА-ИСП-МС-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО U-PB, LU-HF COCTABA
2.3.2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ BSE- И CL - ИЗОБРАЖЕНИЙ ЦИРКОНА
2.3.3. МЕТОДИКИ МИКРОАНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЦИРКОНА

2.3.4. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД НА СПЕКТРАХ КРС ЦИРКОНА	51
2.3.5. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ КЛ ЦИРКОНА	52
2.3.6. ЛА-ИСП-МС МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО U-PB, LU-HF COCTABA	53
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ЛА-ИСП-МС МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО И U- PB, LU-HF ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ЗЕРЕН ЦИРКОНА	56
3.1. ЛА-ИСП-МС МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА	56
3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ ²⁰⁷ <i>PB</i> / ²⁰⁶ <i>PB</i> , ²⁰⁶ <i>PB</i> / ²³⁸ <i>U</i> , ²⁰⁷ <i>PB</i> / ²³⁵ <i>U</i> И PB/U-ДАТИРОВАНИЕ ЦИРКОНА	63
3.2.1. АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА U-PB В ЦИРКОНЕ НА ИСП-МС NEPTUNE C ЛА ПРИСТАВКОЙ NWR 213	64
3.2.2. АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА U-PB НА ИСП-МС NEXION С ЛА ПРИСТАВКОЙ NWR 213	84
3.3. АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА LU-HF В ЦИРКОНЕ НА ИСП-МС NEPTUNE С ЛА ПРИСТАВКОЙ NWR 213	98
ГЛАВА 4. ЛА-ИСП-МС-АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО И U-PB, LU-HF ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ ЦИРКОНА: АПРОБАЦИЯ МЕТОДИК10	08
4.1. АПРОБАЦИЯ МЕТОДИК ЛА-ИСП-МС-АНАЛИЗА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО U-PB, LU-HF COCTABA НА ОБРАЗЦАХ СРАВНЕНИЯ ЦИРКОНА	08
4.2. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КАК ОСНОВА ДЛЯ ВЫБОРА ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ ПРИ ЛА-ИСП-МС-АНАЛИЗЕ ЦИРКОНА11	14
ГЛАВА 5. ЛА-ИСП-МС-АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО И U-PB, LU-HF ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГОМОГЕННЫХ (МОНОХРОННЫХ) ЗЕРЕН ЦИРКОНА: АПРОБАЦИЯ МЕТОДИК НА ПРИМЕРЕ ПРОБ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ И АЛМАЗОНОСНЫХ РОССЫПЕЙ ЯКУТИИ	26
5.1. ПИРКОНЫ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ ЯКУТСКОЙ АЛМАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ 12	20 26
5.2. ЦИРКОНЫ А ЛМАЗОНОСНЫХ РОССЫЛЕЙ ЯКУТИИ 14	20 42
ГЛАВА 6. ЛА-ИСП-МС-АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО И U-PB, LU-HF ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ПОЛИГЕННЫХ (ПОЛИХРОННЫХ) ЗЕРЕН ЦИРКОНА: АПРОБАЦИЯ МЕТОДИК НА ПРИМЕРЕ ПРОБ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ УРАЛА И РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ	+2 54
6.1. ЦИРКОН ЛЕПТИНИТОВ ТАЛДЫКСКОГО БЛОКА МУГОДЖАР (КАЗАХСТАН) 15	55
6.2. ЦИРКОН ИЗ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНОГО ДИОРИТА ЧЕЛЯБИНСКОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)	62

6.3. ЦИРКОН ИЗ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ГРАНИТА ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ФАЗЫ НЕПЛЮЕВСКОГО ПЛУТОНА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)	
6.4. ЦИРКОН ИЗ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ ГРАНАТИТОВ МИНДЯКСКОГО ЛЕРЦОЛИТОВОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)	
6.5. ЦИРКОН МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	192
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	
ПРИЛОЖЕНИЕ А	

Введение

Актуальность темы исследования

Одним из важных и актуальных направлений работы в области аналитического обеспечения геолого-геохимических исследований является разработка и развитие высокоточных, локальных и экспрессных методик определения элементного и изотопного состава минеральных объектов, в частности, циркона (ZrSiO4), типичного акцессорного минерала магматических, метаморфических и осадочных горных пород, Hf, U, Th концентратора И лантаноидов, минерала-геохронометра И геотермобарометра. Геохронометрические и термобарометрические исследования циркона базируются на данных по его микроэлементному составу и значениям изотопных отношений ²⁰⁶Pb/²³⁸U, ²⁰⁷Pb/²³⁵U, ²⁰⁸Pb/²³²Th, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf и $^{176}Lu/^{177}Hf.$ Последние используются для U-Pb-датирования минерала и расчета модельного Hf-возраста источника вещества; отношение ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf, отражающее процесс накопления радиогенного ^{176}Hf при распаде радиоактивного изотопа ^{176}Lu , используется как важный генетический индикатор.

Традиционно исследования U-Pb- и Lu-Hf-изотопного состава циркона базируются на анализе растворов проб циркона с использованием метода ТИМС [1]. Развитие приборной и методической базы для ЛА-ИСП-МС-анализа создало основу для новой дисциплины – «локальной» изотопной геохронологии циркона. Совместное локальное определение изотопов U-Pb и Lu-Hf в зерне циркона позволяет рассчитать первичное отношение ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hft, несущее информацию о возрастной гетерогенности источников магм, и модельный возраст минерала TDM [1]. Несмотря на то, что точность определения изотопных отношений в ТИМС выше, этот трудоемкий метод, требующий использования ультрачистых реагентов и работы в особо-чистых помещениях при пробоподготовке, становится менее востребованным, чем низкозатратный экспрессный ЛА-ИСП-МС-анализ, использующий минимальную пробоподготовку, но обеспечивающий высокую локальность датировок, что принципиально важно для полигенных (полихронных – «разновозрастных») зерен циркона. Правильность и точность ЛА-ИСП-МС-анализа определяется целым рядом

факторов: типом МС, его чувствительностью, разрешением и временным дрейфом, типом ЛА-приставки, длиной волны излучения и формой импульса лазера, выбором ОС и др. Исследования последних десятилетий были направлены на подбор аналитического оборудования и развитие методик для решения задач ЛА-ИСП-МСанализа циркона (см. например [2, 3]). При реализации метода на определенной, в том числе новой модификации МС и ЛА-приставки, требуется детальная проработка методики, включающая (1) выбор условий работы приборов на основе изучения влияния операционных параметров оборудования на величину аналитического сигнала и точность определения; (2) минимизацию эффектов элементного фракционирования на основе анализа процесса испарения и формирования аэрозоля частиц ОС и пробы циркона; (3) апробацию методики на ОС и разнообразных природных пробах циркона (внутрилабораторных ОС). Актуальным и сегодня остается решение методических проблем, возникающих при ЛА-ИСП-МС-анализе полигенных (полихронных) зерен циркона, в частности, учет влияния матричных эффектов при абляции подобных зерен циркона (их различных зон) и подбор ОС, необходимых для исправления инструментальной массовой и эле¬ментной погрешности измерения, коррекция содержания изотопов Pb на используемом MC [4, 5]. При ЛА-ИСП-МС-анализе задача «преобразования» масс-спектра в концентрацию изотопные отношения сталкивается трудностями элементов ИЛИ с из-за ограниченного числа ОС в виде соответствующей сертифицированной гомогенной матрицы минерала, которая должна максимально соответствовать по свойствам исследуемой природной пробе. Все изложенное обосновывает актуальность дальнейших работ по развитию ЛА-ИСП-МС-методик анализа.

Степень разработанности темы исследования

Традиционно исследования U-Pb и Lu-Hf изотопного состава циркона базируются на анализе растворов проб с использованием метода ТИМС [1]. Развитие приборной и методической базы с использованием ионных пучков и ЛА для получения масс-спектра пробы создало основу для новой дисциплины – «локальной» изотопной геохронологии циркона. Несмотря на то, что точность определения изотопных отношений в ТИМС выше, этот трудоемкий метод, требующий использования ультрачистых реагентов и работы в особо-чистых помещениях при пробоподготовке, становится менее востребованным, чем низкозатратный

экспрессный ЛА-ИСП-МС-метод, требующий минимальной пробоподготовки, но обеспечивающий высокую локальность датировок, что принципиально важно для полигенных (полихронных) зерен циркона. Правильность и точность ЛА-ИСП-МС анализа определяется целым рядом факторов: типом МС, его чувствительностью, разрешением и временным дрейфом, типом приставки для ЛА, длиной волны излучения и формой импульса лазера, используемым ОС, позволяющим провести учет влияния матричных эффектов и фракционирования. При ЛА-ИСП-МС анализе задача «преобразования» масс-спектра в концентрацию элементов или изотопные отношения сталкивается с трудностями из-за ограниченного числа ОС в виде соответствующей сертифицированной гомогенной матрицы минерала. Таким образом, и до настоящего времени сохраняет актуальность решение проблемы подбора ОС, соответствующих по матрице природным пробам разнообразного состава и свойств. В большинстве работ (см. например [6, 7]) выбор ОС носит случайный субъективный характер, тем самым не учитывается влияние отмеченных выше эффектов на результаты измерения. ЛА-ИСП-МС метод в реализации на определенном типе МС требует детальной проработки методики анализа – процесса испарения пробы и формирования аэрозоля частиц для плазменной горелки с минимизацией эффектов элементного фракционирования пробы. Методические работы в области микроэлементного и изотопного ЛА-ИСП-МС анализа остаются актуальными и сегодня.

Цель работы _ разработка ЛА-ИСП-МС-методик определения микроэлементного состава и изотопных отношений ${}^{206}Pb/{}^{238}U$, ${}^{207}Pb/{}^{235}U$, ${}^{208}Pb/{}^{232}Th$. ²⁰⁷*Pb*/²⁰⁶*Pb*, ¹⁷⁶*Hf*/¹⁷⁷*Hf*, ¹⁷⁶*Lu*/¹⁷⁷*Hf* в природных полигенных (полихронных) цирконах с использованием ИСП-МС Neptune Plus и NexION 300S; апробация методик на серии международных ОС циркона и представительной выборке зерен циркона из различных пород Урала и Русской платформы, кимберлитовых трубок И алмазоносных россыпей арктических территорий Якутии; U-Pb-датирование проб, исследование В них изотопной Lu-Hf-системы И локальных оптикоспектроскопических характеристик.

Задачи работы:

1) исследование влияния операционных параметров ИСП-МС Neptune Plus, NexION 300S и ЛА-приставки NWR 213 на величину аналитического сигнала, параметры

элементного фракционирования, точность определения микроэлементного состава и изотопных отношений в полигенных (полихронных) цирконах;

2) выбор рабочих условий и постановка ЛА-ИСП-МС-методик определения микроэлементного состава и исследования U-Pb и Lu-Hf изотопных систем в природных полигенных (полихронных) цирконах;

3) определение микроэлементного состава и исследование U-Pb и Lu-Hf изотопных систем на серии международных ОС циркона GJ–1, Plesovice, 91500, Temora-2, Mud Tank (апробация методик);

4) определение микроэлементного состава и исследование U-Pb и Lu-Hf изотопных систем на представительной выборке внутрилабораторных ОС циркона из магматических и метаморфических пород Урала, Русской платформы и Якутии (апробация методик);

5) разработка подходов, основанных на данных спектроскопии КРС и КЛ, для экспресс-оценки локальных физико-химических характеристик зерен природного циркона (ОС) и обоснования выбора ОС, используемых при ЛА-ИСП-МС-анализе; апробация подходов на представительной выборке проб циркона из магматических и метаморфических пород Урала, Русской платформы и Якутии (внутрилабораторных ОС).

Научная новизна

1) На основании разработанных подходов, основанных на минимизации эффектов фракционирования, усилении аналитического сигнала и снижения погрешности измерения аналитических данных, для зерен циркона различной степени радиационной деструкции на квадрупольном MC NexION 300S и многоколлекторном MC Neptune Plus с ЛА-приставкой NWR 213, показано, что параметр фракционирования снижается с ростом плотности энергии и с уменьшением частоты следования импульсов, при этом при ультранизких значениях частоты следования импульсов (4 и 5 Гц) и плотности энергии (около 4 Дж/см2) увеличивается относительная погрешность измерения изотопных отношений, а при чрезмерно высоких значениях указанных параметров (21 Дж/см2, 20 Гц) снижается качество кратера. Предложен набор операционных параметров, удовлетворяющий всем требованиям точности изотопного анализа на рассматриваемых МС и приставки ЛА.

2) Показано, что сочетание методов получения спектров КЛ в диапазоне 200-800 нм с локальностью до 1 мкм (СЭМ Jeol JSM6390LV, приставка Horiba H-CLUE iHR500) и локальной спектроскопии КРС (спектрометр LabRAM HR800 Evolution) позволяет провести экспресс-оценку физико-химических свойств циркона и произвести выбор ОС, близкого к исследуемому зерну циркона, для обеспечения схожих условий испарения вещества и параметров фракционирования элементов при ЛА-ИСП-МС-анализе. Данный подход апробирован на серии международных ОС циркона и выборке природных образцов различного генезиса, состава, возраста и степени радиационной деструкции.

3) На основании собственных экспериментальных данных создана оригинальная база данных по микроэлементному, Lu-Hf- и U-Pb-изотопному составу и спектрам КРС и КЛ представительной выборки природных образцов различного генезиса, состава, возраста и степени радиационной деструкции (всего более 350 зерен циркона, свыше 700 ЛА-ИСП-МС-определений), позволяющая проанализировать степень дискордантности U-Pb-датировок различных зон полигенных (полихронных) зерен на основе данных по их составу, спектрам КРС и КЛ, а также по степени их радиационного разупорядочения (значению эквивалентной авторадиационной дозы Dαэк). Данная база данных может быть использована исследователями из других аналитических центров схожего профиля.

Теоретическая и практическая значимость работы

1) Разработанные подходы минимизации эффектов фракционирования для зерен циркона различной степени радиационной деструкции, состава и возраста на квадрупольном MC NexION 300S и многоколлекторном MC Neptune Plus с ЛА-приставкой NWR 213 и комплекс методов получения спектров КЛ и КРС представляют собой новый методический подход при анализе сложных зерен циркона, позволяют обоснованно подойти к исследованию физико-химических свойств и проводить последовательный ЛА-ИСП-МС-анализ U-Pb- и Lu-Hf-изотопных систем природных полигенных (полихронных) зерен циркона размером более 50 мкм. Определен диапазон изменения свойств минерала, в рамках которых корректно применение развитого подхода.

2) Разработаны ЛА-ИСП-МС-методики определения микроэлементного состава и исследования U-Pb и Lu-Hf изотопных систем циркона на MC Neptune Plus, NexION

300S и ЛА-приставке NWR 213, позволяющие определять содержание примесей от Li до U выше 0.1 ppm с локальностью до 25 мкм и характеризующиеся значением повторяемости (в виде стандартного отклонения результатов s) для серии OC: для $^{206}Pb/^{238}U$ - 0.07-0.59 и 0.38-1.4; для $^{207}Pb/^{235}U$ - 0.7-2.3 и 0.62-4.4 и для $^{176}Hf/^{177}Hf$ - 0.007-0.02 и 0.006-0.01 % при локальности 25 и 50 мкм, соответственно.

3) Подтверждена правильность полученных аналитических данных ПО микроэлементному составу и исследованию U-Pb и Lu-Hf изотопных систем на ОС циркона и представительной выборке полигенных (полихронных) зерен циркона пород Урала и Русской платформы, кимберлитовых различных трубок И алмазоносных россыпей арктических территорий Якутии, что позволяет рекомендовать разработанные методики для использования в других аналитических центрах схожего профиля.

4) Ряд образцов циркона кимберлитов, отвечающих требованиям однородности и стабильности свойств в условиях измерения, рекомендован для использования в качестве внутрилабораторных ОС циркона для ЛА-ИСП-МС-методик.

5) Разработанные методики определения микроэлементного состава и изотопных отношений в цирконах использованы в ЦКП «Геоаналитик» УрО РАН для массового анализа природных полигенных (полихронных) зерен циркона различного состава и возраста. За 5-летний период выполнено более 2500 определений микроэлементного состава, 4000 определений U-Pb-возраста зерен циркона и 1500 определений Lu-Hf-изотопного состава зерен циркона. Авторские данные составляют аналитическую основу для получения новых сведений о составе и генезисе геологических объектов.

Методология, методы исследования. В процессе решения поставленных задач использован комплекс современных физико-химических методов. Для характеристики международных ОС циркона и представительной выборки природных образцов минерала циркона различного генезиса, состава, возраста и степени радиационной деструкции, используемых в качестве внутрилабораторных ОС, применены методы электронно-зондового микроанализа (Cameca SX100), СЭМ (Jeol JSM6390LV), локальной спектроскопии КРС (спектрометр LabRAM HR800 Evolution) и КЛ (СЭМ Jeol JSM6390LV с приставкой Horiba H-CLUE iHR500). Определение микроэлементного состава и исследование U-Pb и Lu-Hf изотопных систем в международных ОС и природных образцах циркона выполнено методом ЛА- ИСП-МС на MC Neptune Plus, NexION 300S и ЛА-приставке NWR 213, которые размещены в специализированном блоке чистых помещений класса ИСО 7 по ГОСТ Р ИСО 14644-3-2007. Обработка ЛА-ИСП-МС данных проведена с привлечением широко зарекомендовавших себя методологических и теоретических подходов, реализованные в программных продуктах GLITTER V4.4.4 и Hf-INATOR.

Личный вклад автора. Все аналитические работы, в том числе отработка ЛА-ИСП-МС-методик регистрации и анализа зерен циркона на МС выполнены лично автором. Автором определены метрологические параметры методик; предложен и апробирован ряд алгоритмов обработки данных; самостоятельно выполнено определение микроэлементного состава проб, U-Pb-датирование и исследование параметров Lu-Hf изотопной системы. Автором выполнено обобщение полученных результатов, подготовка и представление их в печать. В лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН при участии автора выполнены исследования и определение химического состава образцов на СЭМ Jeol JSM6390LV и электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100, изучение КРС и КЛ на спектрометре LabRAM HR800 Evolution и СЭМ Jeol JSM6390LV с приставкой Horiba H-CLUE iHR500. Автором изучена коллекция из более 350 зерен циркона (свыше 700 ЛА-ИСП-МС-определений), коллегами-геологами Агашевым A.M., Желонкиным Р.Ю., предоставленных Земнуховым А.Л., Каллистовым Г.А., Краснобаевым А.А., Осиповой T.A., Пушкаревым Е.В., Савко К.А., Самсоновым А.В.

Положения, выносимые на защиту:

1) Результаты разработанных подходов минимизации эффектов фракционирования на основе изучения влияния на аналитические характеристики операционных параметров измерения для зерен циркона различной степени радиационной деструкции, состава и возраста на квадрупольном MC NexION 300S И многоколлекторном MC Neptune Plus с ЛА-приставкой NWR 213 как основа для определения микроэлементного и изотопного (U-Pb, Lu-Hf) состава природных полигенных (полихронных) зерен циркона ЛА-ИСП-МС-методом

2) Разработанный подход к анализу параметров локальных спектров КРС и КЛ природного циркона и ОС, позволяющий выполнять количественную экспрессоценку их свойств (степень радиационной деструкции, соотношение собственных и примесных центров свечения), на основании чего проводится выбор внешнего ОС для ЛА-ИСП-МС анализа отдельных фрагментов полигенных (полихронных) зерен циркона.

3) Результаты применения разработанного подхода к анализу локальных спектров КРС (КЛ) и ЛА-ИСП-МС методик при изучении представительной выборки внутрилабораторных ОС (зерен циркона из различных магматических И метаморфических пород Урала и Русской платформы, кимберлитовых трубок и алмазоносных россыпей Якутии), подтверждающие достоверность и правильность полученных проб, различающихся генезисом, данных для условиями посткристаллизационной эволюции, текстурой зерен (от гомогенных до существенно полигенных и полихронных), возрастом (от 65 до 3500 млн. лет), составом (содержанием 206Pb = 0.3-900, U = 3-5000, Th = 0.5-7500 ppm), степенью радиационной деструкции (от высококристаллических до практически аморфных с дозой α -облучения от 0.002 до 52·1018 α -расп/г).

Степень достоверности u апробация работы. Достоверность подтверждается широкой апробацией разработанных авторских методик анализа циркона, сопоставлением полученных результатов аналогичных исследований (в том числе с использованием альтернативных методик анализа) других авторов в других лабораториях. Результаты исследований были представлены на следующих конференциях: Проблемы теоретической и экспериментальной химии (2014, Екатеринбург); Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (2015, Краснодар); European winter conference on plasma spectrochemistry (2017, Австрия); European Workshop on Laser Ablation (2018, Франция); Третьем съезде аналитиков России (2017, Москва); Изотопное датирование геологических процессов: новые результаты, подходы, перспективы (2015, Санкт-Петербург); Проблемы теоретической И экспериментальной химии (2016,Екатеринбург); Методы И геологические результаты изучения изотопных геохронометрических систем минералов и пород (2018, Москва).

По теме диссертации опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ по специальности «Аналитическая химия», а также 10 статей по теме исследования, 1 монография, тезисы 34 докладов. Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и приложения. Она содержит 234 страниц текста, 115 рисунков, 58 таблиц и список литературы, состоящий из 183 источников.

Глава 1. Метод ЛА-ИСП-МС в определении микроэлементного и изотопного (Lu-Hf, U-Pb) состава природных цирконов (литературный обзор)

В главе 1 приводятся краткие литературные данные о методах определения микроэлементного и U-Pb, Lu-Hf изотопного состава природных цирконов, а также об особенностях структуры и свойств минерала-геохронометра циркона.

1.1. Локальные методы определения микроэлементного и изотопного (Lu-Hf, U-Pb) состава цирконов

микроэлементного состава. Начиная с работ [10-14]. Анализ ЛЛЯ микроэлементного анализа минералов достаточно широко используются ТИМС и ИСП-МС аналитические методы. При этом минимальная навеска образца, необходимого для анализа, колеблется, как правило, от десятков до сотен миллиграммов. Получаемые аналитические данные представляют некий усредненный результат по значимой выборке зерен, которые могут иметь сложную внутреннюю структуру, в том числе и фазовые включения других минералов. Анализ микроэлементного состава in situ твердых образцов, который не требует трудоемкой пробоподготовки, включающей химическое разложение, является приоритетным развитием в области аналитической химии. В работе [15] были впервые изложены результаты ЛА-ИСП-МС анализа элементного и изотопного состава Pb в гранитах; в дальнейшем [16] был продемонстрирован высокий потенциал метода ДЛЯ микроэлементного анализа минеральных проб. Автор работы [17] был первым, кто сопоставил данные ВИМС и ЛА-ИСП-МС при микроэлементном анализе циркона и пришел к выводу, что методы - конкурентоспособны с позиций как точности и правильности (~ 5-15 %), так и предела обнаружения (менее ррт для большинства элементов) при высоком пространственном разрешении в 10-50 мкм. Вместе с тем, известно, что при ЛА образуется кратер глубиной в десятки мкм, что является ограничением ЛА-ИСП-МС по сравнению с ВИМС, поскольку при анализе могут

быть захвачены включения в объеме зерна минерала. Несмотря на определенные трудности определения микроэлементного состава методом ЛА-ИСП-МС, в настоящее время число публикаций по различным аспектам применения ЛА-ИСП-МС-методики исчисляется сотнями; во многих зарубежных геохимических лабораториях метод уже стал рутинным.

Известно [18], что для МС с ИСП характерна относительно невысокая стабильность плазменного источника кратковременная ионов, поэтому ДЛЯ повышения точности анализа необходимо увеличение времени задержки на массе для квадрупольного фильтра масс. При ЛА-ИСП-МС анализе уменьшение интенсивности сигнала возможно при формировании кратера и/или флуктуаций интенсивности сигнала из-за нестабильного введения образца (вследствие более стабильного введения гомогенного аэрозоля в плазму МС растворов характеризуется большей стабильностью сигнала и правильностью измерения по сравнению с ЛА-ИСП-МС). Стабильное введение аэрозоля от ЛА приставки в МС без использования специальных устройств-гомогенизаторов достигается путем оптимизации параметров ЛА приставки и МС на стандартных образцах и/или внутрилабораторных образцах сравнения.

При ЛА-ИСП-МС анализе задача «преобразования» масс-спектра В концентрацию элементов сталкивается с трудностями из-за ограниченного числа ОС в виде соответствующей сертифицированной гомогенной матрицы минерала. В ряде случаев, когда стандарты для калибровки с подходящей матрицей недоступны, для увеличения правильности и точности анализа в ЛА-ИСП-МС методике используется внутренняя стандартизация, состоящая В нахождении соотношения между измеренными и известными содержаниями элемента сравнения и «внутреннего стандарта» [19]. Таким образом, и до настоящего времени сохраняет актуальность решение проблемы подбора ОС микрогомогенного состава, соответствующих по матрице природным пробам разнообразного состава и свойств. ЛА-ИСП-МС метод в приложении к разным группам минералов требует детальной проработки и начальной стадии анализа – испарения пробы и формирования аэрозоля частиц для плазменной эффектов элементного горелки с минимизацией фракционирования пробы. Методические работы в области микроэлементного ЛА-ИСП-МС анализа остаются актуальными и сегодня.

Анализ изотопной U-Pb-системы в цирконе и его датирование. В начале XX века было предложено использовать радиоактивный распад химических элементов для определения абсолютного возраста горных пород и минералов: измерение возраста производится по содержанию продуктов радиоактивного распада в минералах; в результате распада идет формирование стабильных изотопов, содержание которых увеличивается пропорционально возрасту минерала. При этом принимается, что скорость радиоактивного распада в истории Земли оставалась постоянной.

U-Pb-датирование урансодержащих минералов (в первую очередь циркона), использующее при расчете возраста изотопные отношения ²⁰⁶Pb/²³⁸U и ²⁰⁷Pb/²³⁵U, детально разработано как с аналитической [20], так и с материаловедческой стороны. Из-за высокой механической, химической и радиационной стойкости минерала циркона («способности» к сохранению изотопной информации), развитого в нем изоморфизма U, низкого содержания нерадиогенного Pb этот минерал наиболее широко используется в работах по U-Pb-датированию.

U-Pb-метод датирования основан на распаде изотопов ²³⁵U и ²³⁸U до ²⁰⁷Pb и ²⁰⁶Pb согласно схемам: ²³⁸U \rightarrow ²⁰⁶Pb + 8⁴He + 6 β ($\lambda_{238} = 1.55125 \cdot 10^{-10} \, \Gamma^{-1}$; $t_{1/2} = 4.47$ млд. лет); ²³⁵U \rightarrow ²⁰⁷Pb + 7⁴He + 4 β ($\lambda_{235} = 9.8485 \cdot 10^{-10} \, \Gamma^{-1}$; $t_{1/2} = 0.704$ млд. лет). Уравнения эволюции изотопной U-Pb-системы имеют следующий вид: $\frac{^{206}Pb}{^{238}U} = (e^{\lambda_1 t} - 1); \frac{^{207}Pb}{^{235}U} =$

 $(e^{\lambda_2 t} - 1)$ и $\frac{207_{Pb}}{206_{Pb}} = \frac{e^{\lambda_2 t} - 1}{e^{\lambda_1 t} - 1} \cdot \frac{235_U}{238_U}$. Последнее уравнение позволяет определить значение возраста, наиболее близкое к истинному, что связано с его малой зависимостью от возможных потерь U и Pb в зерне минерала на протяжении его геологической эволюции; оно позволяет датировать минерал только по одному измеренному отношению $\frac{207_{Pb}}{206_{Pb}}$, поскольку в настоящее время отношение $\frac{235_U}{238_U}$ практически во всех минералах и горных породах одинаково и составляет 137.7. Совпадение датировок, полученных по всем трем приведенным уравнениям, свидетельствует о хорошей сохранности исследованного зерна минерала, правильности проведённых анализов и достоверности вычисленных значений возраста.

Однако достаточно часто приведенные выше уравнения дают разные значения возраста одного и того же зерна минерала. В этом случае прибегают к построению

диаграммы в координатах ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ vs. ${}^{207}Pb/{}^{235}U$. На рисунке 1.3.2.1 представлена классическая диаграмма ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ vs. ${}^{207}Pb/{}^{235}U$, схематически иллюстрирующая временную эволюцию урансодержащей системы на конкордии с эпизодической потерей Pb (добавкой U) в момент времени T'; в результате чего система начинает двигаться вдоль прямой линии (дискордии), направленной к началу координат. Точка Q соответствует системе, потерявшей часть радиогенного Pb (при потере всего Pb точка находится в начале координат). При эпизодической потере Pb система находится на дискордии, которая пересекает конкордию в точках T и T₀ (T- время после «закрытия» системы; T₀ - время первоначального формирования системы – кристаллизации минерала).



Рисунок 1.3.2.1 – Диаграмма с конкордией, иллюстрирующая историю эпизодической потери Pb (или добавки U) [20]

Заметим, что природный Pb имеет четыре изотопа ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb и ²⁰⁸Pb, из которых самый легкий является нерадиогенным, вследствие чего он может быть использован для коррекции исходного содержания Pb в образце (контрольном опыте); эта коррекция важна для корректного датирования, особенно молодых цирконов [21].

Основополагающие геохронологические работы по циркону основаны на анализе растворов проб с использованием ТИМС. Развитие приборной и методической базы – появление возможности анализа твердых проб с использованием микропучков – ионной бомбардировки (ВИМС), а также ЛА-ИСП-МС создало основу для новой дисциплины – «локальной» геохронологии циркона. В этом направлении опубликовано большое число работ (см. обзоры [22, 23]). Несмотря на то, что точность определения возраста в ТИМС более высокая, этот трудоемкий и времязатратный метод, требующий использования ультрачистых реагентов и работы в особо-чистых помещениях при пробоподготовке, стает менее востребованным, чем более низкозатратный метод ЛА-ИСП-МС (и ВИМС), требующий минимальной пробоподготовки, но обеспечивающий высокую локальность датировки, что принципиально важно для гетерохронных зерен цирконов при решении прикладных геологических задач, в частности, при датировании немых осадочных толщ, требующем анализа большого количества зерен акцессорного циркона.

Задачи локальной U-Pb-геохронологии достаточно успешно решаются ЛА-ИСП-МС-методом с использованием различных типов МС, но при этом разработке методики датирования всегда предшествует выбор аппаратуры для ее реализации. Первые коммерческие приборы ИСП-МС использовали квадрупольные МС [24]; их основные преимущества - низкая стоимость, компактность, пониженные требования к вакуумной системе, высокая скорость накопления данных, широкий динамический воспроизводимость результатов измерения 25]. диапазон, хорошая [24, Квадрупольные ИСП-МС нашли применение и для решения задач U-Pb-датирования цирконов с применением ЛА проб [26-30]. Погрешность датирования для квадрупольных и многоколлекторных МС в большинстве случаев, не превышает 2 % [4, 26, 27, 31-33]. Применение квадрупольных МС, выполняющих измерения для различных изотопов последовательно, в общем случае, приводит к увеличению погрешности измерения изотопных отношений по сравнению с многоколлекторными приборами, которые реализуют принцип одновременного измерения всех изотопов. Но при сопоставлении возможностей различных МС необходимо также учитывать влияние операционных параметров на погрешность датирования и меньшее время установления квадруполя для измерения сигналов различных изотопов по сравнению с установлением магнита в приборах с двойной фокусировкой.

Тем не менее и сегодня, несмотря на распространенность в геохимических лабораториях ЛА-ИСМ масс-спектрометров, предназначенных для анализа изотопного состава твердых минеральных проб, актуальными остаются работы по развитию и совершенствованию методик для анализа изотопных Lu-Hf- и U-Pbсистем в цирконе, выполнения комплексных исследований кристаллохимии и микроспектроскопии гетерогенных цирконов из различных геологических объектов, в том числе уральских, как основы для понимания сложной радиационно-термической истории минерала и эволюции в нем изотопных систем.

Среди проблем, стоящих при U-Pb-датировании цирконов ЛА-ИСП-МСметодом, можно отметить следующие [4, 5]: неопределенность влияния матрицы циркона (матричные эффекты) при абляции различных цирконов; проблемы при исследовании микрогетерогенных зерен циркона, а также молодых цирконов и цирконов с низким содержанием U и Pb; недостаток OC, необходимых для исправления инструментальной массовой и элементной погрешностей измерения; необходимость соответствия матрицы ОС и образца для количественного анализа; проблема коррекции содержания изотопов Pb на различных MC. Подходы к улучшению анализа молодых цирконов связаны с увеличением соотношения сигнал/шум для ²⁰⁶*Pb* и ²⁰⁷*Pb*. Увеличение размера лазерного кратера или усиление энергии лазерного пучка могут также улучшить качество анализа из-за увеличения площади поверхности материала, подвергшегося абляции, но в этом случае вероятность возникновения проблем, связанных с повышается измерением гетерогенных зон циркона [4].

Анализ изотопной Lu-Hf-системы в цирконе. Впервые анализ изотопной Lu-Hf-системы в геологических объектах был проведен в работе [34] с использованием ТИМС. Однако применение метода ограничено трудоемким процессом разложения минерала с использованием ультрачистых реактивов. В последнее время развитие локальных методов исследования зерен циркона, в частности, ЛА-ИСП-МС, вывели изотопную Lu-Hf-систему на передний край геохронологических и изотопных работ [35-44]. Нб в решетке циркона сохраняется намного легче, чем Lu, достигая высокой концентрации (до 3%); учитывая низкое значение отношения Lu/Hf, изотопный состав Hf в цирконе близок к первичным отношениям изотопов Hf во время его кристаллизации. Высокое содержание Hf, наряду с низким коэффициентом диффузии в цирконе, позволяет в одном кристалле сохранять изменяющийся изотопный состав Hf. характеризующий рост кристалла при переменных рТ-условиях. Экспериментально показано, что температура закрытия Lu-Hf-системы в цирконе на 200 °С выше таковой для U-Pb [45, 46]. Это свидетельствует о том, что система Lu-Hf стабильна в течение большей части тепловых событий после кристаллизации циркона. Изотопный состав Hf в цирконе достаточно устойчив при многих геологических процессах; метамиктизация минерала и последующие процессы его изменения оказывают на Hf изотопную систему незначительное влияние. Изотопы Hf

можно рассматривать - важный инструмент для изучения возраста источника и изотопной эволюции различных горных пород. Реконструкция начального состава изотопов Hf исходной породы иногда возможна даже в том случае, когда эта порода в значительной степени изменена или разрушена (переплавлена, метаморфически преобразована и др.), и другие изотопные системы существенно нарушены, а циркон находится в новообразованной магматической, метаморфической или осадочной породе. Наиболее перспективен подход, объединяющий U-Pb-датирование отдельных зерен циркона с анализом их изотопного состава Hf. Актуальна разработка подходов, позволяющих уменьшить диаметр кратера абляции. В совместных ЛА ИСП-МС определениях U-Pb-возраста и изотопного состава Нf используются различные подходы, основанные либо на последовательном анализе в одном кратере, либо на последовательном анализе В соседних кратерах, либо при выполнении квазиодновременного многоколлекторного анализа (см., например, [38, 47-49]). Основной проблемой является ограничение, связанное с неоднородностью зерен циркона и, достаточно часто, невозможностью размещения двух кратеров в пределах однородного участка зерна; как следствие, имеется вероятность того, что для анализа берутся домены разного возраста. Для преодоления этого ограничения перспективны тщательные исследования микрофазовой неоднородности микроаналитическими методами поверхности зерна циркона – микрозондом, методом РС и др.

Особенности изотопного состава Hf в цирконе позволяют выполнить анализ источника вещества (устойчивость циркона и изотопной системы Hf в нем обеспечивает сохранность геохронологической и изотопно-геохимической информации). Комплексная информация о U-Pb-возрасте и изотопном составе Hf (генезисе) циркона является ключевой для расшифровки начальной истории и интерпретации эволюции геологического вещества [42, 48, 50-53]. Дополнение изотопной информации анализом микроэлементного состава магматических и метаморфических зерен циркона позволяет расширить понимание петрогенеза подобных пород.

Для получения корректного значения изотопных данных Hf необходимо провести коррекции изобарных помех Yb и Lu с массой 176, что представляет собой достаточно сложную самостоятельную проблему; в работе [54] описаны существующие подходы для вычисления сигнала ¹⁷⁶Hf. Актуальным представляется

разработка подходов, позволяющих уменьшить диаметр кратера абляции для увеличения локальности анализа без потери точности определения изотопных отношений Hf.

В совместных ЛА-ИСП-масс-спектрометрических определениях U-Pb-возраста и изотопного состава Hf используются различные подходы, основанные либо на последовательном анализе в одном кратере, либо на последовательном анализе в соседних кратерах, либо при выполнении квазиодновременного многоколлекторного анализа (см., например, [47-49]). Основной проблемой является ограничение, связанное со структурно-фазовой неоднородностью циркона и, достаточно часто, невозможностью размещения двух кратеров в пределах однородного участка зерна; как следствие, есть вероятность того, что анализируются области различного возраста; измеренные отношения ¹⁷⁶Hf /¹⁷⁷Hf при этом относятся к материалу «смешанного» возраста и изотопного состава Hf; расчеты значений єHf и возрастные оценки - некорректны.

1.2 Влияние операционных параметров на точность анализа ЛА-ИСП-МС

Газовая среда для абляции. Абляция обычно проводится в атмосфере инертного газа (Ar, He, He + Ar или N_2 + Ar), которая транспортирует взвешенные частицы образца в ИСП. Скорость потока газа, как правило, регулируют для получения максимальной интенсивности сигнала. От скорости потока газа зависит фракционирование ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U*. Авторы работы [2] обнаружили существенные различия в интенсивностях сигналов и значений Pb/U отношений (при постоянных параметрах приставки ЛА.): интенсивности сигналов ²⁰⁶*Pb* и ²³⁸*U* зависят от потока газа и значение ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* отношения увеличивается с 0.186 при низких скоростях потока до 0.317 при скорости потока 480 мл/мин. Авторы работы предполагают, что данный эффект наблюдается из-за того, что при высоких значениях потока транспортирующего газа взвешенные частицы пробы образуют «завихрение» вокруг камеры абляции и периодически проходят через выходное отверстие и далее регистрируются на МС.

Применение в качестве транспортирующего газа *He* или смеси *Ar/He* приводит к уменьшению элементного фракционирования и увеличивает интенсивность сигнала.

Предполагается, что более легкий газ повышает диффузию плазмы факела, таким образом, уменьшая тепловое воздействие на факел. Точный механизм снижения фракционирования и повышения интенсивности с *He* и *He/Ar* смесями остается неясным. Не найдено публикаций по систематическим исследованиям (на одном приборе) влияния конкретных газов или газовых смесей по элементарному/изотопному фракционированию [2].

Частота повторения импульсов. В работе [55] при использовании лазера с длиной волны 266 нм установлено, что использование высокой (20 Гц) частоты повторения импульсов ведет к значительному неконтролируемому разбрызгиванию пробы в то время, как при частоте лазерного излучения в 5 Гц этот эффект незначителен. Отмечено, что разбрызгивание и оплавление пробы существенно ухудшают аналитические характеристики ЛА-ИСП-МС анализа – его точность и воспроизводимость результатов, поэтому важен выбор оптимальной частоты повторения импульсов. Снижение частоты импульсов при ЛА приводит к уменьшению стабильности аналитического сигнала и снижению отношения сигнал/шум; при повышении частоты происходит потеря части анализируемой пробы вследствие разбрызгивания или сколов частей пробы. Таким образом, качество кратера определяется параметрами лазерного излучения, соотнесенными с особенностями локальной кристаллохимии зерна минерала (его строения и химического состава, свойств поверхности, количество примесных и собственных дефектов структуры, степень кристалличности, оптическая прозрачность и др.). Авторы работы [55] отмечают, что для предотвращения трещин и сколов кратеров при ЛА соотношение его глубины к ширине должно быть порядка 1:1 или меньше, что обеспечивается при частоте повторения лазерных импульсов в 2–5 Гц.

Мощность излучения. Геометрические размеры кратера прямо пропорционально связаны с мощностью излучения. Снижение мощности увеличивает локальность анализа, но при низкой мощности не удается испарить достаточное количество пробы для выполнения анализа с помощью масс-спектрометра. Повышение мощности вызывает увеличение аналитического сигнала; однако, во многих случаях использование повышенной мощности недопустимо из-за малого размера зерен минералов (различной зональности, микрогетерогенности).

Задача увеличения сигнала на выходе МС, достигаемая увеличением мощности лазерного пучка, находится в противоречии с требованием повышения локальности анализа зерна минерала, часто микрогетерогенного, что удается реализовать при снижении мощности. Таким образом, в каждом конкретном случае необходим подбор и оптимизация условий испарения; только при ЭТОМ удается достичь удовлетворительной воспроизводимости кратера И проведения корректного прецизионного локального анализа микропримесей [55].

1.3 Способы повышения точности анализа ЛА-ИСП-МС

В литературных источниках были найдены различные способы повышения точности анализа цирконов путем устранения фракционирования, дискриминации по массе, введения поправок на Рьобщ. На рисунке 1.5.1 представлены основные погрешности, возникающие при измерении изотопных отношений методом ИСП-МС [56].

Устранение эффектов дискриминации ионов по массе. Дискриминация по массе выражается в систематическом отклонении измеренных интенсивностей ионных токов изотопов от их «истинных» значений в зависимости от отношения массы к заряду ионов m/z. В ИСП-МС методе дискриминация по массе, проявляемая обычно в преимущественной передаче тяжелых ионов, является фундаментальным эффектом, ограничивающим сходимость, повторяемость и правильность измерения изотопных отношений. Дискриминация по массе в ИСП-МС является главным инструментальным фактором и может достигать, например, для изотопов легких элементов, очень больших значений – несколько процентов изотопного отношения.

К настоящему времени предложены различные математические модели и уравнения для коррекции эффекта дискриминации по массе, позволяющие экстраполировать и интерполировать найденные экспериментально по ОС зависимости дискриминации ионов изотопов по массе, а затем применять их для получения точных значений изотопных отношений в измеряемых образцах. Эти уравнения основаны на эмпирических наблюдениях, имеют математическое обоснование и чаще всего описывают зависимости не от абсолютных масс изотопов, а от различия масс между измеряемыми изотопами. Также используют следующие два

способа корректировки эффекта дискриминации ионов по массе: способ внутреннего и внешнего стандарта [56].

Согласно современным представлениям, эффект дискриминации по массе в ИСП-МС обусловлен комбинацией различных физических процессов, происходящих практически во всех основных блоках приборов, оперирующих с реальной пробой или с ее компонентами: в устройствах ввода пробы, индуктивно связанной плазме, интерфейсе, ионной оптике, масс-анализаторе и детекторе ионов. В общем случае, проявляется в различающихся эффективностях поступления ЭТОТ процесс компонентов пробы в ионный источник и транспортировки ионов различной массы на всех последовательных этапах трансформации реальной пробы – от момента ее поступления в прибор до детектора ионов, а также, в некоторой степени, в различающихся коэффициентах усиления тока ионов различной массы часто применяемых вторичных электронных умножителей.



Рисунок 1.5.1 – Основные погрешности, проявляемые при измерении изотопных отношений методом ИСП-МС [56]

В работе [57] описана процедура одновременного применения внутренней и внешней стандартизации применительно к ЛА-ИСП-МС. В этом случае обогащенный трассер (определяемый элемент, добавленный в исследуемую пробу в известном количестве с измененным изотопным составом) распыляется непосредственно в ячейку для абляции с расходом 10 мкл/мин. В качестве стандарта использовали NIST SRM 612. Сбор данных включает в себя три измерения: (1) ЛА образца с распылением 2 % HNO₃, (2) ЛА образца с распылением обогащенного изотопом трассера и (3) распыление обогащенного изотопом трассера без абляции. В

работе [56] применен ²⁰⁹*Bi* в качестве внутреннего стандарта для Pb в сравнении с сертифицированным стандартным образцом Pb.

Устранение эффектов дискриминации ионов по массе. Как на этапе плавления и испарения пробы, так и на этапе ее транспортировки в газовом потоке и ионизации в плазме важную роль играют эффекты элементного фракционирования. определяющие изотопного) Основные процессы, степень элементного (и фракционирования [55]: перераспределение элементов между фазами, образующимися в области вокруг кратера во время лазерного нагрева и испарения пробы; различие в испарении элементов из расплава, образовавшегося в области кратера, вследствие их различной летучести; дробная конденсация пара при абляции с образованием на поверхности конденсатов тугоплавких его элементов; дифференциация частиц, имеющих распределение по размерам и строению, при переносе вещества в плазменную горелку масс-спектрометра (избирательные потери пробы во время транспортировки вследствие гравитационного оседания или диффузии, которая определяется составом аэрозоля, поступающего в горелку); неполное испарение в горелке крупных частиц (как правило, более 150 нм), приводящее к увеличению сигнала на масс-спектрометре от более летучих элементов по отношению к тугоплавким; подавление сигнала от летучих элементов в плазме в связи с большими массами аэрозолей, полученных при их ЛА.

Все перечисленные процессы могут приводить к значительным отклонениям измеренных концентраций элементов от истинного значения даже при условии использования для градуировки ОС, идентичного по матричному составу исследуемой пробе.

Учет массового и элементного фракционирования - одна из основных проблем при достижении высоких уровней точности в измерениях ЛА-ИСП-МС. Полное фракционирование состоит из статического фракционирования, где измеренное изотопное отношение изменяется временем, И неустановившегося не co фракционирования (фракционирование в зависимости от времени), где измеренное отношение изменяются в течение анализа. Статическое фракционирование может быть вызвано эффектами пространственного заряда, различными действиями ионизации для различных элементов, и нестехиометрическим испарением и различной Неустановившееся конденсацией из-за летучести элементов.

фракционирование индуцировано лазером. В процессе абляции образца лазером соотношение глубины к ширине кратера увеличивается, также увеличивается кондерсация подвергнутого абляции материала на стенках кратера. Это приводит к испарению большего количества летучих элементов и к увеличению отношений ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* и ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U* в течение времени абляции [4].

Эффекты элементного фракционирования при ЛА в сложных по составу, микронеоднородных пробах минералов требуют детальных исследований. Чисто эмпирически элементное фракционирование может быть сведено к минимуму оптимизацией операционных параметров – выбором длины волны лазерного излучения, частоты повторения импульсов, плотности энергии и т.д., повышающих качество кратера, что в свою очередь, улучшает структуру аэрозоля, образующегося в результате ЛА [55].

Элементное фракционирование возникает из-за различной эффективности испарения различных элементов, а также из-за образования крупных частиц, которые не полностью распыляются и ионизируются в плазме. Соответствие матриц в стандарте и образцах может решить эту проблему, так как в данном случае и в образце и в стандарте при абляции будут происходить идентичные процессы. Другой способ борьбы с этой проблемой – применение более коротких длин волн лазеров, а также использование лазеров с гомогенизированным радиальным профилем пучка. [5].

В работе [58] ИСП-МС настраивают с помощью стандартного стекла NIST-SRM $^{238}U/^{232}Th$ отношение 612. При оптимальных операционных параметрах приблизительно 1-1.1. Последовательность проведения анализа: стандартное стекло NIST-SRM 610, ОС циркона, 5 исследуемых проб циркона, ОС циркона и т.д., завершается анализ измерением двух ОС циркона и одного стандартного стекла. Данная последовательность известна как стандарт-метод и позволяет использованием OC циркона контролировать И исправлять инструментальный дрейфа И фракционирование. Операционные параметры в данной схеме измерения должны быть неизменными. В работе [31] оптимизацию операционных параметров работы прибора проводили с помощью стандартного стекла NIST SRM 610 для достижения максимальной чувствительности, стабильного сигнала, при настройке достигали минимального значения фона и соотношения оксид/элемент.

В работах [4, 26] статическое и неустановившееся фракционирование корректируют с помощью внешних ОС циркона. В работе [59] холостой опыт проводят перед каждым анализом для коррекции. После 5-10 исследуемых минералов измеряют стандарты с возрастами 564 Ма (ОС Peixe) и 1099 Ма (ОС FC1) для коррекции смещения массы и фракционирования U и Pb. Фракционирование корректировали с использованием линии регрессии.

В работе [26] циркон 91500 использован в качестве ОС для расчета возраста и содержания элементов в сочетании с внутренней стандартизации с использованием ²⁹Si в цирконе. Процедура анализа: через каждые 4-5 и 20 измерений неизвестных проб анализируют циркон 91500 и NIST 610, соответственно. В работе [60] для расчета изотопных соотношений и возраста использован ОС циркона 91500 в качестве внешнего стандарта, для расчета концентраций элементов использован NIST SRM 610 в качестве внешнего ОС и содержание SiO₂ использовано в качестве внутреннего стандарта.

Способы коррекции содержания общего свинца. В работе [26] при использовании смеси Ar (> 99.995 %) и Не (> 99.995 %) высокой чистоты интенсивности изотопов ²⁰⁴Pb и ²⁰²Hg всегда ниже, чем 10 (имп/с) после 2-х часовой промывки, следовательно, коррекция влияния ${}^{204}Hg$ на ${}^{204}Pb$ незначительна и не рассматривалась. В работе [21] авторы отмечают, ЧТО ртуть является распространенным загрязнителем в газах He и Ar, а изотоп ^{204}Hg мешает определению изотопа ²⁰⁴*Pb*, поэтому для корректировки данного изобарного влияния необходимо измерять изотоп ²⁰²Hg. Важно вводить поправку на присутствие нерадиогенного ²⁰⁴*Pb* на измеренную массу 204 свинца. Поэтому вклад был рассчитан непосредственно из известного соотношения нерадиогенного свинца ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Эта процедура позволила точно скорректировать измеренные отношения ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb и $^{206}Pb/^{238}U$ циркона на вклад нерадиогенного свинца.

В работе [39] отмечено, что при скорости сканирования ~0.6 мкм/с и времени интегрирования 0.9 с может наблюдаться существенное изменение соотношения Pb/Pb и U/Pb. Поэтому в исходные данные были внесены поправки на фоновый сигнал, общий Pb, инструментальную дискриминацию массы и элементное фракционирование Pb/U, используя встроенную программу электронных таблиц MS Excel. Коррекция общего Pb по сигналу изотопа ²⁰⁴Pb проводили при необходимости,

о которой судили по соотношению ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$. В данном случае корректировку проводили для 30 % измерений. Влияние ${}^{204}Hg$ (в среднем 109 ± 15 имп) на массу 204 была рассчитана с использованием отношения ${}^{204}Hg/{}^{202}Hg = 0.2299$ и измерением ${}^{202}Hg$. Скорректированное соотношение ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ составляло 1200 - 33000 для менее 30 % анализов, имеющих отношение ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ ниже 8000.

В работе [61] вклад ²⁰⁴*Hg* на ²⁰⁴*Pb* корректировался вычитанием пика фоновых значений. В работе [60] из-за высокой чистоты Ar (> 99.995 %) и He (> 99.995 %) ²⁰⁴*Pb* и ²⁰²*Hg* интенсивности холостого опыта всегда ниже, чем 10 имп/с после промывки газом. Таким образом, изобарные помехи от изотопа ²⁰⁴*Hg* на изотоп ²⁰⁴*Pb* незначительны. Сигналы изотопа ²⁰⁴*Pb* в цирконе, как правило, 0-5 имп/с (стандартное отклонение 10-40 %), что не является статистически значимым. Поправка на общий *Pb* вводится в случае, если общий (нерадиогенный) изотоп ²⁰⁶*Pb*>1 %.

1.4 Минерал-геохронометр циркон: состав, зональность, радиационные повреждения, образцы сравнения для ЛА-ИСП-МС-анализа

Циркон - широко распространенный акцессорный минерал, концентратор лантаноидов и актиноидов (U, Th), минерал-геохронометр и геотермобарометр. Циркон выделяется среди минералов-геохронометров широкой других распространенностью, высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям, способностью сохранять радиогенный Pb; кроме того, циркон ранее предлагался в качестве материала для иммобилизации плутония. В процессе α-распада примесей U и Th природный циркон подвергается аморфизации под действием α -частиц и ядер отдачи; накопленная доза облучения зависит от концентрации радиоактивных примесей и возраста образца. Радиационные нарушения структуры и сложный химический состав уменьшают его устойчивость к воздействиям среды, в результате чего может происходить потеря как U (Th), так и радиогенного Pb.

Структура и состав. Минерал кристаллизуется в тетрагональной сингонии и относится к пространственной группе *I*4₁/*amd* [62]. Наиболее типичные примеси в цирконе – Hf, Th, U, Y, P, Ti, P3Э [63]; непрерывный изоморфный ряд образуется с изовалентным Hf, содержание которого варьирует в диапазоне 0.7-8.3 мас.%.

Содержание РЗЭ в цирконе колеблется от долей (единиц) ppm до единиц мас.%; реализуется гетеровалентная схема изоморфизма, при котором трехвалентные ионы РЗЭ и Y входят в позицию Zr; как правило, доминируют тяжелые лантаноиды (от Tb до Lu). Концентрация и распределение РЗЭ – важный петрогенетический индикатор, содержащий информацию об условиях образования и источнике вещества [64]. Вопросам геохимии РЗЭ в акцессорных цирконах посвящено большое число публикаций [13, 63, 65]. В большинстве проб циркона типичное содержание U ниже 5000 ppm [63].

Авторадиационное повреждение структуры циркона, метамиктное состояние. Радиационная метамиктизация (аморфизация) природного циркона при α-распаде радиоактивных примесей U и Th определяет изменение его свойств, химической, механической и термической стабильности. Последние имеют важное значение при геохронологических исследованиях – при анализе замкнутости изотопных систем минерала [66], при восстановлении термической истории [67, 68], при исследовании закономерностей формирования твердых растворов на основе циркона [69, 70], фазовой стабильности циркона в условиях высоких давлений [71] и др.

Реакции распада радиоактивных элементов U и Th с образованием α-частиц и ядра отдачи Pb (238 U => 206 Pb + 8 4 He + 6 β^{-} + Q, 235 U=> 207 Pb + 7 4 He + 4 β^{-} + Q, 232 Th $=>^{208}$ Pb + 6 ⁴He + 4 β ⁻ + Q) вызывают радиационное разупорядочение структуры циркона. Последнее обусловлено взаимодействием решеточных атомов как с дочерними ядрами с энергией ~70 кэВ при их пробеге на расстояния 30–40 нм, так и с α-частицами с энергией ~5 МэВ при их пробеге на 10-20 мкм [66, 72]. Модельные расчеты взаимодействия этих двух типов облучения со структурой циркона показали [66, 73], что большая часть энергии α-частиц расходуется на ионизацию атомов минерала, меньшая – на смещения атомов матрицы из положения равновесия в результате столкновений с образованием изолированных дефектов (около 100 атомных смещений за один α-распад), расположенных вдоль траектории пробега αчастицы с наибольшей плотностью в конце траектории. Напротив, энергия ядер отдачи расходуется преимущественно на образование каскадов атомных смещений (примерно 1000-1500 атомных смещений на одно ядро отдачи) с образованием сфероподобных аморфных наноразмерных областей [73-77]. Соотношение вкладов этих двух типов радиационного повреждения структуры в формирование метамиктного состояния минерала зависит от термической истории минерала; последнее обусловлено тем, что рекристаллизация аморфных областей и восстановление дефектов имеют различные механизмы и энергии термической активации.

Общие закономерности радиационной деструкции циркона достаточно хорошо изучены на примере U- и Th-содержащих природных, легированных ²³⁸Pu синтетических и ионно-облученных кристаллов [66]. Ha основе данных рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии (например, [78-80]) было показано, что радиационно-индуцированный переход циркона из кристаллического в аморфное состояние можно описать двумя перколяционными переходами [75, 81, 82]. Согласно этим исследованиям, структура циркона, поврежденного радиацией, может быть представлена двумя фазами: кристаллической (фракция fc) и аморфной (fa). В области ниже первого перехода преобладает кристаллическая фаза, а аморфная представлена изолированными наноразмерными областями (fa <~ 30%); в области выше второго перехода преобладает аморфная фаза (fa> ~ 70%), а кристаллическая представлена изолированными остаточными (нано)кристаллитами; в диапазоне между переходами аморфная и кристаллическая фазы сосуществуют и взаимно проникают.

Расчет радиационной дозы D_a , полученной минералом (количество α-расп/г), в соответствии с [66, 78], может быть выполнен по соотношению: $D_{\alpha} = 8 \times U[\exp(\frac{t}{\tau_{238}}) - 1] + 7 \times U[\exp(\frac{t}{\tau_{235}}) - 1] + 6 \times \text{Th}[\exp(\frac{t}{\tau_{232}}) - 1]$, где ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th – концентрации с учетом соотношения ²³⁸U/ ²³⁵U = 137.88; $\tau_{238} = 4.568$, $\tau_{235} = 0.7138$, $\tau_{232} = 13.89$ млрд. лет – периоды полураспада соответствующих изотопов; время накопления t по данным датирования минерала; коэффициенты 8, 7 и 6 – число α-распадов в цепочке радиоактивных превращений изотопов. Согласно [75, 80] значения накопленной дозы первого и второго переходов составляют ~ (2-3)·10¹⁸ и ~ (4-5)·10¹⁸ α-расп/г, соответственно; согласно [66], значения этих доз составляют 2·10¹⁸ и 8·10¹⁸ α-расп/г, соответственно.

Нf в цирконе; изотопная эволюция Hf. Hf – типичная примесь для циркона. Из числа РЗЭ Lu содержится в цирконе в незначительных количествах; имеет два природных изотопа ¹⁷⁵Lu и ¹⁷⁶Lu (распространенность 97.4 и 2.6 %);¹⁷⁶Lu

радиоактивен; ему свойствен разветвленный распад с образованием стабильного ¹⁷⁶Hf. Зависящие от времени вариации земного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf описываются посредством сравнения с каменными метеоритами. Первоначальное отношение ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf определено с помощью изохроны, построенной по 13 ахондритам (эвкритам); оно составляет 0.27978 ± 0.00009. Отношение Lu/Hf в хондритовых метеоритах равно 0.240. Это соответствует отношению ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Lu = 0.0334. Если возраст хондритового резервуара составляет 4.55[.]10⁹ лет, то современное значение отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf в этом резервуаре равно 0.28286. Эти параметры определяют кривую эволюции Hf. Кривая эволюции Hf служит в качестве кривой сравнения для изотопного состава Hf в земных породах и минералах.

Связь выражается с помощью параметра $\varepsilon H f_0$ и $\varepsilon H f_t - \varepsilon H f_0 =$ $\left[\left({^{176}Hf} / {^{177}Hf} \right)_{meas} / \left({^{176}Hf} / {^{177}Hf} \right)_{ch} - 1 \right] \cdot 10^4$ и $\varepsilon H f_t =$ $\left[\left({}^{176}Hf/{}^{177}Hf\right)_t/\left({}^{176}Hf/{}^{177}Hf\right)_{ch}{}^t - 1\right] \cdot 10^4$. Параметр εHf_0 демонстрирует сравнение современных изотопных отношений Hf. $\varepsilon H f_t$ относится к сравнению этих отношений в прошлом, где $({}^{176}Hf/{}^{177}Hf)_t$ - первичное значение этого отношения в образце, скорректированное на радиоактивный распад после его образования, и $({}^{176}Hf/{}^{177}Hf)_{ch}$ значение этого отношения в хондритовом резервуаре t лет назад. Это значение вычисляется из уравнения $({}^{176}Hf/{}^{177}Hf)_{ch}^{t} = 0.28286 - 0.0334$ ($e^{\lambda t} - 1$), где t-возраст образца. Положительные значения є указывают на то, что образец обогащен радиогенным ¹⁷⁶Нf по сравнению с хондритовым резервуаром и, повидимому, произошел из источника, который имел более высокое отношение Lu/Hf, хондриты. Отрицательные значения є вызваны недостатком ¹⁷⁶Hf и чем подразумевают происхождение из источника с более низким отношением Lu/Hf, чем в хондритовом резервуаре.

Вторичные преобразования под действием флюидов. Зерна циркона существенно изменяются в результате вторичных процессов с участием высокотемпературных водных флюидов (или расплавов) [70, 83-85]. При вторичных преобразованиях проблема сохранности U-Th-Pb-системы циркона остается дискуссионной. В работах [70, 86-89] показано, что вторичные изменения циркона с установкой нового равновесного состояния под действием водного флюида (или расплава) могут происходить в рамках двух механизмов, в результате которых образуются характерные вторичные текстуры, секущие первичные зоны роста кристалла.

Первый представляет собой структурную и химическую перестройку вследствие диффузионных реакций в твердой фазе, которые происходят под действием водного флюида и облегчается присутствием в цирконе проницаемых для флюида радиационно-поврежденных областей. При этом идет обмен ионами между цирконом и флюидом без растворения и привноса нового вещества; это, как правило, сопровождается уменьшением объема и образованием пор в цирконе. В этом случае вода - катализатор преобразования вещества, ее проникновение происходит по трещинам и порам зерен минерала. В результате образуются наноразмерные поры и накапливаются неформульные химические элементы из раствора (Са, Fe, Al и др.), напротив, из минерала выносятся Zr, Si, Hf, P3Э, U, Th, Pb. Неизмененные участки несут информацию о первоначальном возрасте, а измененные «омолаживаются» за счет потери радиогенного Pb, приводя к смещению по дискордии [70, 90, 91]. С увеличением степени прохождения диффузионного процесса соответствующая зерну циркона точка на дискордии удаляется от конкордии (рисунок 1.1.2.1) Нижнее пересечение дискордии с конкордией фиксирует время флюидного воздействия на циркон.

Второй механизм – процесс совмещенного растворения-осаждения [86, 87, 70], состоящего из растворения первичного циркона во флюиде и осаждения (кристаллизации) новообразованного циркона. В результате этого процесса в зернах циркона любой степени радиационного повреждения под действием водного флюида (расплава) могут формироваться вторичные текстуры. В них понижено содержание примесных элементов по сравнению с первичными; для них характерны поры микронного размера и включения урановых, ториевых и иттриевых минералов, кристаллизовавшихся из раствора после стадии растворения. Процесс совместного растворения-осаждения существенно отличается от растянутого во времени (или в пространстве) растворения и последующего осаждения, в результате которого образуются каймы вокруг ядер.

Процесс растворения-осаждения происходит с потерей U, Th, Pb и полной перестройкой изотопной системы. Низкая емкость матрицы циркона к Pb приводит к тому, что в новообразованный циркон Pb не входит, а измеряемый возраст будет

соответствовать времени образования минерала в результате процесса растворенияосаждения [70, 88]. Потеря радиогенного Pb из матрицы циркона с участием водного флюида происходит даже при достаточно низких температурах.

ОС циркона для ЛА-ИСП-МС-анализа. Корректность локального химического и изотопного ЛА-ИСП-МС-анализа определяется целым рядом факторов, в том числе, выбором ОС со свойствами матрицы, подобным таковым у исследуемой пробы, что позволяет эффективно нейтрализовать влияние матричных эффектов и фракционирования при ЛА.

Физико-химические характеристики циркона (его примесный состав, в том числе содержание воды и ОН-группировок, степень авторадиационного повреждения структуры, пористость, трещиноватость и др.) существенно варьируют [91, 92], и как следствие при ЛА величина эффекта фракционирования компонентов пробы может значимо изменяться. Задача подбора сертифицированных стандартов гомогенного состава, соответствующих по свойствам исследуемой пробе, сталкивается с трудностями и до настоящего времени сохраняет свою актуальность. Локальный анализ зональности, внутренней текстуры и физико-химических свойств зерен циркона, как правило, выполняется по их изображениям в обратно-рассеяных (отражённых) электронах (BSE-изображениям) И панхроматическим катодолюминесцентным изображениям, реже по цветным изображениям и картам распределения химических элементов, параметров КРС спектров И фотолюминесценции [8, 69, 93-95]. Однако подобный анализ традиционно осуществляется лишь на качественном уровне. Следует отметить серию публикаций [3, 68, 96], в которых заложены основы использования спектроскопии КРС в качестве экспресс-метода количественной оценки свойств циркона при решении геохронологических задач.

Из числа люминесцентных методов, которые также могут быть использованы для исследования кристаллохимических особенностей циркона, высокая локальность, как правило, достигается только при лазерном и катодном возбужении; эти типы возбуждения достаточно широко привлекаются для изучения примесных и собственных дефектов структуры и свойств циркона (см. например [94, 97]). При лазерном возбуждении циркона наблюдается преимущественно свечение примесных ионов TR³⁺ (Dy³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ и др.), а также собственных дефектов, излучающих в желтой области спектра. В работе [95] было показано, что с ростом степени авторадиационного повреждения структуры циркона происходит уширение, сдвиг и уменьшение интенсивности линий лазеролюминесценции примесного иона Dy³⁺. КЛ один из целого ряда процессов, возникающих при облучении минерала электронным Тесная кристаллохимическими КЛ пучком. связь между свойствами И характеристиками циркона составляет основу для исследований внутренней текстуры неразличимой при обычной микроскопии, выделения зерен, 30H роста и распределения микроэлементов. Данные КЛ могут давать информацию о природе активных центров и механизмах свечения, текстуре зерен (условиях роста кристаллов, наследовании реликтовых ядер), плотности дефектов, включениях микроэлементов, т.е. люминесценцию также можно рассматривать как чувствительный индикатор состава, структуры и дефектности циркона.

Расширение базы OC, разработка высоколокальных экспресс-методов количественной оценки физико-химических параметров ОС и зерен циркона и как оценки эффективности испаряемости ЛА следствие при материала, фракционирования элементов и изотопов – актуальные научно-прикладные задачи. Несмотря на длительную историю развития работы в области разработки экспрессметодов количественной оценки свойств и выбора ОС, близких к исследуемому образцу для обеспечения схожих условий испарения вещества и параметров фракционирования микроэлементов (изотопов), остаются актуальными и сегодня. При ЛА ИСП-МС-датировании цирконов наиболее широко в мировой практике используются OC Mud Tank, GJ–1, 91500, Plesovice, Temora-2, различающиеся как по содержанию U, Th, так и возрасту.

1.5 Постановка задачи исследования

Анализ литературных данных в области разработки ЛА-ИСП-МС-методик определения микроэлементного и изотопного Pb-U, Lu-Hf состава цирконов свидетельствует об актуальности работ по развитию и совершенствованию методик анализа полигенных (полихронных) цирконов на новых типах аналитического оборудования.

Задача подбора сертифицированных ОС гомогенного состава, соответствующих по свойствам матрице исследуемой пробы, сталкивается с трудностями и до настоящего времени сохраняет свою актуальность. При этом в повседневной аналитической практике встречаются пробы циркона с существенно более широкими вариациями свойств, зерна часто полигенны и полихронны. При разработке ЛА-ИСП-МС-методик, предназначенных для анализа подобных проб, они должны пройти этап апробации на значимой выборке природных образцов циркона, различающихся генезисом, возрастом, составом, степенью радиационной деструкции, условиями посткристаллизационной эволюции (уровнем метаморфических преобразований) и др. На этапе внедрения новых ЛА-ИСП-МС-методик их апробация представляется актуальной научно-практической задачей; она необходима для определения диапазона изменения свойств минерала, в рамках которых применение методик корректно. Критерием корректности и правильности данных, полученных с использованием новых ЛА-ИСП-МС-методик для специально подобранных внутрилабораторных ОС циркона, можно считать удовлетворительное согласие аналитических данных с геологическими представлениями об исследованном объекте, а также с аналогичными данными, полученными для тех же проб в мировых сертифицированных лабораториях.

Для решения проблем, возникающих на этом пути необходимо осуществить аналитические работы по выбору, оптимизации и настройке параметров измерения на МС и ЛА-приставке; отработке алгоритма обсчета результатов для получения достоверных значений микроэлементного, ИЗОТОПНОГО состава И датировок минералов-геохронометров; разработке высоколокальных экспресс-методов количественной оценки физико-химических параметров зерен циркона и ОС для обоснования выбора последних при корректировке испаряемости материала и элементного фракционирования в процессе ЛА-абляции; расширению базы внутрилабораторных ОС.
Глава 2. Аппаратура и техника эксперимента

2.1. Оборудование и средства измерений 2.1.1. Многоколлекторный MC высокого разрешения Neptune Plus

Для постановки методик определения изотопных отношений $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{206}Pb/^{238}U$, $^{207}Pb/^{235}U$ и $^{176}Hf/^{177}Hf$, $^{176}Lu/^{177}Hf$ в цирконе использован многоколлекторный MC двойной фокусировки с индуктивно-связанной плазмой MC Neptune Plus с ЛА приставкой NWR 213. MC Neptune Plus достаточно условно может быть представлен в виде трех основных модулей (рисунок 2.1.1.1):

• ИСП-модуля, включающего оборудование, связанное с генерацией плазмы;

• модуля электростатического анализатора, обеспечивающего фокусировку и ускорение ионов;

• многоколлекторного модуля, обеспечивающего разделение масс и детектирование ионов.

Модуль ИСП включает в себя регуляторы расхода аргона, высокочастотный генератор, устройство ИСП, устройство для позиционирования горелки по ХҮΖ, распылительную камеру и горелку. МС Neptune Plus оснащен системой непрерывной подачи раствора. Образец непрерывно подается в распылитель, где образуется аэрозоль аргона/образца, которая направляется в распылительную камеру, где происходит удаление более крупных капель в слив. Далее аэрозоль направляется в инжектор горелки. Тонкодисперсный аэрозоль из распылителя впрыскивается в центральную область плазмы и мгновенно десольватируется и ионизируется. Плазменная горелка состоит из двух концентрических кварцевых трубок, каждая из которых имеет переменный расход аргона. Модуль электростатический аналитатора включает в себя интерфейс плазмы, систему линз и электростатический аналитатор. Ионы (а также электроны, фотоны и все виды молекул газа) попадают в масс-спектрометр через отверстия на конце конуса образца. Основной поток газа поступает в интерфейсный насос, а ионы проходят конус скиммера. Ионы извлекаются из

газового потока экстракционной линзой и направляются в следующую систему линз. Трехступенчатая дифференциальная система откачки используется для понижения атмосферного давления в конусе пробы до давления <10⁻⁷ мбар после входной щели масс-анализатора. Далее пучок ионов поступает в электростатический анализатор через входную щель. Происходит фокусировка ионов, вылетающих через входную щель с расходящимися углами. Ионы с разной энергией ионов фокусируются в немного разных точках. За электростатическим полем следует магнитное поле. Поле магнитного сектора является дисперсионным по отношению к энергии и массе иона. Ионная оптика настроена так, что энергетическая дисперсия электростатического анализатора и поле магнитного сектора имеют точно одинаковую величину, но противоположный знак. Это означает, что энергетическая дисперсия полей обоих секторов компенсируется в плоскости масс-анализатора. Ионы, выходящие через входную щель масс-анализатора с одинаковой массой, но разной энергией ионов и разным угловым распределением, фокусируются на одну и ту же массу в фокальной плоскости масс-анализатора. Это называется двойной фокусировкой. Он включает в себя энергетическую фокусировку, а также угловую фокусировку. Далее ионный поток направляется на детектирование. Использованный в работе МС оснащен восемью моторизованными коллекторами и центральным неподвижным коллектором; точность установки коллекторов 3 мкм; динамический диапазон 50 В; диапазон масс, одновременно перекрываемый коллекторной системой, составляет 15 % от центральной массы. Коллектора могут быть позиционированы с микрометровой точностью под компьютерным контролем с использованием индивидуальных сенсоров их положения, расположенных в вакуумной камере [98].



Рисунок 2.1.1.1 – Блок-схема MC Neptune Plus [98]

В таблице 2.1.1.1 представлены технические характеристики MC Neptune Plus. Оборудование размещено в блоке чистых помещений класса ИСО 7 по ГОСТ Р ИСО 14644-3-2007.

Таблица 2.1.1.1. Основные технические характеристики (параметры) MC Neptune Plus.

Характеристика (параметр)	Значение
Диапазон масс, а.е.м	4–310
Статический диапазон масс, %	20 % от центральной массы (одновременная
	регистрация LI- LI или нg- U)
пределы допускаемой относительной погрешности при измерении отношения долей изотопов ²³⁵ U/ ²³⁸ U, %	±0.01
Относительное СКО выходного сигнала, %, не более	0.0005
Чувствительность при стандартном вводе и с системой десольвации, V/ppm	⁷ Li - 10 и 60 ²⁰⁸ Pb - 20 и 100 ²³⁸ U - 40 и 200
Темновой шум, имп/мин	Менее 10
Разрешение	Низкое – более 1500 (разрешение пика – 450) Среднее – более 6000 (типично 8000) Высокое – более 8000 (типично 10000)
Общая стабильность системы по пику массы ⁵⁶ Fe (с учетом дрейфа магнитного и электрического поля), ppm/ч	Менее 50

2.1.2. Квадрупольный MC NexION 3008

Для постановки методики определения содержания элементов Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U в ряде силикатных минералов, а также определения изотопных отношений ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$, ${}^{206}Pb/{}^{238}U$, ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ в цирконе использован квадрупольный MC NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213. На рисунок 2.1.2.1 представлена блоксхема MC NexION 300S.

Система ввода образца преобразует вводимый раствор в тонкий аэрозоль, который может быть проанализирован квадрупольным МС. Перистальтический насос нагнетает раствор образца в распылитель, в распылительной камере происходит отделение тонкого аэрозоля от остатков раствора, которые удаляются перистальтическим насосом в дренажный контейнер. В распылителе жидкий образец превращается в аэрозоль при пропускании жидкости через форсунку (с наконечником распылителя) и ее столкновении с распыляющим потоком аргона (NEB). В распылительной камере крупные капли аэрозоля отделяются от тонкой фракции и удаляются в дренаж. Образец в виде тонкого аэрозоля по каналу инжектора поступает в горелку плазмы. В условиях высокотемпературной индуктивно-связанной плазмы частицы аэрозоля последовательно высыхают, испаряются, атомизируются и ионизируются. Эти ионы вещества образца далее поступают в прибор через пробоотборное отверстие в конусе-сэмплере интерфейса. Вакуумный интерфейс обеспечивает переход от атмосферного давления в области плазмы к высокому вакууму зоны ионной оптики. Ионы, покидая зону интерфейса, фокусируются входной линзой на ионном отражателе (ion deflector). Из-за разности напряжений, приложенных к аттрактору и репеллеру ионного отражателя, ионный поток отклоняется на 90 градусов. Далее поток ионов пропускается через высокочастотный предфильтр (AC rods), который сглаживает возмущения магнитного поля на входе в основной квадруполь. В основном квадруполе в каждый момент времени к электродам прикладывается определенное сочетание постоянного потенциала DC и радиочастотного возбуждения RF, что позволяет лишь "резонансным" ионам с определенным отношением m/z проходить через квадруполь. Ионы с прочим

отношением m/z по спирально-осциллирующим орбитам отклоняются от ионного пути и удаляются турбомолекулярным насосом. Прошедшие квадруполь-анализатор ионы попадают на двухсегментный детектор ионов, где ионный сигнал регистрируется и усиливается каскадом дискретных динодов. Двухсегментный детектор одновременно регистрирует импульсный ионный сигнал и аналоговый ионный ток. Если счет попадающих на детектор ионов превышает 2 миллиона импульсов в секунду, то детектор регистрирует только ионный ток в аналоговом режиме [99].



Рисунок 2.1.2.1 – Блок-схема MC NexION 300S: 1 – блок турбомолекулярного насоса; 2 – контроллер потоков аргона; 3 – вакуумная камера; 4 – воздуховод; 5 – вентиляционный клапан ячейки; 6 – блок питания системы DRC; 7 – отсек плазмы (горелки); 8 – прецизионные контроллеры расхода массы газов ячейки; 9 – корпус генератора плазмы; 10 – узел крепления горелки; 11 – система позиционирования (XYZ); 12 – блок питания постоянного тока; 13 – блок питания генератора плазмы; 14 – блок электроники; 15 – контроллеры расхода массы [99]

Технические характеристики МС представлены в таблице 2.1.2.1 Оборудование размещено в блоке чистых помещений класса ИСО 7 по ГОСТ Р ИСО 14644-3-2007.

Характеристика (параметр)	Значение
Диапазон анализируемых масс, а.е.м.	5-285
Разрешающая способность, а.е.м.	0.3-3.0 (типично реализуемая 0.6-0.8)
Чувствительность, (имп/с)/(мкг/дм ³)	²⁴ Mg не менее 10000
	²⁰⁸ Рb не менее 12000
	⁵⁹ Co не менее 12000
Пределы обнаружения элементов	⁹ Ве не более 3
по критерию 3σ , нг/дм ³ ,	⁵⁹ Со не более 2
	¹¹⁴ Cd не более 4
Уровень фонового сигнала на массе 220, имп/с	Не более 1
Предел относительной случайной погрешности	Не более 3
измерения концентрации, %	
Стабильность за 4 ч, %	Не более 4

Таблица 2.1.2.1. Основные технические характеристики (параметры) MC NexION 300S.

2.1.3. Приставка для ЛА NWR 213

Приставка NWR 213 фирмы ESI для ЛА проб оборудована твердотельным импульсным лазером с кристаллом Nd:YAG с длиной волны излучения 213 нм, который обеспечивает плоскую форму дна кратера и высокий коэффициент поглощения излучения для прозрачных и непрозрачных материалов. Приставка NWR 213 имеет программное обеспечение ActiveViewTM Control, которое позволяет проводить контроль всех параметров ЛА: программирование эксперимента, обзор образцов, газовый контроль и связь с ИСП-МС для обеспечения автоматизированного анализа.

На рисунке 2.1.3.1 - траектории движения лазерного луча по образцу, а в таблице 2.1.3.1 технические характеристики приставки представлены. Приставка синхронизировалась с MC Neptune Plus или MC NexION 300S, размещенными в блоке чистых помещений класса ИСО 7 по ГОСТ Р ИСО 14644-3-2007.



Рисунок 2.1.3.1 – Траектория движения лазерного луча по образцу: 1 – растр; 2 –

линия; 3 – точка

Таблица 2.1.3.1. Основные технические характеристики (параметры) ЛА-приставки

NWR213

Характеристика (параметр)	Значение		
Частота повторения импульсов, Гц	1-20		
Плотность энергии на поверхности	Более 25		
образца, Дж/см ²			
Продолжительность импульса, нс	4		
Размер кратера, мкм	4-110 мкм (13 пошаговых позиций)		
Размер ХҮ-платформы, мм	100 × 100 (разрешение - менее 1 мкм)		
Траектория движения лазерного луча	Растр, скорость 1- 2500 мкм/с		
	Линия, скорость 1- 2500 мкм/с		
	Абляция в точке, диаметр кратера 3-110 мкм		
Регулятор расхода газа	Полностью интегрирован и управляется		
	программой		
Первичная система видеонаблюдения	Цифровая камера с разрешением от 15х до		
	60х (оптическое разрешение - менее 2 мкм)		
Вторичная система видеонаблюдения	Навигационная оптика с технологией		
	сенсорного экрана (поле зрения - 25 мм)		
Поляризатор	Программно-управляемый вращающийся		
	поперечный поляризатор		

2.1.4. Микроанализатор Cameca SX100 и СЭМ Jeol JSM6390LV с приставкой Horiba H-CLUE iHR500

Анализ элементного состава зерен цирконов выполнен на микроанализаторе Cameca SX100 и сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM6390LV.

Микроанализатор Cameca SX100 с пятью волновыми спектрометрами с газопропорциональными счетчиками (межплоскостные проточными расстояния кристаллов-анализаторов РСЗ, РС2, РС1, LPC0, ТАР, РЕТ, LIF - 200, 95, 60, 45, 25.745, 8.75, 4.26 Å, соответственно) и энергодисперсионной приставкой Bruker XFlash электронными И оптическими линзами, 6; с шести-сегментным полупроводниковым BSE-, SE- и панхроматическим CL-детекторами изображений. 45 Å Псевдокристаллы-анализаторы с межплоскостными расстояниями OT предназначены для регистрации низкоэнергетической части спектра (Кα-линий легких) элементов от Ве до F). Микроанализатор позволяет проводить количественное определение (с содержанием от 0.01 до 100 мас.%) элементов до U, в том числе легких - О, F и др. в пробах с локальностью до 1 мкм; элементное картирование зерен; регистрацию SE-, BSE- и CL-изображений зерен; анализ их текстуры.

СЭМ Jeol JSM6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 и приставкой для получения спектров КЛ Horiba H-CLUE iHR500: съемка микрообъектов (максимальное увеличение до 300 000, режимы работы - высоко- и низковакуумный); полуколичественное (качественное) определение элементов от Na до U с содержанием от 0.1 до 100 мас.%. Для изучения топологии кратеров после абляции использовался анализ их псевдо-объемных изображений, для чего применялась специальная съемка и последующая обработка с использованием программного пакета Mex 5.1.

Спектры КЛ получены на СЭМ Jeol JSM6390LV с приставкой Horiba H-CLUE iHR500 при ускоряющем напряжении 10 кВ. Сбор свечения в камере образцов СЭМ осуществлялся выдвижным параболическим зеркалом с отверстием для пучка электронов; спектры регистрировались в диапазоне 200–800 нм ССD-детектором SynapsePlus BIUV, установленным после монохроматора с длиной оптического пути 500 мм с дифракционной решеткой 150 штр/мм (максимальная чувствительность приемного тракта при ~500 нм). Пространственное латеральное разрешение составляло ~1 мкм.

Установка для напыления углеродного и металлического покрытий Q150TES фирмы Quorum Technologies

Установка оптимизирована для использования с турбомолекулярным насосом, который обеспечивает более низкий вакуум до 5×10⁻⁵ мбар. Это позволяет распылять

окисляющиеся металлы, которые имеют небольшой размер зерна. Более низкое рассеяние позволяет получать высокочистые аморфные углеродные пленки с высокой плотностью. Тщательное испарение позволяет точно контролировать толщину углерода (с дополнительным монитором толщины пленки или без него). Качество получаемых углеродных пленок также улучшается за счет устранения «искрения».

2.1.5. Конфокальный спектрометр КРС LabRAM HR800 Evolution

Для определения параметров колебательных мод спектров КРС циркона проводилась их регистрация на конфокальном спектрометре КРС LabRAM HR800 Evolution. Оптический диапазон прибора составляет от 200 до 2200 нм; для отсечения линии рэлеевского рассеяния излучения лазера использовался краевой фильтр, что влекло за собой возможность регистрации спектров, начиная от значения рамановского сдвига в 50 см⁻¹. Спектрометр оснащён оптическим микроскопом Olympus BX-FM, дифракционными решетками 1800 и 600 штрихов/мм и Si CCдетектором с охлаждением на основе эффекта Пельтье. Спектры возбуждались линией излучения λ =633 нм газового He-Ne-лазера. Аналитический сигнал собирался объективом микроскопа в геометрии 180° (объективы Olympus 100× (NA = 0.9) и 50× (NA = 0.7)). Пространственное разрешение составляло до 1 мкм. Картирование осуществлялось при помощи перемещения моторизированного столика с образцом под неподвижным лазерным лучом с использованием режима обмена данных с ССD камерой.

2.2. Реактивы, рабочие растворы, газы, образцы сравнения

В работе использовались следующие реактивы, рабочие растворы и образцы сравнения.

2.2.1. Реактивы, рабочие растворы, газы

– раствор Smart Tune Solution (фирмы PerkinElmer), содержащий по 10 мкг/дм³
Ba, Be, Ce, Co, In, Mg, Pb, Rh, U;

– раствор Dual Detector Calibration Solution (фирмы PerkinElmer), содержащий по 200 мкг/дм³ Al, Ba, Ce, Co, Cu, In, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Tb, U, Zn;

- стандартный раствор JMC 475 (концентрация Hf = 200 ppb);

– стандартный раствор Yb (концентрация Yb = 1000±7 мкг/см³, фирмы SCP SCIENCE);

– стандартный раствор Lu (концентрация Lu = 1000 мкг/см³, фирмы HIGH-PURITY STANDARDS);

– газ Не марки A (ТУ 0271–135–31323949–2005) и газ Ar (ГОСТ 10157-79) для транспортировки материала пробы после абляции в приставке в горелку MC.

2.2.2. Образцы сравнения (таблица 2.2.2.1)

- циркон Mud Tank (из карбонатитов, Австралия [100]);

– циркон GJ–1 [Jackson et.al., 2004] (образец предоставлен Национальным Центром геохимической эволюции и металлогении континентов GEMOC Университета Маккуори, Сидней, Австралия);

– циркон 91500 (музейный образец из Kuehl Lake, Renfrew County, Ontario, Canada [14, 101]);

– циркон Plesovice (из калиевой гранулитовой фации, южной части Bohemian Massif (Plešovice, Czech Republic) [102]);

– циркон Temora-2 (из Middledale Gabbroic Diorite, восточная Австралия [103]);

– синтетические стекла NIST SRM 612 и 610 (Standard Reference Material of the National Institute of Standards and Technology, USA), содержание РЗЭ - 36÷40 и 430-460 ррт, соответственно [104].

Стандарт	Возраст,	U,	Pb,	Th,	$^{206}Pb/^{238}U$	^{207}Pb	$^{207}Pb/^{206}Pb$	Метод
	млн. лет	ppm	ppm	ppm	(2σ)	^{235}U	(2σ)	определения
						(2 0)		
Mud	732 ± 5^{1}	6.1–	0.73-	_	—	_	—	ЛА-ИСП-МС
Tank		36.5	4.39					[100]
	727 ± 3^{1}	_	_	_	—	_	$0.06366 \pm$	ЛА-ИСП-МС
							3247	[105]
91500	$1062.4 \pm$	55-82	13–	28.61	$0.17917 \pm$	1.8502	$0.07488 \pm$	ТИМС [14]
	0.4^{2}		17	± 7	16	± 16	2	
	$1063.5 \pm$							
	0.5^{3}							
GJ–1	$600.4 \pm$	212-	19–	9–12	$0.09761 \pm$	0.8093	$0.06014 \pm$	ТИМС [106]
	0.7^{2}	422	37		11	± 9	1	
	$602.1 \pm$							
	0.7^{3}							
	$337.13 \pm$	465-	44-	21-	—	_	—	ТИМС [102]
	0.37^{2}	3084	523	158				
Plesovice								
	—	_	_	_	$0.05372 \pm$	0.3947	$0.05319 \pm$	ВИМС [107]
					24	± 22	17	
Temora-2	$416.8 \pm$	82-	_	32-	$0.06674 \pm$	0.5074	$0.05518 \pm$	ТИМС [103]
	0.31	320		138	4	± 4	3	

Таблица 2.2.2.1 Содержание U, Pb и Th и значения изотопных отношений в ОС циркона (литературные данные)

Примечание: ⁽¹⁾ возраст по конкордии; ⁽²⁻³⁾ возраст, рассчитанный по изотопному отношению ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* или ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U* по уравнению радиоактивного распада; «–» нет данных.

2.3. Методики эксперимента

2.3.1. Методики выделения и подготовки проб акцессорных цирконов для ЛА-ИСП-МС-определения их микроэлементного и изотопного U-Pb, Lu-Hf состава

Выделение из горных пород акцессорного минерала* циркона проводилось по традиционной схеме подготовки проб к минералогическому анализу шлихов и собственно по анализу шлиха горной породы.

*Акцессорные минералы - апатит, циркон, турмалин, танталит, гранаты, ортит, титанит, флюорит, топаз, магнетит, рутил, монацит и другие минералы, входящие в состав горных пород в малых (<1 %) количествах. По свойствам акцессорных минералов устанавливается возраст и генезис содержащих их горных пород.

Содержание циркона в горной породе зависит от ее типа: в магматических, осадочных, метаморфических породах содержание минерала значимо варьирует; в магматических породах кислого, средного, основного, ультраосновного состава оно зависит от содержания SiO₂. Вследствие этого объем исходной пробы для анализа существенно различается.

Первый этап - крупное дробление породы до размера частиц порядка 1-2 мм в диаметре; процесс дробления чередуется с ситованием при помощи сит 1-2 мм.

Второй этап – мелкое дробление пробы, полученной в ходе первого этапа. В зависимости от условий образования искомые зерна циркона могут существенно различаться по размеру. Мелкое дробление необходимо проводить до крупности, которая соответствует предполагаемому размеру зерен циркона в горной породе; для магматических пород размеры зерен составляют 50-300 мкм в зависимости от ее типа. Это обычные размеры для большинства горных пород, но встречаются и гораздо более крупные кристаллы. Мелкое дробление также чередуется с ситованием. Как правило, после мелкого дробления большинство зерен циркона «вскрывается», т.е. они отделяются от зерен других минералов.

Третий этап – промывка шлиха в большом количестве воды для вымывания из пробы глинистых минералов, пылеватых частиц, не пригодных для анализа, а также для частичного гравитационного отделения легких минералов с плотностью, близкой к 1 г/см³ (циркон по плотности является тяжелым минералом). В результате остается так называемый серый шлих, для которого впоследствии проводится минералогический анализ по схеме, представленной на рисунке 2.3.1.1 [108].

Циркон является немагнитным тяжелым минералом (плотность 4.710 г/см³); на данных свойствах строится его дальнейшее выделение.

Четвертый этап – разделения шлиха по магнитным свойствам на три фракции: магнитную (отделяется постоянным магнитом Сочнева), слабомагнитную (отделяется с использованием различных электромагнитных сепараторов) и немагнитную. Сепараторы, как правило, используются при больших объемах пробы. Зерна циркона после сепарации остаются в немагнитной фракции.

Пятый этап – гравитационное разделение с помощью тяжелых жидкостей (разделение в тяжелых жидкостях проводится только после электромагнитной

сепарации, поскольку современные сепараторы имеют последовательное двухступенчатое разделений фракций). Выбор тяжелой жидкости зависит от плотности выделяемого минерала. После гравитационного разделения циркон остается в тяжелой фракции. Тяжелая фракция анализируется под оптическим микроскопом для отделения зерен циркона от зерен других тяжелых минералов.



Рисунок 2.3.1.1 – Схема шлихового анализа

В последующем зерна циркона выкладывались на твердую поверхность и заливались эпоксидной смолой в виде «таблеток» («шашек») диаметром порядка 20 MM. Шлифовка шашек проводилась вручную с помощью шлифовальных микропорошков карбида кремния M10, M5 и M3 (размеры частиц 10, 5 и 3 мкм, соответственно) на гладком твердом притире из стекла. Полировка шашек проводилась алмазными пастами с размерами частиц 1/0 и 0.5/0 мкм на бумажном (кожаном) притире или на специальном полировальном станке с коллоидными монокристаллического эмульсиями поли-И алмаза с размерами частиц, аналогичными размерам частиц в алмазных пастах. Доводка зёрен циркона проводилась до середины зёрен, после чего следовала полировка. Перед анализом поверхность образцов, смонтированных в шашки (рисунок 2.3.1.2), обрабатывалась для удаления загрязнений 0.5н HNO₃ (3 % мас.).

49



Рисунок 2.3.1.2 – Шашки с зернами минералов, подготовленные для анализа ЛА-ИСП-МС

2.3.2. Методики получения BSE- и Cl - изображений циркона

BSE- и Cl- изображения циркона получены на микроанализаторе Cameca SX100. Специальной калибровки BSE- и интегральной Cl- интенсивности для разных зерен циркона не проводилось. Картирование зерен циркона выполнялось разверткой пучка электронов в растр с фиксацией BSE- и Cl- изображений при ускоряющем напряжении 10-15 кВ и токе пучка 5-20 нА. BSE- и Cl- изображения зерен циркона получены при оптимальных условиях регистрации.

2.3.3. Методики микроанализа химического состава циркона

Для анализа особенностей локального состава зерен циркона использовался микроанализатор Cameca SX100 и CЭМ Jeol JSM6390LV [109].

Анализ состава цирконов на микроанализаторе Cameca SX100 выполнялся при ускоряющем напряжении 10-15 кВ и токе 20-200 нА; использовались следующие стандарты: высококристалличный гомогенный циркон из кимберлитовой трубки Мир (проба М1) – для калибровки по элементам Zr, Si, O; диопсид – по Mg, Ca; фторфлогопит – по F; LuPO₄ – по P; синтетические рутил – по Ti; жадеит – по Al; природный родонит (North Mine, Broken Hill, NSW, Australia) – по Mn; гематит (Elba, Italy) – по Fe; англезит или галенит – по Pb; синтетические кальциевые алюмосиликатные стекла REE1, REE2, REE3, REE4 – по Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb,

Lu; UO₂, ThO₂ – по U, Th; по Hf – металл. При определении параметров коррекции спектральных наложений использовался стандарт синтетического кальциевого алюмосиликатного стекла Blank. Наряду с основными и «неформульными» элементами в одном цикле измерений длительностью 30 мин определялся весь спектр P3Э и Y в цирконе различной степени радиационного повреждения с ПО не хуже 100-300 ppm и локальностью 1-3 мкм: 100-150 ppm – для Dy, Gd, Ce, Nd, Sm; 150-200 ppm – для Yb, Ho, Pr; 200-300 ppm – для Tb, Er, Eu, La, Lu; погрешность определения 100-500 ppm. В серии из 20 точек ПО составили 20-50 ppm – для Yb, Dy, Gd, Ce, Nd, Pr, Sm, Y и 50-100 ppm для Er, Ho, Tb, Tm, Eu, La, Lu; погрешность определения 100-200 ppm [109].

Напыление выполнялось также углеродной нитью с использованием напылителя Quorum Q150TE, оснащенного кварцевым детектором толщины покрытия (погрешность ±0.1 нм). Воспроизводимость толщины напыления особое значение имеет при измерении содержания легких элементов, поэтому часть образцов напылялась одновременно со стандартами.

2.3.4. Методика определения параметров колебательных мод на спектрах КРС циркона

Для определения параметров колебательных мод спектров КРС проводилась их регистрация на конфокальном спектрометре КРС LabRAM HR800 Evolution [109]. Калибровка спектрометра осуществлялась по эмиссионным линиям калибровочного источника - неоновой лампы (Horiba) в диапазоне 340-1100 нм, а также по линии релеевского рассеяния излучения лазера. Спектральное разрешение s оптического тракта является причиной аппаратурного искажения формы и ширины линий в КРС спектрах И определяет возможность раздельной фиксации близко расположенных линий; величина *s* зависит от величины входных/выходных оптических щелей, конфокальной апертуры, дисперсии дифракционной решетки, размеров матрицы CCD-детектора, является функцией длины волны фотонов.

Паспортные значения s спектрометра LabRam HR800 в диапазоне 0-3500 см⁻¹ составляют 1.3-2.3 и 0.6-1.3 см⁻¹ при использовании Ar- и He-Ne-лазеров,

соответственно, дифракционной решетки 1800 штр/мм и ширины конфокального отверстия 100 мкм.

Правильность и повторяемость значений относительного волнового числа (рамановского сдвига) были определены на основе измерения эмиссионных линий 640.22, 540.06 и 503.77 нм стандартного калибровочного источника - неоновой лампы (Horiba). При работе с He-Ne лазером (λ =632.8 нм) неоновая линия 640.22 нм находится в положении 182.91 см⁻¹ (в единицах измерения рамановского сдвига); при возбуждении Ar-лазером излучением λ =514 нм неоновая линия 540.06 нм - в положении 917.60 см⁻¹, при возбуждения λ =488 нм - неоновая линия 503.77 нм - в положении 640.66 см⁻¹. Выполнены три измерения в шестнадцати параллелях во всех типичных режимах регистрации спектра (всего 96 результатов) [109].

Рассчитаны доверительные интервалы для разных условий измерения; они составляют 0.2-0.6 см⁻¹ для решетки 1800 штр/мм и 1.4-1.9см⁻¹ для 600 штр/мм (в зависимости от длины волны возбуждения). Полученные метрологические характеристики измерения параметров спектров (дрейф нуля, погрешность определения положения и ширины колебательных мод в минералах) удовлетворяют требованиям качественного анализа [109].

2.3.5. Методика определения параметров спектров КЛ циркона

Для определения параметров полос свечения на спектрах КЛ циркона проводилась их регистрация на СЭМ Jeol JSM6390LV с приставкой Horiba H-CLUE iHR500.

Измерения КЛ спектров проводились в диапазоне длин волн 200-1100 нм, при ускоряющем напряжении 20 кВ и времени накопления 5-20 сек с использованием дифракционной решетки КЛ спектрометра 150 шт/мм и параболического зеркала с фокусным расстоянием 2.5 мм. Калибровка КЛ спектрометра проводилась на стандарте микропорошка Р, путем поднятия столика микроскопа по оси аппликат (OZ) к параболическому зеркалу таким образом, чтобы все излучение, испускаемое исследуемым образцом, сводилось в точку на SSD детектор спектрометра. Нормировка спектров на функцию передачи приемного тракта не проводилась.

Анализ спектров КЛ проводился с помощью их аппроксимации лоренцевыми контурами (программа PeakFit v.4.11).

2.3.6. ЛА-ИСП-МС методики определения микроэлементного и изотопного U-Pb, Lu-Hf состава

Схема реализации ЛА-ИСП-МС-методик определения микроэлементного и изотопного U-Pb, Lu-Hf состава циркона представлена на рисунке 2.3.6.1; она включала в себя следующие стадии: отбор проб, изготовление шашек, подготовка поверхности шашек для анализа, анализ микронеоднородности поверхности (с помощью методов электронной микроскопии, электроннозондового микроанализа, спектроскопии КРС), выбор областей зерен для анализа ЛА-ИСП-МС, изучение изотопных систем и элементный анализ методом ЛА-ИСП-МС, обработка результатов, выводы о геологических событиях. Детальное описание разработанных в диссертации методик представлено в главе 3.

Определение микроэлементного состава. Для постановки методики определения содержания элементов Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U в ряде силикатных минералов использован MC NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213.

Транспортировка материала пробы после абляции в горелку МС осуществлялась потоком газов Не и Ar.

Методика отработана на синтетических стандартных стеклах NIST SRM 612 и 610 [104], а также на внутрилабораторных образцах клинопироксена [110]. Корректировка дрейфа MC осуществлялась по стандартным стеклам; для выбора оптимальных параметров работы прибора использовался стандартный раствор Smart Tune Solution фирмы PerkinElmer, содержащий элементы Ba, Be, Ce, Co, In, Mg, Pb, Rh, U (концентрация 10 мкг/дм³).

Определение изотопного состава. Для постановки методик определения изотопных отношений ²⁰⁷*Pb*/²⁰⁶*Pb*, ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U*, ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U u* ¹⁷⁶*Hf*/¹⁷⁷*Hf*, ¹⁷⁶*Lu*/¹⁷⁷*Hf* в цирконе использован MC Neptune Plus с синхронизированной ЛА приставкой NWR 213.

Для постановки методик определения изотопных отношений $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{206}Pb/^{238}U$, $^{207}Pb/^{235}U$ в цирконе использован также квадрупольный ИСП-МС NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213, синхронизированной с МС.

Для транспортировки материала пробы после абляции из приставки использовался газ Не и для транспортировки в горелку MC газ Ar.

Использованы ОС циркона Mud Tank, GJ–1 и 91500 и синтетическое стекло NIST SRM 612; в последнем сертифицированное содержание Pb, U и Th составляет 38.57, 37.38 и 37.79 ppm, соответственно; опорные значения изотопных отношений ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb и ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb – 17.095, 15.511, 0.9073, 37.005 и 2.1647, соответственно [104].



Рисунок 2.3.6.1 – Схема реализации ЛА-ИСП-МС-методик определения микроэлементного и изотопного U-Pb, Lu-Hf состава циркона

Выводы

Представлено описание аппаратуры, техники эксперимента, использованных реактивов, рабочих растворов, газов, ОС циркона, а также методики выделения и подготовки проб акцессорных цирконов для ЛА-ИСП-МС-определения их микроэлементного и изотопного U-Pb, Lu-Hf состава, методики анализа химического состава минерала с использованием микрозонда и СЭМ, методики определения параметров локальных спектров КРС и КЛ циркона.

Глава 3. Разработка ЛА-ИСП-МС методик определения химического и U-Pb, Lu-Нf изотопного состава зерен циркона

3.1. ЛА-ИСП-МС методика определения микроэлементного состава

Раздел посвящен описанию методики определения микроэлементного состава ряда силикатных минералов с использованием квадрупольного ИСП-МС NexION 300S и ЛА приставки NWR 213.

Анализ микроэлементного состава *in situ* твердых образцов, не требующий трудоемкой пробоподготовки, включающей их химическое разложение, является приоритетным развитием в области аналитической химии. В работе [15] были впервые изложены результаты анализа элементного и изотопного состава Pb в гранитах с использованием ЛА-ИСП-МС-анализа; в дальнейшем [16] был продемонстрирован высокий потенциал метода для микроэлементного анализа минеральных проб. В настоящее время ЛА-ИСП-МС методики широко используются в различных разделах наук о Земле; они позволяет изучать локальную неоднородность отдельных зерен минералов с чувствительностью до единиц ppb; при этом загрязнения, связанные с пробоподготовкой, сведены к минимуму.

Правильность И точность микроэлементного ЛА-ИСП-МС анализа определяется целым рядом факторов: типом МС, его чувствительностью, разрешением и временным дрейфом, типом приставки для ЛА, длиной волны излучения и формой импульса лазера, используемым стандартом, позволяющим провести учет влияния матричных эффектов и фракционирования [111]. Известно [18], что для МС с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) характерна относительно невысокая кратковременная стабильность плазменного источника ионов, поэтому для повышения точности анализа необходимо увеличение времени задержки на массе для квадрупольного фильтра масс. При ЛА-ИСП-МС анализе уменьшение интенсивности сигнала возможно при формировании кратера и/или флуктуаций интенсивности сигнала из-за нестабильного введения образца (вследствие более стабильного

гомогенного масс-спектрометрия введения аэрозоля В плазму растворов характеризуется большей стабильностью сигнала и правильностью измерения по сравнению с ЛА-ИСП-МС). Стабильное введение аэрозоля от ЛА приставки в МС без специальных устройств-гомогенизаторов достигается использования путем оптимизации параметров ЛА приставки и МС на стандартных образцах и/или внутрилабораторных образцах сравнения.

При ЛА-ИСП-МС анализе «преобразования» масс-спектра задача В концентрацию элементов сталкивается с трудностями из-за ограниченного числа стандартов в виде соответствующей сертифицированной микрогомогенной матрицы минерала. В ряде случаев, когда стандарты для калибровки с подходящей матрицей недоступны, для увеличения правильности и точности анализа в ЛА-ИСП-МС методике используется внутренняя стандартизация, состоящая в нахождении соотношения между измеренными и известными содержаниями элемента сравнения и «внутреннего стандарта» [19]. Таким образом, и до настоящего времени сохраняет актуальность решение проблемы подбора CO микрогомогенного состава. соответствующих по матрице природным пробам разнообразного состава и свойств. ЛА-ИСП-МС метод в приложении к разным группам минералов требует детальной проработки и начальной стадии анализа – испарения пробы и формирования аэрозоля частиц для плазменной горелки с минимизацией эффектов элементного фракционирования пробы. Методические работы в области микроэлементного ЛА-ИСП-МС анализа остаются актуальными и сегодня.

Аналитическое оборудование и ОС. Для постановки методики определения содержания элементов Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U в ряде силикатных минералов использован MC NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213. Транспортировка материала пробы после абляции в горелку MC осуществлялась потоком газов Не марки A (ТУ 0271–135–31323949–2005) и Ar (ГОСТ 10157-79). Методика отработана на синтетических стандартных стеклах NIST SRM 612 и 610 (содержание РЗЭ - 36÷40 и 430-460 ррт, соответственно), а также на внутрилабораторных образцах клинопироксена [110]. Перед анализом поверхность образцов, смонтированных в шашки, шлифовалась, полировалась и обрабатывалась

для удаления загрязнений 0.5н HNO₃ (3 % мас.). Корректировка дрейфа MC осуществлялась по стандартным стеклам; для выбора оптимальных параметров работы прибора использовался стандартный раствор Smart Tune Solution фирмы PerkinElmer, содержащий элементы Ba, Be, Ce, Co, In, Mg, Pb, Rh, U (концентрация 10 мкг/дм³).

Методика микроэлементного ЛА-ИСП-МС анализа. Для получения максимального и стабильного сигнала проведена оптимизация операционных параметров MC и приставки по стандартным растворам и стеклам NIST SRM 610, 612. Для достижения максимальной чувствительности МС в рабочем диапазоне масс проводилась его настройка с использованием раствора Smart Tune Solution. Оптимизировалось значение высокочастотной мощности, положение горелки, расход пробоподающего газа Ar, ионная оптика, проводилась также калибровка коллекторов. В качестве критерия достижения оптимальных параметров МС полагалось, что интенсивность элементов в растворе Smart Tune Solution должна быть не менее 4000, 20000, 65000 и 45000 cps по Be, Mg, In и U, соответственно; приборный фон на массе 220 не должен превышать 1 cps; уровень оксидов, определяемый отношением СеО/Се, не выше 0.025, а уровень двухзарядных ионов, определяемый отношением Се++/Се+, не выше 0.03.

Оптимизированные параметры приставки ЛА определены по стеклам NIST SRM 610, 612 и выбраны с учетом минимизации погрешности анализа, достижения максимума чувствительности анализа, снижения элементного фракционирования, получения стабильного сигнала.

При анализе содержания микроэлементов в силикатных минералах в качестве оптимизированных предлагается использовать следующие параметры МС и ЛА приставки:

 мощность генератора МС ~ 1100 Вт; число циклов сканирования - 1; число реплик - 500; расход плазмообразующего, вспомогательного и пробоподающего потока Ar при длине соединительной трубки МС с ЛА приставкой 1.5 м - 18.00, 1.2 и 0.94 дм³/мин, соответственно; время задержки на массе -10 мс;

• энергия лазерного излучения - 10.5-11.5 Дж/см²; частота повторения импульсов - 10 Гц; диаметр кратера 25 или 50 мкм; расход транспортирующего потока Не - 400 см³/мин; время разогрева лазера - 20 с; время его работы - 50 с;

траектория движения лазерного луча по стандартным стеклам - линия (скорость 70 мкм/с), по силикатным минералам – «точечная» абляция.

В качестве внешнего стандарта при анализе использовались стекла NIST SRM 610 и 612, позволяющие обеспечить высокую воспроизводимость данных. Использование стекол обусловлено тем, что для силикатных минералов нет аттестованных природных образцов сравнения, для которых воспроизводимость микроэлементного состава по пробе позволяла бы использовать их в аналитической практике. Однако существенно иные физико-химические характеристики стекол (в частности, их испаряемость под пучком лазера, пониженная по сравнению с силикатными минералами плотность, составляющая по нашим оценкам ~3 г/см³ против 4.68-4.71 и 3.44-3.55 г/см³ для циркона и пироксенов, соответственно) не позволяют использовать точечную абляцию, поскольку уже за непродолжительное время в стекле образуется глубокий кратер и происходит расфокусировка лазерного пучка. В настоящей работе абляция стекол проводилась с использованием линейного движения луча со скоростью 70 мкм/с по стеклу длиной ~ 700 мкм; при этом за время абляции лазерный пучок совершал 4 прохода.

Для корректировки дискриминации ионов по массе и фракционирования использовался «метод внутреннего стандарта», в качестве последнего принято содержание SiO₂ в масс.%, оцененное по данным электронно-зондового анализа.

Оценки уровня сигнала, чувствительности и метрологические показатели измерения стекол NIST SRM 610, 612 выполнены при диаметре кратера 13, 20, 25, 50 и 100 мкм. На рисунке 2.1 представлен вид сигнала от изотопа ^{208}Pb на стандартном стекле NIST SRM 610 при приведенных выше операционных параметрах МС и ЛА приставки и диаметре кратера 50 мкм; на рисунке 3.1.1 демонстрируется также выбор областей фонового и полезного сигналов.



Рисунок 3.1.1 – Типичные сигналы изотопа ²⁰⁸*Pb* в стандартном стекле NIST SRM 610 при диаметре кратера 50 мкм. N – номер реплики измерения; X – интенсивность сигнала изотопа (имп/с); красные пунктиры – моменты включения-выключения лазера; стрелки - области, средние значения сигналов в которых принимаются за фон и сигнал от изотопа.

Обработка результатов проводилась в программе GLITTER V4.4. с использованием внутреннего стандарта SiO₂; в качестве внешнего стандарта использовалось стекло NIST SRM 610, измеренное методом «взятия в вилку» через 10 кратеров.

Содержание микроэлементов рассчитывалось согласно [112]: $conc_{ni} = (cps_{nij}/abundance_j)/(yield_{ni})$, где $conc_{ni}$ - концентрация элемента і в анализе п; cps_{nij} – средняя скорость счета (за вычетом фона) изотопа ј элемента і в анализе п (cps=имп/c); $abundance_j$ – естественная распространенность изотопа j; $yield_{ni}$ – cps/ppm элемента i в анализе n. Значение $yield_{ni} = yield_{ns} \cdot Int(yield_{ni}/yield_{ns})^{std}$, где $yield_{ns}$ - cps/ppm внутреннего стандарта s в анализе n; $Int(yield_{ni}/yield_{ns})$ – отношение величины yield элемента i в анализе n к величине yield внутреннего стандарта s в анализе n, интерполированное по анализу стандарта.

На рисунке 3.1.2а представлены вариации чувствительности методики по разным элементам на стекле NIST SRM 610 при различном значении кратера абляции; установлено, что при его увеличении от 13 до 100 мкм чувствительность определения в зависимости от выбранного элемента возрастает в 18-75 раз (в среднем в 37), а при увеличении кратера от 25 до 50 мкм - в 1.6-2.9 раз (в среднем в 2.2).

Значение показателя чувствительности по стеклу NIST SRM 610 для определяемых элементов Li÷U составляет $0.3\div81$, $0.8\div190$, $2.7\div668$, $6.6\div1085$, $13\div2787$ cps/ppm при диаметре кратера 13, 20, 25, 50 и 100 мкм, соответственно. Правильность определения элементов от Li до U для стекла NIST SRM 612 при диаметре 13 и 100 мкм составляет $0.25\div49$ и $0.01\div19$ %, соответственно; для NIST SRM 610 – $0.01\div4.8$ и $0.01\div1$ %, соответственно.



Рисунок 3.1.2 – Показатели чувствительности методики для определяемых элементов от Li до U в стандартных стеклах при диаметре кратера 13, 20, 25, 50, 100 мкм (а) и отклонение результатов от «истинного» значения, согласно [113] (б): а – стекло NIST SRM 610; б - NIST SRM 612

При долговременной работе лазера происходит уменьшение его мощности, в частности, вследствие теплового расширения элементов оптической схемы лазера; это уменьшение выше в случае использования высоких значений рабочей мощности. Неконтролируемое уменьшение мощности вызывает дрейф чувствительности МС; в работе выполнены время одной измерительной его оценки за сессии продолжительностью 8 часов. Для количественной оценки дрейфа использован коэффициент дрейфа чувствительности К_д, рассчитанный как отношение интенсивности сигнала от элемента в срѕ в начале аналитической сессии к соответствующей интенсивности в ее конце. На рисунке 3.1.3 представлено значение Кл для определяемых элементов в стеклах NIST SRM 610 и 612: установлено, что за время 18 измерений стекла NIST SRM 610 при непрерывной работе в течение сессии наблюдается снижение чувствительности МС в 1.05-1.62 раза (в среднем в 1.3), что необходимо учитывать при выполнении анализов проб с низкой концентрацией

элементов. Максимальное значение $K_{\pi} = 1.6$ характерно для ¹¹⁴Cd; для ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹³Nb, ⁹⁵Mo значение K_{π} лежит в диапазоне 1.05-1.20; для ⁷Li, ⁹Be, ⁴⁵Sc, ⁴⁷Ti, ⁷⁴Ge, ⁷⁵As, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ¹³⁹La, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁷Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁸⁰Hf, ¹⁸¹Ta, ²³²Th - $K_{\pi}=1.2-1.3$; для ²³Na, ⁴²Ca, ⁵¹V, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁷¹Ga, ¹¹⁸Sn, ¹³⁵Ba, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁵³Eu, ²³⁸U - $K_{\pi}=1.3-1.4$; для ²⁵Mg, ²⁷Al, ⁵²Cr, ⁶⁰Ni, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ¹⁰⁹Ag, ¹¹⁵In, ¹²³Sb, ¹³³Cs, ¹⁸⁴W, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Bi - $K_{\pi}=1.4-1.5$.



Рисунок 3.1.3 – Коэффициент дрейфа чувствительности К_д за восьмичасовую аналитическую сессию для определяемых элементов от Li до U в стандартных стеклах NIST SRM 610 и NIST SRM 612

На основании полученных данных, учитывая погрешности анализа, уровень аналитического сигнала, требование высокой локальности анализа при среднем размере зерен минералов до 100 мкм, для последующих аналитических работ по определению микроэлементного состава минералов в работе рекомендуется использовать абляцию при диаметре кратера 25 и 50 мкм. На рисунке 3.1.26 представлены данные для стекла NIST SRM 612 при диаметре кратера 25 и 50 мкм по отклонению авторских аналитических результатов за четырехлетний период работы от «истинного» значения, принятого согласно [113]; в целом, можно говорить об удовлетворительном согласии результатов.

Апробация методики. На рисунке 3.1.4 представлены данные по содержанию РЗЭ во внутрилабораторных образцах сравнения клинопироксена 1636 и 1780 из клинопироксенита Нижнетагильского массива (Урал) повышенной (0.21) железистости с высоким (4-5 мас.%) содержанием Al₂O₃ и низкой (0.08) железистости с невысоким (0.9 мас.%) содержанием Al₂O₃. Авторские данные сопоставлены с

таковыми, полученными в сертифицированной лаборатории университета Каназава (Япония) на MC Agilent7500S с приставкой 193 nm ArF excimer MicroLas GeoLas Qplus [110]. Содержание РЗЭ в клинопироксене 1636 варьирует в диапазоне $0.2\div15$ ppm (погрешность $1\sigma - 5\div15$ %,); в пробе 1780 - в диапазоне $0.01\div1.5$ ppm (погрешность 1σ – $14\div100$ на границе предела обнаружения %). Представляется, что с учетом неоднородности микроэлементного состава зерен идентичный характер распределения элементов на рисунке 3.1.4 свидетельствует об удовлетворительном согласии авторских данных с таковыми, полученными в сертифицированной лаборатории.

Описанная в работе ЛА ИСП-МС методика позволяет определять в ряде силикатных минералов элементы от Li до U, в том числе РЗЭ при их содержании выше 0.1 ppm; при более низких содержаниях анализ носит лишь качественный характер.



Рисунок 3.1.4 – Содержание РЗЭ, нормированное к хондритовому резервуару, во внутрилабораторных ОС клинопироксена 1636 (1, 2) и 1780 (3, 4) Нижнетагильского массива по авторским данным (1, 3) и данным лаборатории университета Каназава, Япония (2, 4)

3.2. Определение изотопных отношений ²⁰⁷*Pb*/²⁰⁶*Pb*, ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U*, ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U* и Pb/Uдатирование циркона

Настоящий раздел посвящен описанию ЛА ИСП-МС-методики определения изотопных отношений ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$, ${}^{206}Pb/{}^{238}U$, ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ в цирконе на двух типах МС - многоколлекторном высокого разрешения Neptune Plus и квадрупольном NexION 300S с ЛА приставками NWR 213.

3.2.1. Анализ изотопного состава U-Pb в цирконе на ИСП-MC Neptune с ЛА приставкой NWR 213

Аналитическое оборудование. Исследования выполнены на многоколлекторном масс-спектрометре двойной фокусировки с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus (Thermo Scientific), оснащенном восемью моторизованными коллекторами и центральным неподвижным коллектором (точность установки коллекторов 3 мкм, диапазон 50 В, диапазон масс, динамический одновременно перекрываемый составляет 15 % коллекторной системой, от центральной массы) с синхронизированной со спектрометром приставкой NWR 213 (ESI) для лазерной абляция проб (лазер Nd:YAG: длина волны излучения 213 нм, длительность импульса 4-7 нс, частота следования импульсов 1-20 Гц, диаметр кратера 4–110 мкм; стандартная ЛА-ячейка объемом 100 см³, эффективный объем ячейки 10 см³). Для транспортировки материала пробы после абляции из ЛА приставки использовался газ Не марки А (ТУ 0271-135-31323949-2005) и для транспортировки в горелку МС газ Ar марки 5.6 (ТУ 2114-005-53373468-2006). Для изучения топологии кратеров после абляции использовался СЭМ JSM-6390LV; при анализе псевдо-объемных изображений кратеров применялась специальная съемка и последующая обработка с использованием программного пакета Mex 5.1.

Образцы и пробоподготовка. Методические работы выполнены на пробах циркона Mud Tank (из карбонатитов Австралии [100]), циркона GJ-1 [106] (образец предоставлен Национальным Центром геохимической эволюции и металлогении континентов GEMOC Университета Маккуори, Сидней, Австралия) и 91500 (музейный образец из Kuehl Lake, Renfrew County, Ontario, Canada [14, 101]) (таблице 2.2.2.1). Исследовались отдельные кристаллы, вмонтированные в блоки («шашки») с В использованием эпоксидной смолы. качестве стандарта использовалось синтетическое стекло NIST SRM 612 (Standard Reference Material of the National Institute of Standards and Technology, USA) [104]; в последнем сертифицированное содержание Pb, U и Th составляет 38.57, 37.38 и 37.79 ppm, соответственно; опорные значения изотопных отношений ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb и ²⁰⁸Рb/²⁰⁶Рb – 17.095, 15.511, 0.9073, 37.005 и 2.1647, соответственно [104]. Перед анализом поверхность образцов, смонтированных в шашки, шлифовалась, полировалась и обрабатывалась для удаления загрязнений 0.5н HNO₃ (3 % мас.).

Операционные параметры измерения. Масс-спектрометр. Измерение сигналов материнских ²³⁵U, ²³⁸U, ²³²Th и дочерних изотопов ²⁰⁷Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb позволяет провести определение абсолютного возраста минерала на основе анализа трех независимых изотопных систем. Однако для датирования кроме измерения сигналов от отмеченных шести изотопов необходимо также измерение сигнала от нерадиогенного изотопа ²⁰⁴Pb, как правило, с наложенным на него сигналом от ²⁰⁴Hg. Заметим, что сигналы от изотопов Hg возникают вследствие наличия ее паров даже в особочистых инертных газах, в частности, в He-5.0 (99.999 % об.) [3]); вследствие этого для учета эффекта наложения сигналов от ²⁰⁴Pb и ²⁰⁴Hg необходимо также измерение сигнала от ²⁰²Hg с последующим расчетом сигнала от ²⁰⁴Hg по соотношению ²⁰⁴Hg = ²⁰²Hg/4.350370. Таким образом на MC необходимо реализовать перекрытие масс от 202 до 238 а.е.м.

Для повышения точности датировок измерение всех изотопных сигналов должны быть выполнены одновременно на многоколлекторном MC. В использованной модели прибора перекрыть интервал масс от 202 до 238 а.е.м., необходимый для одновременного измерения сигналов от ^{202}Hg до ^{238}U , не представлялось возможным: требовалась установка дополнительной системы ионных счетчиков. В работах [21, 49, 114] описано одновременное измерение всех необходимых изотопов на MC Neptune с помощью дополнительной системы ионных счетчиков (MIC – Multi Ion Counting). Решение данной проблемы реализовано на основе специального приема «квазиодновременного» измерения сигналов от изотопов, в рамках которого каждый индивидуальный повторяющийся период измерения (цикл измерений) состоит из нескольких последовательных серий измерения (линий), разделенных временем перестройки магнита МС. Ранее в работе [49] для одновременного измерения Hf и Pb на MC Neptune анализ включал в себя переключение между двумя последовательными линиями измерений продолжительностью 2 с для изотопов Hf и 1 с для изотопов Pb с временем переключения сериями, 1 - 1.5c. магнита между равным При таких квазиодновременных измерениях условия фракционирования изотопов в процессе абляции в соседних линиях полагались близкими; данная схема измерения, помимо

расширения диапазона измеряемых масс, позволяет использовать высокочувствительный электронный умножитель на центральном коллекторе для двух, а в случае трех линий – для трех различных изотопов. Данный подход был использован также в работе [115] для одновременного измерения изотопов Pb и Hf. В настоящей работе был использован прием квазиодновременных измерений изотопов ^{202}Hg , (^{204}Pb + ^{204}Hg), ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U , а также $^{203}Tl u$ ^{205}Tl ; необходимость определения последних обусловлена их использованием в качестве внутреннего стандарта при измерении изотопных отношений Pb в стандартном синтетическом стекле NIST SRM 612. Применялась следующая квазиодновременная схема последовательного измерения трех линий в каждом цикле: первая линия – измерение изотопов Hg, Tl и Pb (при этом задействованы 7 коллекторов Фарадея); вторая линия - измерение сигнала изотопа ²³⁸U на центральном коллекторе; третья линия измерение сигнала изотопа ²³²Th на центральном коллекторе. Временные параметры измерения задавались, исходя из минимизации времени единичного измерения. Для предложенной схемы измерения сигналов изотопов время их интегрирования для каждой линии измерения составляло 0.066 с, время переключения магнита между линиями – 0.5 с, количество интегрирований для каждой линии – 1, число циклов – 70. Для данной схемы время одного цикла измерения составляло (0.066 + 0.5) 3 = 1.698 с, а общее время измерения на MC - 1.698 71 = 118.86 с. Заметим, что при этом время работы лазера составляло 100 с, но в процессе исследования количество циклов измерения МС было увеличено относительно времени работы лазера для получения полного аналитического сигнала, поскольку материал образца после абляции достигает МС не мгновенно, что обусловлено конечностью величины скорости потока газа-носителя в системе, соединяющей приставку ЛА с МС. При измерении изотопных отношений Pb в стекле NIST SRM 612 корректировка по внутреннему стандарту Tl проводилась по линейному закону с использованием отношение $^{205}Tl^{203}Tl = 2.3871 \pm 0.0013$ [116]. Величина сигнала изотопа ^{235}U рассчитывалась из полученного значения для изотопа ²³⁸U с учетом естественной распространенности изотопов ${}^{238}U/{}^{235}U = 137.7.$

Оптимизированные значения операционных параметров МС представлены в таблице 3.2.1.1; они получены при минимизации времени и погрешности измерения сигналов от изотопов, а также при достижении максимума сигнала от изотопов Pb, U и Th как на стандартном стекле NIST SRM 612, так и на стандартных растворах NIST SRM 981 (200 ppb Pb) и NIST SRM 3164 (200 ppb U). Измерения проводились в режиме «взятия в вилку» – чередования контрольного (холостого, blank) опыта, стандартов И образцов В течение измерительной сессии В следующей последовательности - blank₁, NIST₁, blank₂, 91500₁, MudTank₁, GJ-1₁, blank₃, NIST₂, blank₄, 91500₂, MudTank₂, GJ-1₂ и т.д. blank_n, NIST_n. В этом случае временной дрейф эффекта дискриминации по массе контролируется измерением стандартного образца после каждого измерения изучаемого образца, а изотопные отношения исследуемого образца рассчитываются интерполяцией между предыдущим и последующим измерением стандарта [56].

Таблица 3.2.1.1 – Оптимизированные значения операционных параметров MC Neptune Plus и приставки для ЛА NWR 213 (коллектор – детектор Фарадея)

Параметр	Значение						
MC Neptune Plus							
Мощность радиочастотного генератора	~ 1000 Bt						
	Коллектор	Линия 1	Линия 2	Линия 3			
		202					
	L3	²⁰² Hg					
Конфигурация коллекторов	L2	²⁰³ Tl					
для измерения изотопов	L1	²⁰⁴ Pb					
	С	²⁰⁵ Tl	²³⁸ U	²³² Th			
	H1	²⁰⁶ Pb					
	H2	²⁰⁷ Pb					
	H3	²⁰⁸ Pb					
Время интегрирования сигналов	0.066 c						
Время переключения магнита между	0.5 c						
линиями							
Количество интегрирований	1						
Число циклов	70						
Общее время измерения	119 c						
Расход плазмообразующего потока Ar	<u>15.00 дм³/мин</u>						
Расход вспомогательного потока Ar	<u>0.968 дм³/мин</u>						
Расход пробоподающего потока Ar	1.0 дм ³ /мин						
Длина соединительной трубки МС и ЛА	M						
Пристав	ка для ЛА NWR 2	13					
Плотность энергии лазерного излучения	20-22 (или 11-13) Дж/см ²						
Частота повторения импульсов	20 (или 10) Гц						
Диаметр кратера	50 мкм						
Расход транспортирующего потока Не	400 см ³ /мин						
Время работы лазера	100 c						
Предабляция	5 c						
Образец и траектория движения лазерного	Образец и траектория движения лазерного NIST SRM 612: растр, скорость движения		ия луча 70				
луча	мкм/с						
	Mud Tai	nk, $GJ-1, 9\overline{150}$	0: абляция в	гочке			

ЛА приставка. В большинстве работ последнего десятилетия [3, 4, 106, 117] стабильные результаты ЛА-ИСП-МС-датирования цирконов получены для лазерных кратеров диаметром 30-40 мкм. Для выбора оптимального режима работы лазера на примере циркона Mud Tank было изучено влияние на уровень аналитического сигнала и величину эффекта элементного фракционирования следующих факторов: диаметра кратера абляции в интервале значений 20–100 мкм, частоты повторения импульсов (5-20 Гц), плотности энергии лазерного излучения (2-60 Дж/см² или 50-100 %). Оптимизация перечисленных параметров (см. таблицу 3.2.1.1), полученная для циркона Mud Tank, обеспечивает максимальную точность и минимальную неопределенность значений изотопных отношений. Выбор частоты повторения импульсов и плотности энергии лазерного излучения сводится к необходимости испарения достаточного количества пробы и образования качественного аэрозоля (что требует повышения частоты следования импульсов и плотности энергии) и недопустимости образования слишком глубоких кратеров, снижающих пространственное разрешение и увеличивающих элементное фракционирование. Последнее требует уменьшения частоты следования импульсов и плотности энергии. Выбор оптимального диаметра кратера связан со стремлением к повышению пространственного разрешения И с необходимостью сохранения высокой чувствительности предотвращения метода, а также сильного элементного фракционирования в процессе абляции, которое увеличивается с уменьшением диаметр/глубина кратера. Известно что параметра также, повышение воспроизводимости и снижение неопределенности результатов согласно [3, 58, 105, 118-122] достигается за счет уменьшения объема ячейки в ЛА приставке.

Для удаления загрязнений и унификации условий измерения использовался режим «предабляции» – предварительного воздействия на поверхность образца циркона лазерным пучком диаметром 50 мкм в течение 5 с; режим работы лазера при этом идентичен его режиму для получения аналитического сигнала. Во время предабляции поток транспортирующего газа с веществом удаляется в вытяжное отверстие; абляция по приведенному выше режиму начинается через 40 с после завершения предабляции. Применение режима предабляции приводит к уменьшению неопределенности значений изотопных отношений, более существенному для стандарта циркона GJ–1 по сравнению с Mud Tank и 91500.

Уровень сигнала холостого опыта, прецизионность и правильность определения изотопных отношений в стандарте NIST SRM 612. Перед измерением цирконов правильность разработанной схемы проверялась на примере измерения изотопных отношений Pb в стандартном стекле NIST SRM 612 [104], однородном как по поверхности, так и по объему, вследствие чего для него можно полагать равномерным поступление материала образца к спектрометру при абляции. При этом основным фактором, влияющим на погрешность полученных результатов, является правильность выбранных операционных параметров MC и ЛА.

В первую очередь при анализе результатов измерения при оптимизированных операционных параметрах МС и ЛА оценивались значения сигнала холостого опыта (контрольного опыта), который состоит из суммы сигналов рассматриваемых изотопов элементов в используемых транспортировочных газах – Не и Ar, а также рассматривалось изменение сигнала изотопов элементов в стандартном стекле в зависимости от длительности абляции. На рисунке 3.2.1.1 представлены типичные сигналы от изотопов Hg, Pb, U и Th для холостого опыта и стандарта NIST SRM 612, полученные в рамках описанной выше схемы измерения. Для холостого опыта фиксируется достаточно высокий уровень сигнала от изотопов Hg, по всей видимости привносимых из инертных газов, что, безусловно, усложняет определение малых содержаний ^{204}Pb и коррекцию результатов на нерадиогенный Pb. Для снижения сигнала Hg возможно применение специальных фильтров в системах подачи газов [3, 117, 123].



Рисунок 3.2.1.1 – Типичные сигналы от изотопов ^{202}Hg (12), ($^{204}Pb + {}^{204}Hg$) (11), ^{206}Pb (9), ^{207}Pb (10), ^{208}Pb (6), ^{232}Th (5), ^{238}U (8) и рассчитанные на их основе отношения $^{206}Pb/{}^{238}U$ (7), $^{208}Pb/{}^{232}Th$ (3), $^{208}Pb/{}^{206}Pb$ (1), $^{207}Pb/{}^{206}Pb$ (2), $^{204}Pb/{}^{206}Pb$ (4) в контрольном (холостом) опыте (а) и в стандарте NIST SRM 612 (б) в зависимости от цикла измерения N ($-60 \div 0$ в контрольном опыте; $0 \div 60$ в стандарте) и времени измерения ($-100 \div 0$ в контрольном опыте; $0 \div 100$ в стандарте). Пунктир в области нулевого (шестидесятого) цикла – момент включения (выключения) лазера

Сигналы от исследуемых изотопов стандарта NIST SRM 612 несколько изменяются во время абляции, по-видимому, вследствие нестабильности транспортировки вещества. Однако, это незначимо влияет на величины изотопных отношений, которые практически не изменяются в течение времени измерения (рисунке 3.2.1.1). Расчет изотопных отношений ${}^{204}Pb/{}^{206}Pb$, ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$, ${}^{208}Pb/{}^{206}Pb$ в стандарте NIST SRM 612 проводился вычитанием сигнала фона из соответствующего сигнала изотопа Pb и корректировки на масс-дискриминацию по внутреннему стандарту – отношению ${}^{205}Tl/{}^{203}Tl$ [116].

Средневзвешенные значения отношений ${}^{204}Pb/{}^{206}Pb$, ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$, ${}^{208}Pb/{}^{206}Pb$, ${}^{207}Pb/{}^{204}Pb$ и ${}^{208}Pb/{}^{204}Pb$ по 12 независимым повторным измерениям представлены в таблице 3.2.1.2, где стандартное отклонения результатов измерений (s, %) – мера прецизионности (повторяемости), характеризующая степень разброса независимых результатов измерений, полученных в одинаковых условиях, а показатель правильности измерения ($\pm \Delta_c$, %) – отклонение измеренного значения изотопного

отношения от принятого опорного значения, согласно [Jochum et al., 2008]. Из приведенных данных видно, что показатели прецизионности и правильности определения изотопных отношений, в которые входит изотоп ^{204}Pb (^{204}Pb / ^{206}Pb u $^{208}Pb/^{204}Pb$), хуже таковых, не содержащих этого изотопа ^{204}Pb ($^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$ и $^{208}Pb/^{206}Pb$), что может быть связано с неполным устранением вклада сигнала изотопа ^{204}Hg на сигнал изотопа ^{204}Pb в результате повышенного содержания Hg. Следовательно, использование при датировании изотопных отношений, содержащих ^{204}Pb , не представляется корректным, в частности, не рекомендуется проводить оценку на присутствие нерадиогенного свинца по изотопу ^{204}Pb .

Таблица 3.2.1.2 – Значения изотопных отношений Pb в стандартном стекле NIST SRM 612, стандартного отклонения результатов измерения (s, %) и показателя правильности измерения ($\pm \Delta_c$, %)

Изотопное	Опорное значение [Jochum et	Измеренное значение	s, %	$\pm\Delta_c$, %
отношение	al., 2008]	(2σ)		
204 Pb/206 Pb	0.059	0.0574(9)	5	3
$^{207}Pb/^{206}Pb$	0.9073	0.890(2)	0.4	2
$^{208}Pb/^{206}Pb$	2.1647	2.141(9)	0.5	0.6
$^{207}Pb/^{204}Pb$	15.511	15.2(2)	4	2
208 Pb/204 Pb	37.005	36.6(6)	4	1

Для изотопных отношений ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$ и ${}^{208}Pb/{}^{206}Pb$ метрологические характеристики близки к полученным ранее для NIST SRM 612 в схожих условиях измерения [104]. Анализ полученных результатов измерения стандартного стекла NIST SRM 612 свидетельствует о том, что принятая схема измерений обеспечивает удовлетворительные характеристики определения изотопных отношений ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$ и ${}^{208}Pb/{}^{206}Pb$ в синтетическом стандарте, что позволяет перейти к анализу природных цирконов.

Аналитические сигналы и изотопные отношения в ОС циркона; элементное фракционирование. При проведении ЛА проб проявляются эффекты фракционирования ее компонентов; их необходимо учитывать и устранять для получения корректных значений изотопных отношений. Эффекты фракционирования компонентов пробы проявляются как на этапе плавления и испарения пробы, так и на этапе ее транспортировки в газовом потоке и ионизации в плазме.

Суммарное фракционирование состоит из статической составляющей, для которой взвешенное отношение компонентов не изменяется со временем, и «неустановившейся», для которой измеренные отношения изотопов изменяются во время анализа. Статическое фракционирование может быть вызвано эффектами действием пространственного заряда, различным ионизации на элементы, нестехиометрическим испарением и конденсацией из-за различной летучести элементов. Неустановившееся фракционирование вызвано работой лазера: его излучение вызывает испарение образца, при этом отношение глубины и ширины кратера возрастает со временем, и конденсация на стенке кратера увеличивается. Это приводит к испарению большего количества летучего Pb и увеличению отношений $^{206}Pb/^{238}Uu^{207}Pb/^{206}Pb$ [4].

Эффект изменения изотопных отношений в процессе абляции традиционно связывается с элементным фракционированием U (Th) и Pb, а именно с преимущественной конденсацией тяжелых элементов на стенках растущего кратера по сравнению с более летучим Pb. Заметим при этом, что физические механизмы этого процесса до конца не изучены. Степень фракционирования зависит как от характеристик образца - его структурного состояния, прозрачности и др. (см., например, [2, 3]), так и от длины волны излучения лазера, диаметра кратера, типа и потока транспортирующего газа [55, 106, 124-126]. Использование стандарта с близкими образцу кристаллохимическими свойствами в значительной степени решает эту проблему, т.к. в этом случае и в образце, и в стандарте процессы абляции во многом подобны [5].

Для корректного определения изотопных отношений необходимо введение адекватных корректирующих поправок на элементное фракционирование [106, 119, 125]. Для аппроксимации элементного фракционирования в образце и стандарте наиболее часто используется линейное приближение с определением экстраполированного значения изотопного отношения в точках пересечения линий регрессии с осью ординат («intercept-method») и последующей корректировкой полученного значения для образца по значению для стандарта. Зависимость изотопных отношений от времени при этом не принимается во внимание (она сводится к значению в момент начала абляции); процедура одновременно вносит поправку на инструментальную масс-дискриминацию («mass-bias») и дрейф

72
операционных параметров [105, 124, 127, 128]. Разновидностью данного метода является корректировка путем введения корректирующего коэффициента, зависящего от времени абляции [106, 12]. В ряде случаев применяются методы простейшего усреднения сигнала с корректировкой по стандарту полученных средних значений изотопных отношений [4]. В некоторых работах используется экспоненциальная или полиномиальная аппроксимация временной зависимости изотопного отношения при абляции [119] или разделение времени абляции на небольшие периоды с введением эмпирических коэффициентов корректировки для каждого периода.

Для оценки эффекта элементного фракционирования выполнено измерение ряда стандартов природного циркона при операционных параметрах, представленных в таблице 3.2.1.1. На рисунке 3.2.1.2 представлены типичные сигналы изотопов Pb, U и Th в образцах циркона Mud Tank, GJ-1 и 91500, полученные в рамках принятой схемы измерения (см. табллицу 3.2.1.1). Во всех цирконах, как и в стандарте NIST SRM 612 проявляются флуктуации аналитических сигналов BO времени, дополнительным источником которых в случае последовательного измерения циркона и стандартов может быть передвижение столика при смене проб. Резервом повышения стабильности аналитического сигнала является использование ячейки меньшего объема и обязательный монтаж стандарта и образца на минимальном расстоянии друг от друга в одной шашке. Кроме того, форма сигнала значительно зависит от кристаллохимических свойств образца: для циркона Mud Tank «стационарное» (закономерно И слабо меняющееся во времени) значение интенсивности устанавливается, как правило, в течение 5-7 циклов измерения, для образца 91500 – в течение 10–15 циклов (близкие данные получены в [Zaitceva et al., 2016]); в то время как для образца GJ-1 – в течение 25-30 циклов. Вероятно, данные различия во временной зависимости интенсивности сигналов обусловлены различной эффективностью испарения образцов и элементным фракционированием при абляции. По форме сигнала после выключения лазера проведены оценки времени «инерционности» ячейки – времени удаления испарившейся пробы из абляционной ячейки («washout time»); установлено, что оно варьрует по пробам и составляет 10–30 циклов (20-50 с). Резервом повышения точности измерения изотопных отношений является переход на менее инерционную ячейку меньшего объема [58, 105, 118, 122].



Рисунок 3.2.1.2 – Типичные сигналы от изотопов ²⁰⁶*Pb* (3), ²⁰⁷*Pb* (5), ²⁰⁸*Pb* (4), ²³⁸*U* (1), ²³²*Th* (2), (²⁰⁴*Pb* + ²⁰⁴*Hg*) (6) в ОС циркона Mud Tank (а), 91500 (б) и GJ–1 (в) в зависимости от цикла измерения N и времени измерения

На рисунке 3.2.1.3 представлены типичные зависимости отношений ²⁰⁶Pb/²³⁸U, ²⁰⁷*Pb*/²⁰⁶*Pb* u ²⁰⁸*Pb*/²³²*Th* от времени абляции в цирконах, полученные при диаметре кратера 25 и 50 мкм после вычитания фона, но без использования дополнительных корректировок. Для всех образцов наблюдаются временные изменения отношений, которые наиболее ярко выражены для величин Pb/U и Pb/Th, причем при уменьшении диаметра кратера они возрастают. На протяжении всего времени абляции, за исключением начального этапа установления стационарного сигнала, изотопные отношения удовлетворительно аппроксимируются линейной функцией. На основании полученных данных в дальнейшем использовался метод пересечения («interceptmethod») при определении отношений Pb/U и Pb/Th, в рамках которого вносились поправки инструментальные эффекты масс-дискриминации (дрейфа) на И оценивалась неопределенность измерения изотопных отношений, как стандартное отклонение значения точки пересечения линии регрессии с осью ординат. Отметим, что для отношения ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb наблюдается незначительная зависимость от времени

абляции (см. рисунок 3.2.1.3); последнее позволило рассчитать значение этого отношения как среднее за время абляции (аналогичный подход использован в [4]).



Рисунок 3.2.1.3 – Типичные зависимости отношений ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* (a), ²⁰⁷*Pb*/²⁰⁶*Pb* (б), ²⁰⁸*Pb*/²³²*Th* (в) в ОС циркона 91500 (1, 2), Mud Tank (3, 4), и GJ–1 (5, 6) от цикла измерения N и времени измерения при диаметре кратера 25 и 50 мкм, соответственно.

Показана линейная аппроксимация изотопного отношения ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* к моменту включения лазера при диаметре кратера 50 мкм для цирконов 91500, Mud Tank и GJ–1 (I, II и III). Изотопные отношения представлены после вычитания сигнала холостого

опыта

Количественным параметром эффекта элементного фракционирования в разных пробах при заданных условиях измерения (далее η) может служить тангенс угла наклона линии регрессии, нормированный на значение точки ее пересечения с осью ординат [3]; величина η характеризует относительное изменение изотопного отношения во время абляции.

На примере циркона Mud Tank изучено влияние диаметра кратера абляции в интервале от 20 до 100 мкм, частоты повторения импульсов от 5 до 20 Гц), плотности энергии лазерного излучения от 2 до 60 Дж/см² (от 50 до 100 % максимальной мощности лазера) на уровень аналитического сигнала и величину эффекта элементного фракционирования. На рисунке 3.2.1.4 для циркона Mud Tank представлена зависимость параметра η от плотности энергии лазерного излучения

при различных значениях частоты следования импульсов для диаметров кратера 25 и 50 мкм при измерениях изотопного отношения 206 Рb/238 U. Видно, что параметр η снижается с ростом плотности энергии лазерного излучения и с уменьшением частоты следования импульсов. Однако при ультранизких частотах следования (4 и 5 Гц), когда значение η мало, относительная погрешность измерения изотопных отношений увеличивается по сравнению с работой на частотах 10 и 20 Гц. Анализ внешнего вида кратеров (рисунок 3.2.1.5) позволяет предположить, что в случае использования ультранизких частот следования импульсов имеет место испарение слишком малого объема материала пробы по сравнению с таковым при использовании высоких частот (10 и 20 Гц), что неэффективно для образцов с низким содержанием U и Th. Аналогичные эффекты наблюдаются и при ультранизких значениях плотности энергии (около 4 Дж/см²). Таким образом, на примере циркона Mud Tank показано, что даже в случае малых значений параметра элементного фракционирования нецелесообразно использовать низкие частоты (или низкие значения плотности энергии при высоких частотах) для определения изотопного состава. Отметим, что применение высоких значений плотности энергии приводит к разбрызгиванию вещества и переосаждению испарившегося материала пробы на стенках кратера, что отрицательно сказывается на фракционировании, однако является необходимым для достижения приемлемого уровня сигнала в цирконе Mud Tank с низким содержанием U и Th. При увеличении диаметра кратера наблюдается эффект снижения параметра фракционирования. С учетом полученных для циркона Mud Tank данных о влиянии операционных параметров на значения η, а также погрешности измерения изотопных отношений и внешнего вида кратеров абляции оптимальными параметрами для измерения изотопных отношений Pb/U и Pb/Th в цирконе Mud Tank являются следующие – 20–22 Дж/см², 20 Гц и 50 мкм.



Рисунок 3.2.1.4 – Величина параметра элементного фракционирования (η, с⁻¹) для измеренного изотопного отношения ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* в ОС циркона Mud Tank от энергии лазерного излучения (Е, %) и частоты повторения импульсов (I – 4 Гц; II – 5 Гц; III – 10 Гц; IV – 20 Гц) при: А, В – диаметре кратера 25 мкм; Б, Г – диаметре кратера 50 мкм. 1–9 – внешний вид кратеров после абляции при соответствующих параметрах приставки для ЛА. Пунктирные линии – для наглядности проявления тенденции. Погрешность – 2 σ. Внешний вид кратеров при данных параметрах измерения получен на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV





Рисунок 3.2.1.5 – Кратеры в ОС циркона Mud Tank (а, б), 91500 (в, г), GJ (д, е) после абляции при параметрах лазерной установки 11 Дж/см², 10 Гц, 50 мкм (а, в, д) и 21 Дж/см², 20 Гц, 50 мкм (б, г, е)

При диаметре 50 мкм эффект фракционирования для отношения $^{206}Pb/^{238}U$ наиболее выражен в цирконе Mud Tank (таблица 3.2.1.3); он несколько уменьшается при переходе к пробе GJ–1 и минимален в пробе 91500. При диаметре 25 мкм значение параметра η существенно выше; значимых различий во фракционировании между пробами не выявляется. Для отношения $^{208}Pb/^{232}Th$ различия параметра η между образцами незначительны. Принято считать [3], что эффективность испарения и элементное фракционирование растут с ростом степени авторадиационного повреждения цирконов. Отмечено, что указанное соотношение между значениями η в трех образцах стандарта циркона воспроизводится при заданных параметрах приставки ЛА и МС в различные экспериментальные сессии, значительно разнесенные по времени (рисунок 3.2.1.6). Вариации параметра фракционирования могут приводить к сложности при корректировке изотопных отношений по их экстраполированным значениями при использовании образцов (и/или операционных параметров), дающих сильно отличающиеся значения параметра элементного фракционирования.

78

· 1	1		1 1	1				
N⁰	Циркон	Изо	топное отнош	ение,	Параметр элементного			
		экстраполи	рованное к мо	менту начала	фран	фракционирования η ⁽²⁾		
			абляции ⁽¹⁾					
		$^{206}Pb/^{238}U$		$^{208}Pb/^{232}Th$	$^{206}Pb/^{238}U$		$^{208}Pb/^{232}Th$	
		<i>d</i> = 25	<i>d</i> = 50	d = 50	<i>d</i> = 25	<i>d</i> = 50	<i>d</i> = 50	
1	Mud	0.116(2)	0.109(1)	0.055(2)	0.0133(6)	0.0085(3)	0.005(1)	
	Tank							
2	91500	0.160(3)	0.158(1)	0.077(1)	0.013(2)	0.0058(3)	0.0059(6)	
3	GJ-1	0.0806(8)	0.0824(6)	0.037(5)	0.0123(3)	0.0076(2)	-0.0008(62)	

Таблица 3.2.1.3 – Характеристики элементного фракционирования при ЛА ОС циркона с различным диаметром кратера *d*

Примечание: ⁽¹⁾ – усредненное по пяти единичным измерениям (для ${}^{208}Pb/{}^{232}Th$ – по трем) значение точки пересечения с осью ординат (погрешность 1 σ) линии регрессии изотопных отношений от времени в процессе абляции (см. Рисунок 3); ⁽²⁾ – усредненная по пяти единичным измерениям (для ${}^{208}Pb/{}^{232}Th$ – по трем) величина тангенса наклона линии регрессии, нормированная на значение точки ее пересечения с осью ординат (погрешность 1 σ)



Рисунок 3.2.1.6 – Величина параметра элементного фракционирования (η, c⁻¹) для измеренного изотопного отношения ²⁰⁶Pb/²³⁸U в ОС циркона 91500 (В), GJ (б) и Mud Tank (а) при идентичных параметрах лазерной установки (50 мкм, 20 Гц, 18-23 Дж/см²) в различные дни измерения: (1) средневзвешенное значение по пяти результатам измерения, (2) средневзвешенное значение по трем результатам измерения, (3) средневзвешенное значение по двум результатам измерения при увеличении времени переключения магнита до 1 с. Погрешность – 2σ

Корректировка эффектов дискриминации ионов по массе и дрейфа прибора. Данная корректировка при измерении изотопных отношений проводилась путем умножения значений изотопных отношений, экстраполированных к моменту времени начала абляции (или по среднему значению, см. выше), на корректирующий фактор, вычисленный по соответствующим экстраполированным значениям для стандартных образцов (или по среднему значению, см. выше) с известными значениями изотопных отношений. Были проведены взаимные корректировки результатов по всем имеющимся стандартным образцам: данные для циркона Mud Tank по таковым для циркона 91500 (при параметрах лазерной приставки – 20–22 Дж/см², 20 Гц, 50 мкм); циркона 91500 - по Mud Tank (при 20–22 Дж/см², 20 Гц, 50 мкм) и по GJ–1 (при 11–13 Дж/см², 10 Гц, 50 мкм); циркона GJ–1 - по 91500 (при 11–13 Дж/см², 10 Гц, 50 мкм).

Таким образом, значения прецизионности изотопных отношений в цирконе в условиях повторяемости и правильности результатов измерения существенно зависят от выбранных стандартов, которые применяются при корректировке дискриминации ионов по массе. Удовлетворительные метрологические характеристики, близкие к полученным в мировых центрах изотопных исследований, реализованы в принятых условиях измерения. Отметим, что дополнительным резервом повышения прецизионности в условиях повторяемости и правильности измерения является анализ более значимых выборок по числу кратеров.

Оценка содержания нерадиогенного Pb. Сложность выделения сигнала²⁰⁴Pb на фоне интенсивного сигнала ²⁰⁴ Hg не позволяет с удовлетворительной точностью провести корректировку содержания нерадиогенного Pb по изотопу ²⁰⁴Pb. В настоящей работе для оценок содержания нерадиогенного Рb применялся метод корректировки по Андерсону [129, 130] c использованием программы ComPbCorr#3_18 [130]. Ее алгоритм основан на построении трехмерной диаграммы в координатах ${}^{206}Pb/{}^{238}U$, ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ и ${}^{208}Pb/{}^{232}Th$; он включает в себя решение системы уравнений, связывающих содержания радиогенного и общего Pb, содержание современного нерадиогенного Pb, возраст и количество потерянного Pb. В результате применения расчетной методики для проб циркона Mud Tank, 91500 и GJ-1 установлено, что содержание нерадиогенного Pb в них пренебрежимо мало. Заметим, что по данным ТИМС содержание нерадиогенного Рb в цирконе 91500 относительно общего содержания Pb находится на уровне 0.05-0.6 или 0.01-0.06 % мас. [14, 106], а в цирконе GJ-1 – на уровне 0.0003-0.0004 % мас. [106].

Расчет возраста ОС циркона. Расчет возраста ОС цирконов Mud Tank, 91500 и GJ–1 был проведен по уравнению радиационного распада на основе скорректированных значений изотопных отношении ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ и ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ для каждого из числа изученных кратеров (таблица 3.2.1.4). На рисунке 3.2.1.7 представлена диаграмма ${}^{206}Pb/{}^{238}Uvs$ ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ для цирконов Mud Tank, 91500 и GJ–1.

В работе [106] сделан вывод о нецелесообразности использования циркона Mud Tank в качестве внешнего стандарта для корректировки дискриминации ионов по массе и дрейфа прибора из-за большой неопределенности его ТИМС данных. Полученные датировки циркона Mud Tank согласуются с ТИМС данными, что позволяет рекомендовать его в качестве стандарта при датировании проб с пониженными содержаниями радиогенного Pb («молодых» цирконов). Значения возраста цирконов 91500 и GJ–1 согласуются с данными, приведенными в работах [14, 106].

Таблица 3.2.1.4 – Показатель правильности результатов измерения ($\pm \Delta_c$, %), относительное стандартное отклонение результатов (повторяемость) измерения (*s*, %) и отклонение 2 σ , полученное по средневзвешенному значению изотопного отношения ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* в ОС циркона

OC	Стандарт	п	$\pm\Delta_c, \%$	<i>s</i> , %	2σ, %	Литература
Mud Tank	91500	3	2	1.6	2.3	Авторские данные
	GJ–1	26	_	_	2.4	[105]
	GJ–1	73	_	4.9	—	[106]
91500	Mud Tank	3	2	1.6	2.3	Авторские данные
	GJ–1	3	0.4	3.5	9	Авторские данные
	GJ–1	83	_	3.7	—	[106]
	б/с	59	_	4.1	—	[117]
	б/с	11	_	_	1.8	[128]
	б/с	49	_	_	0.4	[124]
	б/с	32	_	_	1.7	[131]
	GJ–1	30	_	_	2.5	[105]
GJ–1	Mud Tank	3	1	0.8	3.8	Авторские данные
	91500	3	0.3	3.5	7.3	Авторские данные
	б/с	73	_	1.9	—	[106]
	б/с	20	_	_	0.7	[106]
	б/с	12	_	_	1.3	[39]

Примечание: «--» нет данных; б/с - данные без применения стандартного образца; (*n* – число измерений).



Рисунок 3.2.1.7 – Диаграмма ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U vs* ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U* для ОС циркона Mud Tank (a, стандарт 91500), 91500 (б, стандарт Mud Tank) и GJ (в, стандарт 91500). Незалитый эллипс – значения изотопных отношений, соответствующие единичному измерению кратера; синий эллипс – средневзвешенные значения; красная линия – конкордия; погрешность – 2σ. СКВО – среднеквадратичное взвешенное отклонение

Схема расчета изотопных отношений Pb/U в цирконах, определение возраста и статистическая обработка данных

Для расчета изотопных отношений использовалась схема, включающая:

1) усреднение сигналов изотопов в холостом опыте с их последующим вычитанием из сигнала изотопов в образце;

2) построение диаграммы рассеяния рассчитанных изотопных отношений в образце и стандарте с исключением результатов, выпадающих за границы интервала с доверительной вероятностью 95 % (программа STATISTICA);

3) определение экстраполированного значения изотопного отношения в точках пересечения линии регрессии с осью ординат («intercept-method») (STATISTICA);

4) определение коэффициента *R*, характеризующего отклонение измеренных значений изотопных отношений в стандарте от принятого опорного значения;

5) умножение полученных изотопных отношений в образце на соответствующий коэффициент *R* стандарта;

6) определение содержания нерадиогенного изотопа Pb (программа ComPbCorr#3_18);

7) расчет возраста цирконов по конкордии и независимо для изотопных отношений по уравнениям распада (программа Exsel с встроенным пакетом Isoplot 4).

Неопределенность изотопного отношения при корректировке эффектов фракционирования учитывает распределение изотопного отношения во время абляции; суммарная неопределенность (после корректировки дискриминации ионов по массе) рассчитана согласно [132].

В заключение отметим, что при выборе стандарта ограничивающим фактором является неопределенность измерения изотопных отношений; также следует указать на необходимость минимизации различий по степени радиационной деструкции образца и стандарта. Также нельзя оставить без внимания тот факт, что, несмотря на полученные в рамках данного исследования результаты, удовлетворительно согласующиеся с литературными данными, реализуемая схема измерения содержит существенный недостаток, связанный с невозможностью одновременного измерения всех необходимых сигналов изотопов на имеющемся наборе коллекторов (из-за ограниченного диапазона измерения масс – 15 % от центральной массы). Вследствие этого существенный объем материала образца теряется (не детектируется) при переключении магнита с одной линии измерения на другую (время измерения одной линии – 0.066 с, время переключения магнита между линиями – 0.5 с). Потери материала могут оказывать влияние на качество датировок образцов природных цирконов.

Таким образом в данном разделе представлены этапы разработки ЛА-ИСП-МСметодики анализа изотопного состава Pb и U в цирконах и процедура обработки данных в схеме Neptune + NWR 213. Определены оптимальные параметры MC для измерения изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb: расходы плазмообразующего, вспомогательного и пробоподающего потоков газа Ar, а также транспортирующего газа He, мощность радиочастотного генератора, конфигурация коллекторов Фарадея, а также количество блоков, циклов, время интегрирования сигналов и количество интегрирований в полном цикле измерения. Выполнен анализ неопределенности измерения изотопных отношений, изучен вклад эффекта фракционирования на результаты измерения при различных операционных параметрах приставки для ЛА. Даны рекомендации по выбору стандартов при исследовании проб цирконов. Отработана схема определения изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb с последующим расчетом их возраста. Показаны различия эффектов элементного фракционирования в стандартах цирконов Mud Tank и 91500, с одной стороны, и GJ–1, с другой, обусловленные различиями в степени их радиационного повреждения. Предложенная схема использована при датировании образцов Mud Tank, 91500 и GJ–1; значение их возраста согласуются в пределах неопределенности с таковыми, полученными в других лабораториях.

Основной трудностью реализации методики на наборе коллекторов используемого ИСП-МС Neptune является невозможность одновременного измерения всех необходимых сигналов изотопов ввиду ограниченности диапазона измерения масс величиной ± 15 % от значения «центральной» массы. Поэтому при переключении магнита МС с одной линии измерения на другую при времени измерения одной линии в 0.066 с и времени переключения магнита между линиями в 0.5 с существенный объем материала пробы, поступающего в плазму при непрерывном процессе ЛА, не детектируется, что, без сомнения, оказывает влияние на «качество» датировок цирконов.

3.2.2. Анализ изотопного состава U-Pb на ИСП-MC NexION с ЛА приставкой NWR 213

Аналитическое оборудование. Определения изотопных отношений ²⁰⁷*Pb*/²⁰⁶*Pb*, ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U*, ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U* в цирконе выполнены на квадрупольном ИСП-МС NexION 300S (диапазон анализируемых масс – 5-285 а.е.м., разрешающая способность – 0.3-3.0 а.е.м.) с ЛА приставкой NWR 213, синхронизированной с МС. Для транспортировки материала пробы после абляции из ячейки ЛА приставки в горелку МС использовался газ Не марки А (ТУ 0271–135–31323949–2005) и Аг (ГОСТ 10157-79).

Образцы и пробоподготовка. Методические работы выполнены на стандартах циркона Plesovice, Mud Tank, GJ–1 и 91500 (таблица 2.2.2.1). Исследовались отдельные кристаллы, вмонтированные в блоки («шашки») с использованием

84

эпоксидной смолы. В качестве стандарта использовалось также синтетическое стекло NIST SRM 612.

Операционные параметры измерения. Масс-спектрометр. Традиционно [26-30, 133] используются следующие операционные параметры для квадрупольного ИСП-МС: высокочастотная мощность 1350-1450 Вт, плазмообразующий поток аргона 14-16 дм³/мин, вспомогательный поток аргона 0.6-0.1 дм³/мин, пробоподающий поток аргона 0.8-1.2 дм³/мин, измерение фона 10-20 с, время сбора полезного сигнала 30-60 с (в зависимости от количества измеряемых изотопов), в основном режим счета импульсов – прыжки по пикам («peak hopping»), время пребывания на массе («dwell time») – 10-20 мс.

Для измерения сигналов от изотопов ²⁰²Hg, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb, ²³⁸U и ²³²Th была применена стандартная схема сканирования по массам в режиме «прыжки по пикам». Сигналы, полученные в одном измерении, составляют цикл реплик («replicate»). В одной реплике можно задавать несколько циклов сканирования («sweeps») всего диапазона. Время пребывания на каждой массе изотопа – 10 или 15 мс (таблица 2.2.2.1), количество циклов сканирования – 2, количество реплик – 700. В этих условиях время измерения одной реплики составляет 182 мс, а общее время измерения МС – 127.96 с (время работы лазера при этом составляет 50 с). При измерении изотопных отношений Pb в стекле NIST SRM 612 корректировка по внутреннему стандарту Tl проводилась также как и ранее по линейному закону, используя отношение $^{205}Tl^{203}Tl = 2.3871 \pm 0.0013$ [116]. Значение сигнала изотопа ^{238}U , используя естественную распространенность изотопов.

(положение горелки; расход Настройка операционных параметров МС пробоподающего газа Ar; калибровка системы AutoLens для достижения максимальной эффективности пропускания интересующих изотопов) проводилась с помощью мультиэлементного раствора, содержащего 1 мкг/дм³ по Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb и U в 1 % HNO₃. В качестве параметров MC, определяющих, значения сигналов изотопов при ЛА, были выбраны следующие: время пребывания на массе и количество циклов сканирования. Оптимизация данных параметров осуществлялась, как и ранее, нахождением сочетания данных параметров при минимизации времени и погрешности измерения сигналов изотопов, а также при достижении максимума сигнала изотопов Pb, U и Th на стандартном стекле NIST SRM 612.

ЛА приставка. В работах [26-30, 133] используются следующие операционные параметры для ЛА приставки, работающей на длине волны 213 нм: частота 10 Гц, плотность энергии 4-11 Дж/см² (в отдельных случаях до 25 Дж/см²), диаметр кратера от 20 до 40 мкм, скорость потока Не 0.3-0.6 дм³/мин.

Системы детектирования временные параметры измерения И многоколлекторного и квадрупольного МС значительно различаются между собой. Вследствие этого при использовании квадрупольного МС открывается возможность проводить измерения при более низких значениях энергии, частоты и диаметра кратера ЛА, чем для многоколлекторного МС. На примере цирконов Mud Tank и Plesovice, наиболее значимо различающихся по содержанию U, Th и Pb, выполнена оптимизация параметров ЛА по критериям, приведенным ранее: изучено влияние диаметра кратера абляции (25, 40 и 50 мкм), частоты повторения импульсов (5-20 Гц) и энергии лазерного излучения (5-40 Дж/см²) на уровень аналитического сигнала и величину эффекта элементного фракционирования. Использование оптимизированых значений параметров (таблица 3.2.2.1) обеспечивает максимальную точность и минимальную неопределенность значений изотопных отношений.

Для удаления поверхностного загрязнения циркона применялся режим предабляции; перед началом предабляции в течение 20 с лазер «вводился» в работу, в это время взаимодействия лазерного излучения с поверхностью образца не происходило и регистрировался фоновый сигнал.

Измерения сигналов изотопов проводились методом «взятия в вилку» [56]. Была реализовывана следующая последовательность измерения образцов: NIST₁, 91500₁, MudTank₁, GJ–1₁, Plesovice₁, NIST₂, 91500₂, MudTank₂, GJ–1₂, Plesovice₂ и т.д., ..., NIST_n. Сигнал контрольного образца (фоновый сигнал) измерялся для каждого кратера перед взаимодействием лазерного излучения с поверхностью образца.

Уровень сигнала холостого опыта, прецизионность и правильность определения изотопных отношений в стандарте NIST SRM 612. Правильность разработанной схемы измерений была проверена на примере определения изотопных отношений Pb в стандартном стекле NIST SRM 612 [104]. На рисунке 3.2.2.1 представлены сигналы от изотопов Hg, Pb, U и Th для холостого опыта и стандарта

NIST SRM 612. Для холостого опыта фиксируется достаточно высокий уровень сигнала от изотопов Hg. Здесь и далее при сравнении результатов, полученных для MC NexION 300S и Neptune Plus с ЛА приставками, использовались следующие обозначения схем проведения эксперимента NexION + NWR 213 и Neptune + NWR 213. Заметим, что детальное обсуждение результатов, полученных в схеме Neptune + NWR 213, проведено в разделе выше.

Таблица 3.2.2.1 – Оптимизированные значения операционных параметров MC NexION 300S и приставки для ЛА NWR 213 (коллектор – детектор Фарадея)

Параметр	Значение						
MC NexION 300S							
Мощность радиочастотного генератора	~	$\sim 1450 \text{ Bt}$					
	Изотоп	Время измерения, мс					
	²⁹ Si	10					
	⁴³ Ca	10					
	⁴⁹ Ti	10					
-	²⁰² Hg	15					
Последовательность измерения изотопов	²⁰⁴ Pb	15					
	²⁰⁶ Pb	10					
	²⁰⁷ Pb	15					
	²⁰⁸ Pb	15					
	²³² Th	10					
	²³⁸ U	10					
Число циклов сканирования	2						
Число реплик	700						
Расход плазмообразующего потока Ar	18.	00 дм ³ /мин					
Расход вспомогательного потока Ar	1.2 дм ³ /мин						
Расход пробоподающего потока Ar	1.04 дм ³ /мин						
Длина соединительной трубки МС и ЛА	1.5 м						
Приставка для ЛА NW	′R						
Энергия лазерного излучения	9-11 Дж/ см ²						
Частота повторения импульсов		10 Гц					
Диаметр кратера		50 мкм					
Расход транспортирующего потока Не	40	0 см ³ /мин					
Время работы лазера		50 c					
Время предабляции		5 c					
Время промывки системы после предабляции		30 c					
Время разогрева лазера		20 c					
Образец и траектория движения лазерного луча	NIST: растр, скорость движения луча 70 мкм/с; цирконы – абляция в точку						
	· · 1	· 2					



Рисунок 3.2.2.1 – Типичные сигналы изотопов (1) ($^{204}Pb + {}^{204}Hg$), (2) ^{206}Pb , (3) ^{207}Pb , (4) ^{208}Pb , (5) ^{238}U , (6) ^{232}Th , (7) ^{202}Hg и распространение изотопных отношений (8) $^{208}Pb/{}^{206}Pb$, (9) $^{207}Pb/{}^{206}Pb$, (10) $^{208}Pb/{}^{232}Th$, (11) $^{206}Pb/{}^{238}U$, (12) $^{204}Pb/{}^{206}Pb$ на

стандартном стекле NIST 612, полученные в схеме NexION + NWR 213 (а) и Neptune + NWR 213(б), в зависимости от времени измерения (а), цикла измерения N (-60 ÷ 0 в контрольном опыте; 0 ÷ 60 в стандарте) и времени измерения (-100 ÷ 0 в контрольном опыте; 0 ÷ 100 в стандарте) (б). X – интенсивность сигнала изотопа в размерности: a – имп/с, б – В. Значение изотопного отношения – Y

Необходимо отметить, что неконтролируемые вариации сигналов во время измерения в схеме NexION + NWR 213 (рисунке 3.2.2.1а) значительно ниже, чем в схеме Neptune + NWR 213 (рисунке 3.2.2.1б). По-видимому, это обусловлено значительно меньшим временем сбора сигналов изотопов квадрупольным МС при отсутствии необходимости длительных затрат времени на переключение магнита между линиями измерения. Но, как показано на рисунке 3.2.2.1в и в таблице 3.2.2.2, это незначимо влияет на величины изотопных отношений, которые практически не изменяются в течение времени измерения. Процедуры расчета изотопных отношений

²⁰⁴*Pb*/²⁰⁶*Pb*, ²⁰⁷*Pb*/²⁰⁶*Pb*, ²⁰⁸*Pb*/²⁰⁶*Pb*, коррекции масс-дискриминации и статистической обработки результатов измерений описаны выше.

Таблица 3.2.2.2 – Сопоставление значений изотопных отношений Pb, стандартных отклонений результатов измерения (s, %) и показателя правильности измерения ($\pm \Delta_c$, %) в стандартном стекле NIST SRM 612 для схем Neptune Plus + NWR 213 и NexION 300S + NWR 213.

Изотопное	Опорное	Neptune Plus + NWR 213			NexION 300S + NWR 213		
отношение	значение [14]	<i>n</i> = 12			n = 10		
		Измеренное	s,	$\pm \Delta_c$,	Измеренное	s,	$\pm \Delta_c$,
		значение (2о)	%	%	значение (1σ)	%	%
$^{204}Pb/^{206}Pb$	0.059	0.0574(9)	5	3	0.0610(9)	6.2	3.3
$^{207}Pb/^{206}Pb$	0.9073	0.890(2)	0.4	2	0.912(42)	1.4	0.5
$^{208}Pb/^{206}Pb$	2.1647	2.141(9)	0.5	0.6	2.158(9)	1.7	0.3
$^{207}Pb/^{204}Pb$	15.511	15.2(2)	4	2	15.0(2)	4.7	3.3
208 Pb/204 Pb	37.005	36.6(6)	4	1	35.5(5)	6.3	4.3

Примечание: *n* – число измерений

Из рисунке 3.2.2.1 и таблице 3.2.2.2 можно сделать вывод, что, как и прогнозировалось, погрешность измерения для изотопных отношений Pb/Pb при использовании схемы NexION + NWR 213 (последовательные измерения) выше, чем для Neptune + NWR 213 (одновременные измерения).

Аналитические сигналы и изотопные отношения в ОС циркона; элементное фракционирование. Эффекты элементного фракционирования компонентов пробы, искажающие результаты измерений, наблюдаются практически при любой реализации метода ЛА ИСП-МС, в том числе и при U-Pb датировании. Решить данную проблему в значительной степени позволяет использование стандартного образца со свойствами, близкими к исследуемому образцу [5].

Для оценки эффекта элементного фракционирования проведено измерение имеющихся стандартных цирконов в схеме NexION + NWR 213 при операционных параметрах, представленных в таблице 3.2.2.1. На рисунке 3.2.2.2 приведены полученные при этом типичные сигналы изотопов Pb, U и Th в образцах природного циркона. Во всех изученных образцах наблюдаются флуктуации аналитических сигналов во времени, обусловленные элементным фракционированием. При этом форма сигнала существенно зависит от образца: для циркона Mud Tank стационарное (закономерно и слабо меняющееся во времени) значение интенсивности (на примере

сигналов изотопов ²³⁸U u ²³²Th) устанавливается, как правило, в течение 15-17 с после начала абляции, для 91500 - в течение 5-7 с, а для GJ–1 и Plesovice – в течение 15-17 с. Время удаления испарившейся пробы из ячейки абляции после выключения лазера для иссдежованных образцов циркона (на примере сигналов тех же изотопов) различно и составляет для Mud Tank – 10-12 с, для 91500 - 7-10 с, для GJ-1 – 40-42 с и для Plesovice – 17-19 с. Стоит отметить, что на время установления стационарного сигнала и удаления испаренной пробы из ячейки кроме свойств образца влияет также длина соединительной трубки МС и приставки для ЛА.



Рисунок 3.2.2.2 – Типичные сигналы от изотопов (²⁰⁴*Pb* + ²⁰⁴*Hg*) (1), ²⁰⁶*Pb* (2), ²⁰⁷*Pb* (3), ²⁰⁸*Pb* (4), ²³⁸*U* (5), ²³²*Th* (6) в ОС циркона Mud Tank (a), GJ–1 (6), 91500 (в) и Plesovice (г) в зависимости от времени измерения t; X – измеренное значение интенсивности сигнала изотопа, имп/с. Плотность энергии лазерного излучения – 9-11 Дж/см²; частота следования импульсов – 10 Гц; диаметр кратера – 50 мкм

Для определения оптимальных параметров работы приставки для ЛА на примере цирконов Mud Tank и Plesovice, характеризующихся низким и высоким содержанием U, Th и Pb соответственно, изучено влияние диаметра кратера абляции (25, 40 и 50 мкм), частоты повторения импульсов (5-20 Гц) и энергии лазерного излучения (5-40 Дж/см²) на уровень аналитического сигнала и величину эффекта элементного фракционирования. Для количественной характеристики эффекта элементного фракционирования использовался параметр η, рассчитанный как тангенс угла наклона линии регрессии (зависимость значения изотопного отношения от времени измерения), нормированный на значение точки ее пересечения с осью ординат [3]. Значение η характеризует относительное изменение изотопного отношения во время абляции, что позволяет проводить сравнение величины η для разных образцов циркона.

На рисунке 3.2.2.3 для цирконов Mud Tank и Plesovice представлены зависимости параметра η изотопного отношения ²⁰⁶*Pb/*²³⁸*U* от плотности энергии лазерного излучения, при частоте повторения импульсов 20 Гц) и от частоты повторения импульсов, при энергии лазера 70 %); диаметр кратера составлял 50 мкм. Видно, что параметр η снижается с ростом плотности энергии и с уменьшением частоты следования импульсов. Однако при ультранизких значениях частоты следования импульсов (4 и 5 Гц) и плотности энергии (около 4 Дж/см²) увеличивается относительная погрешность измерения изотопных отношений, а при чрезмерно высоких значениях указанных параметров (21 Дж/см², 20 Гц) снижается качество кратера: на его стенках появляются неровности, следы разбрызгивания, бортики. Поэтому для достижения наилучших результатов целесообразен выбор некоторых средних значений. Снижение параметра элементного фракционирования в ряде случаев может быть достигнуто также увеличением диаметра η примерно в 2 раза при переходе от кратеров диаметром 25 мкм к кратера 50 мкм (таблице 3.2.2.3).



Рисунок 3.2.2.3 – Величина параметра элементного фракционирования (η, c⁻¹) для измеренного изотопного отношения ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* в ОС циркона Mud Tank (a, в) и Plesovice (б, г) в зависимости от энергии лазерного излучения (*E*, %) и частоты повторения импульсов (I – 5 Гц; II – 10 Гц; III – 20 Гц). Пунктирные линии – для наглядности проявления тенденции. Погрешность – 1 σ. Диаметр кратера 50 мкм

Таблица 3.2.2.3 – Параметры элементного фракционирования изотопного отношения ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* при ЛА ОС циркона с различным диаметром кратера *d* (энергия лазерного излучения – 80 %, частота повторения импульсов – 10 Гц)

№	СО	Изотопное экстраполированн абля	е отношение, ое к моменту начала щии ⁽¹⁾	Параметр элементного фракционирования η ⁽²⁾		
		d = 25	d = 50	<i>d</i> = 25	d = 50	
1	Mud Tank	0.130(3)	0.138(2)	0.0002(3)	0.0003(1)	
2	91500	0.203(3)	0.206(2)	0.0002(2)	0.00033(6)	
3	GJ-1	0.104(2)	0.1222(9)	0.0006(2)	0.00023(4)	
4	Plesovice	0.049(4)	0.060(2)	0.0008(5)	0.00038(9)	

Примечание: ⁽¹⁾ – усредненное по пяти единичным измерениям значение точки пересечения с осью ординат (погрешность 1σ) линии регрессии изотопных отношений от времени в процессе абляции; ⁽²⁾ – усредненная по пяти единичным измерениям величина тангенса наклона линии регрессии, нормированная на значение точки ее пересечения с осью ординат (погрешность 1σ)

Для оценки влияния структурного состояния образца на характеристики элементного фракционирования были сопоставлены значения параметра η, полученного при операционных параметрах 80 %, 10 Гц, 25 мкм и 80 %, 10 Гц, 50 мкм в рамках одной измерительной сессии, для изотопного отношения ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* в природных цирконах (таблица 3.2.2.3).

При измерениях изотопных отношений с диаметром кратера 25 мкм значение параметра η увеличивается при переходе от цирконов Mud Tank и 91500 к цирконам GJ и Plesovice. Однако при измерениях с диаметром кратера 50 мкм параметр элементного фракционирования для отношения ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* всех цирконов становится практически одинаковым. Этот факт позволяет предположить, что при работе с большими кратерами и объемами испаренной пробы значимость влияния структурного состояния образца на эффекты элементного фракционирования снижается.

С учетом полученных данных о влиянии операционных параметров в схеме NexION + NWR 213 на значения η, а также погрешности измерения изотопных отношений и внешнего вида кратеров абляции оптимальными параметрами для измерения изотопных отношений Pb/U и Pb/Th во всех изученных цирконах выбраны следующие: плотность энергии лазерного излучения 9–11 Дж/см² (или 60 % от максимальной мощности), частота повторения импульсов 10 Гц, диаметр кратера 50 мкм. Это расширяет возможности разработанной методики определения возраста цирконов по сравнению с таковой для схемы Neptune + NWR 213, в рамках которой для получения стабильного сигнала и уменьшения погрешности измерения изотопных отношений циркона Mud Tank с низким содержанием Pb, U и Th, необходимо использовать специально подобранные условия работы ЛА приставки.

Корректировка эффектов дискриминации ионов по массе, дрейфа прибора и оценка содержания нерадиогенного Pb. Для обработки полученных данных была использована программа GLITTER V.4.4 и схема расчета изотопных отношений сводится к следующему:

1. Расчет изотопных отношений Pb/Pb, Pb/U и Pb/Th с помощью программы GLITTER V.4.4, который включает процедуры:

• выбор стандартного образца;

 проверка на фракционирование (осуществляется автоматически при загрузке данных в программу, производится проверка фракционирования для изотопов одного элемента, которое должно составлять не более 5 %);

• выбор типа интерполяции результатов стандартного образца для проведения корректировки инструментального дрейфа (в данной работе использовали функцию Linear fit);

• выбор интервалов для расчета фонового и полезного сигналов;

• проверка на наличие выбросов.

2. Корректировка на присутствие нерадиогенного Pb в программе ComPbCorr#3_18 [130];

3. Построение конкордии в программе Exsel с встроенным пакетом Isoplot (версия 4.15).

Расчет возраста ОС циркона. Расчет возраста цирконов был проведен на основе скорректированных значений отношений ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ и ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ по уравнениям радиоактивного распада (см. таблицу 3.2.2.4). На рисунке 3.2.2.4 сопоставлены значения стандартного отклонения результатов измерения (s, %) и показателя правильности измерения ($\pm \Delta_c$, %) для изотопных отношений Pb/U и Pb/Pb в стандартных образцах циркона при оптимизированных значениях MC и ЛА приставки в схемах Neptune + NWR 213 и NexION + NWR 213. Результаты для каждой схемы получены в рамках одной измерительной сессии. На рисунке 3.2.2.5а-г представлена диаграмма ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ vs. ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ для цирконов Mud Tank, 91500 и GJ–1. В качестве стандартного образца использовался циркон GJ-1. Полученные значения возраста цирконов согласуются с литературными данными (см. таблицу 2.2.2.1).

Анализ данных, представленных в табллице 3.2.2.4 и на рисунке 3.2.2.4, приводит к выводу, что для U-Pb датирования цирконов использование схемы NexION + NWR 213 позволяет снизить погрешность измерения изотопных отношений и улучшить значение показателя правильности измерения изотопных отношений по сравнению с использованной ранее схемой Neptune + NWR 213.



Рисунок 3.2.2.4 – Значения показателя правильности измерения (±Δ_c, %, A) и стандартного отклонение (повторяемость) результатов измерения (*s*, %, Б) для изотопных отношений Pb/U и Pb/Pb в OC циркона в схеме NexION 300S + NWR 213
(1) и Neptune Plus + NWR 213 (2). Число кратеров – 3; MT – Mud Tank; Pl – Plesovice.

Таблица 3.2.2.4 – Значение возраста ОС циркона при оптимизированных значениях операционных параметров по изотопным отношениям ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ и ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ и по конкордии для схем Neptune Plus + NWR 213 и NexION 300S + NWR 213

Create	00	Станитат		Возраст, млн. лет (± 2 σ , %)			
Схема	UC	Стандарт	n	$^{206}Pb/^{238}U$	$^{207}Pb/^{235}U$	Конкордия	
	Mud	01500	7	737 ± 14	737 ± 42	735 ± 12	
	Tank	91300	/	(2%)	(6 %)	(CKBO = 1.2, 2 %)	
Neptune Plus +	01500	Mud Topk	7	1052 ± 20	1053 ± 60	1054 ± 17	
NWR 213	91300	WING TAIK	/	(2%)	(6 %)	(CKBO = 1.05, 2 %)	
	GJ–1	91500	7	599 ± 23	543 ± 47	606 ± 31	
				(4 %)	(9 %)	(CKBO = 0.38, 5 %)	
	Mud	GJ-1	5	727 ± 20	677 ± 56	719 ± 17	
	Tank			(3 %)	(8 %)	(CKBO = 0.91, 2.4 %)	
	01500		9	1058 ± 17	1100 ± 51	1065 ± 14	
NexION 300S	91500	0 J -1		(2%)	(5%)	(CKBO = 1.19, 1.3 %)	
+ NWR 213	CL 1		7	601 ± 10	602 ± 27	600.8 ± 8.8	
	GJ-1	-	/	(2%)	(5 %)	(CKBO = 0.017, 1.5 %)	
	Plasovica	GJ-1	5	$3\overline{37.5\pm8.4}$	$\overline{330\pm25}$	336.6 ± 7.7	
	Plesovice		3	(3 %)	(7%)	(CKBO = 0.24, 2.3 %)	

Примечание: *n* – число измерений.

Апробация методики. Процедура измерения и обработки данных апробирована на зернах циркона К2074 из гранитоидов Новоусмановского массива (150 м к CB 14° от вершины г. Артлыш с отметкой 605 м); его детальное минералого-геохимического исследование, данные по составу РЗЭ и результаты U-Pb-датирования представлены в работе [134]. По данным КРС исследованные зерна неоднородны по степени радиационного повреждения; последняя изменяется от средней во внутренней части кристалла (красный цвет, левый нижний край) и в тонкой внешней оболочке (красный цвет, правый верхний край) до высокой степени в широкой зональной кайме, отделяющей внутреннюю часть зерна от внешней оболочки (желтый, зеленый, синий цвета) (рисунок 3.2.2.6; картирование зерна выполнено по значению ширины рамановской линии 1008 см⁻¹). При работе с кратерами диаметром 50 мкм абляция вещества происходит одновременно из зон с различной степенью повреждения.

В качестве стандартного образца при изотопных измерениях использован образец GJ-1. Полученное значение U-Pb возраста по конкордии (рисунок 2.2.2.5д) составляет 543 \pm 18 млн. лет (СКВО = 2.7, 2 σ = 3.3 %), что удовлетворительно согласуется с SHRIMP данными 542.9 \pm 6.6 млн. лет (СКВО = 0.0042, 2 σ = 1.2 %).



Рисунок 3.2.2.5 – Диаграмма ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* vs ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U* для ОС циркона (a – 91500; б – Mud Tank; в – GJ-1; г – Plesovice) и циркона К2074 из гранитоидов Новоусмановского массива (Урал, стандарт – GJ-1) (г). Незалитый эллипс – значения изотопных отношений, соответствующие единичному измерению кратера; синий эллипс – средневзвешенные значения; красная линия – конкордия; погрешность – 2σ.



Рисунок 3.2.2.6 – Изображение в отраженном свете фрагмента типичного зерна циркона К2074 из гранитоидов Новоусмановского массива (а) и результат картирования этого фрагмента по значению ширины колебательной моды 1008 см⁻¹

(б), отражающей степень радиационного повреждения структуры циркона

Таким образом в данном разделе представлены этапы разработки ЛА ИСП-МСметодики анализа изотопного состава Pb и U в цирконах и процедура обработки данных на квадрупольном ИСП-МС NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213. Определены оптимальные параметры МС и приставки для ЛА для измерения изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb в цирконе. Выполнен анализ неопределенности измерения изотопных отношений. Представлена сравнительная характеристика использования MC и приставки для ЛА в схемах Neptune + NWR 213 и NexION + NWR 213 применительно к методике U-Pb-датирования цирконов. Отработана схема определения изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb с последующим расчетом их возраста. Показаны метрологические характеристики разработанной методики анализа возраста цирконов. Предложенная схема использована при датировании стандартных образцов циркона 91500, Mud Tank, GJ-1 и Plesovice; значение их возраста согласуется в пределах неопределенности со значениями, полученными в других лабораториях. Процедуры измерения и расчета изотопных отношений, представленные в работе, опробованы при датировке акцессорного циркона из гранитоидов Новоусмановского массива (Урал).

3.3. Анализ изотопного состава Lu-Hf в цирконе на ИСП-MC Neptune с ЛА приставкой NWR 213

В разделе представлена оптимизированная процедура анализа изотопного состава Lu и Hf в цирконах, реализованная на многоколлекторном ИСП-МС Neptune Plus с приставкой для ЛА NWR 213.

Аналитическое оборудование, методика и процедура обработки данных. Измерения выполнены на MC Neptune Plus с ЛА приставкой NWR 213. Перед образцов, анализом поверхность смонтированных в шашки, шлифовалась, полировалась и обрабатывалась для удаления загрязнений 0.5н HNO₃ (3 % мас.). Проведена оптимизация работы МС и ЛА приставки, подбор стандартов, отработка процедуры корректировки эффектов фракционирования, дискриминации ионов по массе и изобарических помех ^{176}Yb и ^{176}Lu на ^{176}Hf , оптимизация процедуры обработки экспериментальных данных с использованием образцов сравнения циркона Mud Tank, GJ-1, 91500, Plesovice и Temora; для обработки Lu-Hf данных использовался макрос Hf-INATOR [135] в программе Excel. Оптимизация операционных параметров МС (таблица 3.3.1) проводилась до минимизации времени и погрешности измерения при достижении максимума сигналов изотопов Hf с использованием стандартного мультиэлементного раствора Neptune Solution (Hf=200 ppb). Критерием при оптимизации операционных параметров ЛА приставки служила $^{176}Hf/^{177}Hf$ согласованность полученных значений изотопного отношения в перечисленных выше стандартах с базой данных GeoREM [136] при минимальной погрешности измерения.

Параметр	Значение						
MC Neptune Plus							
Мощность радиочастотного генератора	~ 1000 Вт						
	Коллектор	Изотоп					
	L4	¹⁷¹ Yb					
	L3	¹⁷³ Yb					
Конфигурация коллекторов	L2	¹⁷⁵ Lu					
для измерения изотопов	L1	¹⁷⁶ Hf					
	С	¹⁷⁷ Hf					
	H1	¹⁷⁸ Hf					
	H2	¹⁷⁹ Hf					
	H3	¹⁸⁰ Hf					
Время интегрирования сигналов, с	0.131						
Количество интегрирований	1						
Число циклов	500						
Расход плазмообразующего потока Ar, л/мин	15.00						
Расход вспомогательного потока Ar, л/мин	1.0						
Расход пробоподающего потока Ar, л/мин	1.0						
Длина соединительной трубки МС и ЛА, м	1.5						
ЛА-приставка NWR 213							
Плотность энергии лазерного излучения, Дж/см ²	11-1	2					
Частота повторения импульсов, Гц	20						
Диаметр кратера, мкм	25 или	r 50					
Расход транспортирующего потока Не, мл/мин	~500	0					
Время работы лазера, с	100						
Образец и траектория движения лазерного луча	Абляция н	в точке					

Таблица 3.3.1 – Оптимизированные значения операционных параметров MC Neptune Plus и ЛА приставки NWR 213 (коллектор – детектор Фарадея)

В макросе Hf-INATOR [135] корректировка масс-фракционирования производилась по соотношению:

$$R_{true} = R_{meas} \cdot \left(\frac{M_a}{M_b}\right)^{\beta}$$

где R_{true} – истинное значение изотопного отношения, R_{meas} – измеренное значение изотопного отношения, M_a и M_b – атомные массы изотопов, β – коэффициент смещения масс (mass bias).

Изобарные интерференции ¹⁷⁶Lu и ¹⁷⁶Yb на изотоп ¹⁷⁶Hf корректировались согласно следующих выражений:

$${}^{176}Hf = {}^{176}(Hf + Yb + Lu)_{meas} - \left[{}^{175}Lu_{meas} \cdot \frac{\left(\frac{1^{76}Lu}{1^{75}Lu}\right)_{true}}{\left(\frac{1^{76}M_{Lu}}{1^{75}M_{Lu}}\right)^{\beta_{Lu}}} + \right]$$

$${}^{173}Yb_{meas} \cdot \left(\frac{1^{76}Yb}{1^{73}Yb}\right)_{true} / \left(\frac{1^{76}M_{Yb}}{1^{73}M_{Yb}}\right)^{\beta_{Yb}} \right]$$

где
$$\beta = ln \left(\frac{R_{true}}{R_{meas}} \right) / ln \left(\frac{M_a}{M_b} \right)$$
. Отношение $\left(\frac{176_{Lu}}{175_{Lu}} \right)_{true}$ принимается равным

0.026549 по [137], а отношение $\left(\frac{1^{76}Yb}{1^{73}Yb}\right)_{true} = 0.79618$ по [138]. Атомные массы по IUPAC [139]. Коэффициенты $\beta_{Lu} = \beta_{Hf}$ и β_{Yb} рассчитаны по [54].

Скорректированные на изобарные интерференции изотопные отношения ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf и ¹⁷⁶Yb/¹⁷⁷Hf рассчитывались следующим образом:

$$\left(\frac{{}^{176}Lu}{{}^{177}Hf}\right)_{corr} = \left[{}^{175}Lu_{meas} \cdot \left(\frac{{}^{176}Lu}{{}^{175}Lu}\right)_{true} / \left(\frac{{}^{176}M_{Lu}}{{}^{175}M_{Lu}}\right)^{\beta_{Lu}}\right] / \left[{}^{177}Hf_{meas} \cdot \left(\frac{{}^{176}M_{Hf}}{{}^{177}M_{Hf}}\right)^{\beta_{Hf}}\right]$$

$$\left(\frac{^{176}Yb}{^{177}Hf}\right)_{corr} = \left[^{173}Yb_{meas} \cdot \left(\frac{^{176}Yb}{^{173}Yb}\right)_{true} / \left(\frac{^{176}M_{Yb}}{^{173}Yb}\right)^{\beta_{Yb}} \right] / \left[^{177}Hf_{meas} \cdot \left(\frac{^{176}M_{Hf}}{^{177}M_{Hf}}\right)^{\beta_{Hf}} \right]$$

Параметры ¹⁷⁶Нf/¹⁷⁷Hft, EHf0, EHft, T_{DM} и T_{DMC} определялись как:

$$\begin{pmatrix} \frac{17^{6}Hf}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{t} = \begin{pmatrix} \frac{17^{6}Hf}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{meas} - \begin{pmatrix} \frac{17^{6}Lu}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{meas} \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

$$\varepsilon Hf_{0} = \begin{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1^{76}Hf}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{meas} - 1 \\ \frac{1^{76}Hf}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{ch} - 1 \end{bmatrix} \cdot 10^{4}$$

$$\varepsilon Hf_{t} = \begin{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1^{76}Hf}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{t} \\ \frac{1^{76}Hf}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{ch} \\ 10^{4} r \mu e \begin{pmatrix} \frac{17^{6}Hf}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{ch} \\ \frac{1^{76}Hf}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{ch} - \begin{pmatrix} \frac{17^{6}Lu}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{ch} \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

$$T_{DM} = \frac{1}{\lambda} \cdot ln \begin{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{17^{6}Hf}{177Hf} \\ \frac{17^{6}Hf}{177Hf} \end{pmatrix}_{meas} - \begin{pmatrix} \frac{17^{6}Hf}{177Hf} \\ \frac{17^{6}Hf}{177Hf} \end{pmatrix}_{DM} \\ \frac{1}{17^{7}Hf} \end{pmatrix}_{meas} - \begin{pmatrix} \frac{17^{6}Hf}{177Hf} \\ \frac{17^{6}Hf}{177Hf} \end{pmatrix}_{DM} + 1 \end{bmatrix}$$

$$T_{DMC} = t + \frac{1}{\lambda} \cdot ln \left[\frac{\left(\frac{176}{177}Hf}\right)_t - \left(\frac{176}{177}Hf}\right)_{DM}^t}{\left(\frac{176}{177}Hf}\right)_{crustal} - \left(\frac{176}{177}Hf}\right)_{DM}} + 1 \right] \quad \text{где} \quad \left(\frac{176}{177}Hf}\right)_{DM}^t = \left(\frac{176}{177}Hf}\right)_{DM} - \left(\frac{176}{177}Hf}\right)_{DM}$$

 $(e^{\lambda t}-1)$

t – возраст, определенный по U/Pb изотопной системе;

 $\left(\frac{1^{176}Hf}{1^{77}Hf}\right)_t$ - первичное отношение изотопов Hf, пересчитанное на возраст $^{206}Pb/^{238}U$ млн. лет с использованием константы распада 176 Lu $\lambda = 1.867 \cdot 10^{-11}$ г⁻¹ [140];

 $\varepsilon H f_t$ – рассчитывалось с использованием значений для CHUR $\left(\frac{176Lu}{177Hf}\right)_{ch}$ =0.0332 и $\left(\frac{176Hf}{177Hf}\right)_{-1}$ =0.282772 [37];

 T_{DM} — модельный возраст источника, рассчитанный с учетом выплавления магмы из деплетированной мантии с использованием $\left(\frac{176}{177}Hf}{DM}\right)_{DM} = 0.28325$ и $\left(\frac{176}{177}Lu}{177}\right)_{DM} = 0.0384$ [40];

 T_{DMC} – модельный возраст источника по двухстадийной модели, основанной на выплавлении магмы из средней континентальной коры, которая была ранее образована из деплетированной мантии с использованием $\left(\frac{176}{177}Hf}\right)_{amutal} = 0.015$

При оптимизированных операционных параметрах МС и приставки для ЛА по форме сигнала (рисунок 3.3.1) после выключения лазера проведены оценки времени «инерционности» ячейки – времени удаления испарившейся пробы из абляционной ячейки («washout time») для ОС циркона при диаметрах кратера 25 и 50 мкм: для циркона GJ-1 «washout time» составляет ~15 с, для Mud Tank 5-10 с, для 91500 ~10 с, для Plesovice 10-12 сек, для Temora-2 ~11 с. На рисунке 3.2.1 представлены типичные сигналы от изотопов Yb, Lu и Hf на ОС циркона GJ-1 и 91500 при диаметре кратера 25 мкм.



Рисунок 3.3.1 – Типичные сигналы от изотопов ¹⁷¹Yb (6), ¹⁷³Yb (7), ¹⁷⁵Lu (8), ¹⁷⁶Hf (5), ¹⁷⁷Hf (3), ¹⁷⁸Hf (2), ¹⁷⁹Hf (4), ¹⁸⁰Hf (1) в ОС циркона GJ-1 (а), Plesovice (б), 91500 (в), Mud Tank (г) и Temora-2 (д) при диаметре кратера 25 мкм. Красные линии – момент включения (выключения) лазера.

Неопределенность единичного измерения отношения ${}^{176}Hf/{}^{177}Hf$ в виде 2SD лежит в интервале 0.002-0.008 % (все данные при диаметре кратера абляции – 50 мкм; при его уменьшении до 25 мкм неопределенность измерения отношения ${}^{176}Hf/{}^{177}Hf$ возрастает в 1.5-2 раза). Неопределенность единичного определения значения ε (Hf) в виде 2SD при диаметрах кратера 25 и 50 мкм варьирует для перечисленных выше стандартов и составляет 1-12 %. В таблице 2.3.2 представлены значения стандартного отклонения (повторяемости) результатов измерения (*s*, %) разработанной методики изучения Lu-Hf изотопного состава.

Таблица 3.3.2 – Значение стандартного отклонения (повторяемости) результатов измерения (s, %) методики анализа Lu-Hf-изотопного состава при различном d для OC циркона GJ-1, 91500, Mud Tank, Plesovice и Temora-2 (измерения за период 05.2017-02.2020 гг.)

d, мкм	s, %								
	GJ-1	Mud Tank	91500	Plesovice	Temora-2				
25	0.007	0.01	0.02	0.01	0.007				
50	0.006	0.01	0.006	0.008	-				

С использованием факторного планирования эксперимента для установления границ использования разработанной методики – определения соотношения Yb/Hf и Lu/Hf, при котором наблюдаемая изобарическая помеха ¹⁷⁶Yb и ¹⁷⁶Lu на ¹⁷⁶Hf не корректируется в рамках данной методики измерения. Для этого были приготовлены модельные растворы: к раствору стандарта JMC 475 Hf с известным изотопным отношением ¹⁷⁶*Hf*/¹⁷⁷*Hf* добавлены необходимые количества Yb (или Lu) для получения соотношения по концентрации 1/1000, 1/800, 1/600, 1/400, 1/200, 1/100, 1/10. В результате получено, что при соотношениях Yb/Hf в диапазоне от 1/1000 до 1/10 отклонение значения изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf от истинного не наблюдается. При соотношениях Lu/Hf от 1/1000 до 1/50 отклонение значения изотопного отношения ${}^{176}Hf/{}^{177}Hf$ от истинного не наблюдается, а при отношении более 1/50 – наблюдается отклонение от истинного значения. Для чистоты эксперимента было проведено повторное измерение изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf при соотношении Lu/Hf 1/80 в другой измерительной сессии, проведенной через 2 недели после первой, с приготовлением нового модельного раствора, полученные результаты измерения согласуются между собой (рисунок 3.3.2).

Таким образом не рекомендуется проводить изучение Lu-Hf изотопной системы при соотношениях концентраций Lu/Hf менее, чем в 50 раз.

Для сокращения объема зерна циркона, необходимого для анализа U-Pb и Lu-Нf изотопных систем, в работе использовался следующий подход (рисунок 3.3.3):

- NexION 300S с ЛА приставкой: определение U-Pb возраста при диаметре кратера 25 мкм;

- Neptune Plus с ЛА приставкой: предабляция диаметром 50 мкм для очищения поверхности зерна, удаления осажденных частиц пробы на ней, изучение Lu-Hf

изотопной системы при диаметре кратера 50 мкм в том же месте, где было проведено определение U-Pb-возраста.



Рисунок 3.3.2 – Зависимость значения изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf от соотношения Yb/Hf (а) и Lu/Hf (б). std – значение чистого раствора Neptune solution в одной измерительной сессии. Красные горизонтальные линии – диапазон истинного значения изотопного отношения



Рисунок 3.3.3 – Реализованные подходы последовательного изучения U-Pb и Lu-Hf

изотопных систем в зерне циркона

Получены следующие данные для ОС циркона Mud Tank, GJ-1, 91500, Plesovice:

1. средневзвешенные значения U-Pb-возраста по изотопному отношению $^{206}Pb/^{238}U$ составляют 735 ± 16 (2.1 %, 2 σ), 598 ± 10 (1.6 %, 2 σ), 1067 ± 21 (2.0 %, 2 σ), 338 ± 5 (1.6 %, 2 σ) и по изотопному отношению $^{207}Pb/^{235}U - 735 \pm 41$ (5.6 %, 2 σ), 602 ± 22 (3.7 %, 2 σ), 1048 ± 51 (4.9 %, 2 σ), 337 ± 12 млн. лет (3.7 %, 2 σ);

значения U-Pb-возраста по конкордии – 735 ± 7 (5.6 %, 1σ), 602 ± 22 (3.7 %, 1σ), 1048 ± 51 (4.9 %, 1σ), 337 ± 12 млн. лет (3.7 %, 1σ);

3. неопределенность единичного измерения отношений $^{206}Pb/^{238}U$ и $^{207}Pb/^{235}U$ в виде 1 от варьирует от 1.5 до 2 % и от 3 до 5 %;

4. средневзвешенные значения отношения ${}^{176}Hf/{}^{177}Hf - 0.282534 \pm 0.000007$ (0.0024 %, 2 σ), 0.282063 ± 0.000007 (0.0024 %, 2 σ), 0.282293 ± 0.000006 (0.0021 %, 2 σ), 0.282462 ± 0.000007 (0.0024 %, 2 σ);

5. неопределенность единичного измерения изотопного отношения $^{176}Hf/^{177}Hf$ в виде 2SD варьирует от 0.003 до 0.005 %;

6. неопределенность единичного определения значения ε(Hf) в виде 2SD варьирует от 5 до 12 %.

В таблице 3.3.3-4 представлены результаты анализа при использовании двух реализованных подходов изучения U-Pb и Lu-Hf изотопных систем: при последовательном анализе двух кратеров в соседних участках зерна циркона (подход 1) и при последовательном анализе в одном кратере (подход 2). Сопоставление данных свидетельствует о возможности использования обоих подходов без значительной потери в качестве полученных результатов; при малом объеме зерна циркона возможна реализация лишь подхода 2.

Таблица 3.3.3 – U-Pb-возраст и значение ¹⁷⁶*Hf*/¹⁷⁷*Hf* в ОС циркона при последовательном анализе в соседних участках зерна (подход 1) и при последовательном анализе в одном кратере (подход 2)

OC	d,	Ν	Подход 1				Подход 2		
	МКМ		Возраст, (σ),	Ν	$^{176}Hf/^{177}Hf(\sigma)$	Ν	Возраст, (σ),	¹⁷⁶ <i>Hf</i> / ¹⁷⁷ <i>Hf</i> (σ)	
			млн.лет				млн.лет		
Mud	25	12	735(4)	9	0.282509(7)	5	735(7)	-	
Tank	50	29	733(3)	11	0.282504(4)	5	-	0.282534(7)	
GJ-1	25	57	600(1)	24	0.282032(6)	5	601(4)	-	
	50	64	601(1)	14	0.282071(4)	5	-	0.282063(7)	
91500	25	16	1067(4)	11	0.282307(10)	5	1062(8)	-	
	50	45	1064(3)	9	0.282334(4)	5	-	0.282293(6)	
Plesovice	25	16	335(1)	9	0.282475(8)	5	338(2)	-	
	50	16	334(3)	5	0.282492(6)	5	-	0.282462(7)	

Таблица 3.3.4 – Сравнительная характеристика неопределенности измерения изотопных отношений (в виде 1σ для изотопной системы U-Pb, и ±2SD – для Lu-Hf) при последовательном анализе в соседних участках зерен циркона Mud Tank, GJ-1, 91500 и Plesovice (подход 1) и при последовательном анализе в одном кратере (подход 2)

Поткот	Изотопное отношение									
подход	$^{206}Pb/^{238}U(1\sigma)$	$^{207}Pb/^{235}U(1\sigma)$	$^{176}Hf/^{177}Hf(\pm 2SD)$	ε(Hf) (±2SD)						
1	1.5-5	3-18	0.004-0.007	5-15						
2	1.5-2	3-5	0.003-0.005	5-12						

Процедура измерения и обработки данных изотопного состава Lu/Hf апробирована на зернах циркона (пробы NP-46) из среднезернистого габбродиорита Неплюевского плутона (Южный Урал). Анализ и сопоставление авторских данных и данных, полученных в ЦИИ ВСЕГЕИ [141] по Lu/Hf изотопной системе (таблица 3.3.5), позволяет констатировать, что они удовлетворительно согласуются между собой.

Таблица 3.3.5 – Значения изотопных отношений ${}^{176}Hf/{}^{177}Hf$ в пробе циркона NP-46

Циркон	Кратер*	d, мкм	ЛА-ИСП-МС ¹	ЛА-ИСП-МС ²
			$^{176}Hf/^{177}Hf(2SD)$	$^{176}Hf/^{177}Hf$ (Err)
NP-46	3_1	25	0.28274(5)	0.282799(5)
	4_1	50	0.28270(2)	0.282669(4)

Примечание. ¹авторские данные; ²данные ВСЕГЕИ.

Таким образом, в работе представлена процедура определения состава изотопной системы Lu/Hf методом ЛА-ИСП-МС на многоколлекторном ИСП-МС Neptune Plus с приставкой для ЛА NWR 213. Определены оптимальные параметры МС (расходы плазмообразующего, вспомогательного и пробоподающего потоков газа Ar, мощность радиочастотного генератора, время интегрирования сигналов, время полного анализа единичного кратера) и приставки для ЛА (поток транспортирующего газа Не, плотность энергии лазерного излучения, частота повторения импульсов, диаметр кратера) для измерения изотопных отношений Lu/Hf и Hf/Hf в цирконе. Выполнен анализ неопределенности измерения изотопных отношений. Представлена сравнительная характеристика применения двух подходов последовательного измерения U/Pb И Lu/Hf ИЗОТОПНЫХ систем. Показаны метрологические характеристики разработанной методики изучения Lu/Hf изотопной системы в цирконе. Проведено однофакторное планирование эксперимента с целью определения границ применения методики, а результате получено, что при соотношении Lu/Hf как 1/50 и более, методику применять не рекомендовано из-за некорректной компенсации изобарного влияния. Предложенная схема использована при изучении Lu/Hf изотопной системы в стандартных образцах циркона, при этом неопределенность единичного измерения отношения ${}^{176}Hf/{}^{177}Hf$ в виде 2 σ составила 0.002-0.008 % (при диаметре кратера 50 мкм). Процедуры измерения и расчета изотопных отношений, представленные в работе, опробованы на зернах циркона (пробы NP-46) Неплюевского плутона (Южный Урал), полученные данные удовлетворительно согласуются с данными ЦИИ ВСЕГЕИ.

Выводы

На основе использования ИСП-МС Neptune Plus, NexION 300S и ЛА приставки NWR 213 разработаны методики и алгоритм определения состава примесей от Li до U в природных полигенных (полихронных) зернах циркона с содержанием выше 0.1 г/т и локальностью до 25 мкм, а также определение изотопных отношений $^{206}Pb/^{238}U$, $^{207}Pb/^{235}U$, $^{208}Pb/^{232}Th$, $^{207}Pb/^{206}Pb$ и $^{176}Hf/^{177}Hf$, $^{176}Lu/^{177}Hf$ с локальностью 25-50 мкм; последовательное определение U/Pb и Lu/Hf изотопных составов возможно в зернах циркона размером 50 мкм; при использовании MC NexION погрешность измерения изотопных отношений U/Pb-системы ниже и показатели правильности - выше.

Глава 4. ЛА-ИСП-МС-анализ химического и U-Pb, Lu-Hf изотопного состава образцов сравнения циркона: апробация методик

В разделе представлены результаты апробации методик на серии международных ОС циркона GJ–1, Plesovice, 91500,Temora-2, Mud Tank: данные локального определения их микроэлементного и U-Pb-, Lu-Hf-изотопного состава, U-Pb-датировки, а также их спектры КРС и КЛ.

4.1. Апробация методик ЛА-ИСП-МС-анализа микроэлементного и изотопного U-Pb, Lu-Hf состава на образцах сравнения_циркона

Микроэлементный состав. По разработанной методике, описанной в главе 3, определен микроэлементный состав ОС циркона (изучено 18 зерен; выполнено 50 определений; диаметр кратера ЛА 25 или 50 мкм). На рисунке 4.1.1 представлены типичные данные по содержанию РЗЭ в ОС циркона Mud Tank, Plesovice, GJ-1 и 91500 (диаметр кратера 25 и 50 мкм), полученные за двухлетний период работы; исследовались отдельные кристаллы, вмонтированные в блоки («шашки») с использованием эпоксидной смолы.

В ОС циркона содержание U и Th значимо варьирует: в пробе Mud Tank оно составляет 17.7±0.4, 9.6±0.3; в 91500 - 87±11, 36±10; в GJ-1 - 393±12, 12.0±0.3; в Plesovice - 755±37, 93±9 ppm; при этом отношение Th/U составляет 0.46 \div 0.72, 0.43 \div 0.44, 0.028 \div 0.030 и 0.11 \div 0.12 для Mud Tank, 91500, GJ-1 и Plesovice, соответственно. Для всех ОС характерно низкое содержание «неформульных» элементов – Na, Al, Fe, Sr, Ba и др. Полученные результаты согласуются в пределах неопределенности с литературными данными [101, 142].

Для ОС циркона характерно преобладание тяжелых РЗЭ над легкими, положительная Се аномалия и слабая или отсутствие Eu-аномалии (рисунок 4.1.1). В отдельных точках зерен концентрация элементов La, Pr, Nd, Sm и Eu ниже предела обнаружения методики. Отмечено, что в различных зернах одной пробы
концентрация микроэлементов варьирует и распределение РЗЭ по различным зернам одного ОС циркона несколько различны; вследствие этого сопоставление авторских и литературных данных по абсолютным значениям концентраций РЗЭ представляется некорректным. Тем не менее идентичный характер распределения РЗЭ по авторским и литературным данным (рисунок 4.1.1) свидетельствует об их удовлетворительном согласии.



Рисунок 4.1.1 – Типичные распределения РЗЭ, нормированные на хондритовый резервуар, в зернах в ОС циркона Mud Tank (a), Plesovice (б), GJ-1 (в) и 91500 (г). Красные и черные линии – авторские данные (кратер 50 и 25 мкм, соответственно); зеленые – данные [101] (в) и [142] (г). Данные представлены за двухлетний период

работы. Здесь и далее состав хондритового резервуара, согласно [143]

U-Pb-изотопия. По разработанной ЛА-ИСП-МС методике, описанной в главе 3, определен изотопный состав_U-Pb и выполнены датировки 20 зерен ОС циркона (порядка 1200 определений; диаметр кратера ЛА 25 или 50 мкм). На рисунке 4.1.2 представлены типичные конкордии, полученные для ОС циркона; а в таблице 4.1.1 результаты, полученные за период работы с 04.2017 по 02.2021 гг. Конкордантные значения возраста ОС циркона Mud Tank составляют 732 ± 4 (диаметр кратера ЛА 50 мкм); Тетога-2 - 417.6 ± 3.5 (диаметр 25 мкм); GJ-1 - 600.5 ± 0.5 и 601.0 ± 0.5 (диаметр 25 и 50 мкм); Plesovice - 337.2 ± 0.9 и 336.7 ± 0.9 (диаметр 25 и 50 мкм) и 91500 - 1065 ± 3 млн. лет (диаметр 25 и 50 мкм). Оценки повторяемости полученных результатов выполнены по значениям относительного стандартного отклонения; для расчета последнего были определены средние значения изотопных отношений ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ и ${}^{207}Pb/{}^{235}U$, полученные в рамках одной аналитической сессии, по которым рассчитана величина стандартного отклонения. Повторяемость определена как отношение полученного значения стандартного отклонения к среднему значению изотопного отношения по всем аналитическим сессиям, выраженное в процентах. В ОС циркона значения показателя повторяемости результатов измерения изотопных отношений ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ и ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ составляют при диаметре кратера ЛА 25 мкм 0.07-0.59 и 0.7-2.3 %, соответственно, а при диаметре кратера 50 мкм - 0.38-1.4 и 0.44-4.2 %, соответственно. Полученные результаты согласуются в пределах неопределенности с литературными данными [14, 100, 101, 106].

Все исследованные ОС циркона характеризуются близким к 100 % параметром конкордантности возрастных определений (Con), который рассчитывался по соотношению $Con = \frac{T(^{206}Pb/^{238}U)}{T(^{207}Pb/^{235}U)} \cdot 100\%$, где $T(^{206}Pb/^{238}U)$ и $T(^{207}Pb/^{235}U)$ – значение возраста циркона в млн.лет, рассчитанное по измеренным изотопным отношениям $^{206}Pb/^{238}U$ и $^{207}Pb/^{235}U$, соответственно. Предложено разделение по степени конкордантности: высокая степень конкордантности при 90<Con<110 %, средняя – при 70<Con<90 и 110<Con<130 %, низкая – при Con<70 и Con>130 %.

Таблица 4.1.1 – Значение возраста ОС цирконов по изотопным отношениям ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ и ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ и по конкордии для NexION+NWR 213 и относительного стандартного отклонения (повторяемости) результатов измерения (*s*, %) при различном диаметре кратера d (измерения за период 04.2017-02.2021 гг.)

Образец	1	N	Значение воз	зраста, млн. л	s, %		
	а, мкм	IN	$^{206}Pb/^{238}U$	$^{207}Pb/^{235}U$	Конкордия	$^{206}Pb/^{238}U$	$^{207}Pb/^{235}U$
Mud Tank	25	-	-	-	-	-	-
	50	134	732 ± 4	734 ± 9	732 ± 4	0.38	4.4
CL 1	25	306	600 ± 1	603 ± 2	601 ± 1	0.16	0.70
GJ-1	50	313	600.4 ± 0.9	601.7 ± 1.5	601 ± 1	0.63	0.62
01500	25	126	1065.0 ± 3.5	1070 ± 7	1066 ± 3	0.59	2.0
91300	50	266	1064 ± 3	1069 ± 5	1065 ± 3	0.50	2.7
Plesovice	25	125	337.0 ± 0.9	338.5 ± 2.2	337 ± 1	0.54	2.3
	50	118	336.7 ± 0.9	338.5 ± 1.6	337 ± 1	1.4	4.2
Temora-2	25	11	418.0 ± 3.5	413 ± 7	418 ± 3	0.07	1.3



Рисунок 4.1.2 – Диаграммы ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* vs. ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U* для ОС циркона: a, б – GJ-1; в, г – 91500; д – Temora-2; e – Mud Tank; ж, з – Plesovice. Диаметр кратера 25 мкм (a, в, д, ж) и 50 мкм (б, г, е, з). Незалитый эллипс – значения изотопных отношений, соответствующие единичному измерению кратера; синий эллипс – средневзвешенные значения; синяя линия – конкордия; погрешность – 1σ.

В таблице 4.2.2 представлены данные по накопленной авторадиационной дозе D_{α} , определенной по соотношению, приведенному в работе [66, 78]. Полученные значения дозы D_{α} свидетельствуют о том, что ОС циркона Mud Tank, 91500, GJ–1, Temora-2 относятся к слабо-поврежденным разностям ($0.2 \cdot 10^{18} < D_{\alpha} < 0.5 \cdot 10^{18}$), в то время как проба Plesovice – к средне-поврежденным ($0.5 \cdot 10^{18} < D_{\alpha} < 2 \cdot 10^{18}$). Учитывая, что процессы испарения при ЛА проб, в основном, контролируются степенью радиационной деструкции циркона, проанализированные ОС могут быть корректно использованы как стандарты при ЛА-ИСП-МС-анализе проб слабо-поврежденных природных цирконов из магматических пород, а также фрагментов (зон) цирконов слабой и средней степени повреждения структуры, измененных в процессе метаморфизма пород.

Из рисунка 4.1.3, где представлено соотношение степени конкордантности Соп и величины накопленной авторадиационной дозы D_{α} , видно, что корреляции этих двух параметров не фиксируется, т.е. авторадиационное повреждение не является обязательным условием того, что образец был изменен с нарушением изотопной U-Pb-системы, и его датировка - дискордантна.



Рисунок 4.1.3 – Соотношение дозы D_α и степени конкордантности Соп датировок для зерен циркона из кимберлитов. Выс. – высокая; Ср. – средняя; Низ. – низкая.

Lu-Hf-изотопия. По разработанной ЛА-ИСП-МС методике, описанной в главе 3, определен изотопный состав Lu-Hf в ОС циркона (изучено 25 зерен ОС, выполнено около 550 определений; диаметр кратера 25 или 50 мкм). В таблице 4.1.2 представлены результаты, полученные за период работы с 05.2017 по 02.2020 гг., а на рисунке 4.1.4 - вариации значения изотопного отношения ¹⁷⁶*Hf*/¹⁷⁷*Hf* в ОС циркона за

указанный период работы. Все результаты согласуются в пределах неопределенности с литературными данными, приведенными в базе данных GeoREM [GeoREM].

Таблица 4.1.2 – ¹⁷⁶*Hf*/¹⁷⁷*Hf* изотопное отношение в ОС циркона и значение стандартного отклонения (повторяемости) результатов измерения (s, %) методики ЛА-ИСП-МС-анализа Lu-Hf-изотопного состава при различном диаметре кратера d (измерения за период 05.2017-02.2020 гг.)

Стандарт	d, мкм	Ν	¹⁷⁶ <i>Hf/</i> ¹⁷⁷ <i>Hf</i> (2σ)	s, %
MudTank	25	42	0.282511(4)	0.01
	50	23	0.282498(2)	0.01
GJ-1	25	237	0.282040(2)	0.007
	50	73	0.282027(2)	0.006
91500	25	32	0.282315(5)	0.02
	50	29	0.282296(3)	0.006
Plesovice	25	50	0.282481(3)	0.01
	50	22	0.282488(2)	0.008
Temora-2	25	15	0.282698(6)	0.007

По изотопным отношениям ¹⁷⁶*Hf*/¹⁷⁷*Hf*, ¹⁷⁶*Lu*/¹⁷⁷*Hf* и значению U-Pb-возраста для OC циркона выполнены расчеты параметра ϵ Hf_(t), а также значения модельного Hf-возраста источника T_{DM} . Отмеченные величины для проб Mud Tank, Temora-2, GJ-1, Plesovice, 91500 составляют 4.0÷11.9, 4.9÷8.4, -14.6÷-10.6, -4,6÷-1.6, 4.4÷8.9 и 833÷1145, 708÷854, 1598÷1750, 1017÷1130, 1233÷1405 млн. лет, соответственно (все данные для диаметра кратера 25 мкм).

Для оценки повторяемости полученных результатов было рассчитано относительное стандартное отклонение; показатель повторяемости результатов измерения изотопного отношения ¹⁷⁶*Hf*/¹⁷⁷*Hf* составляет для всех ОС циркона 0.007-0.02 и 0.006-0.01 % при диаметре кратера 25 и 50 мкм, соответственно.



Рисунок 4.1.4 – Вариации ¹⁷⁶*Hf*/¹⁷⁷*Hf* изотопного отношения в ОС циркона GJ-1 (а, б), 91500 (в, г), Mud Tank (д, е), Plesovice (ж, з) и Temora-2 (и) за период измерения 05.2017-02.2020 гг. Диаметр кратера 25 мкм (а, в, д, ж, и) и 50 мкм (б, г, е, з).

4.2. Спектры комбинационного рассеяния света и катодолюминесценции как основа для выбора образцов сравнения_при ЛА-ИСП-МС-анализе циркона

В разделе описаны результаты авторской аттестации ОС циркона 91500, Mud Tank, GJ–1, Plesovice и Temora-2 на основе выполненных исследований их оптикоспектроскопических характеристик – параметров локальных спектров КРС и КЛ.

Расширение базы OC, разработка высоколокальных экспресс-методов количественной оценки физико-химических параметров OC и зерен циркона и как

следствие оценки эффективности испаряемости при ЛА материала, фракционирования элементов и изотопов – актуальные научно-прикладные задачи. Несмотря на длительную историю развития работы в области разработки экспрессметодов количественной оценки свойств и выбора ОС, близких к исследуемому образцу для обеспечения схожих условий испарения вещества и параметров фракционирования микроэлементов (изотопов), остаются актуальными и сегодня.

Цель настоящего раздела работы – разработка основ подобных высоколокальных экспресс-методов, основанных на данных спектроскопии КРС и КЛ зерен циркона.

Аналитическое оборудование. Исследования спектров КРС выполнены на конфокальном спектрометре LabRAM HR800 Evolution, спектры КЛ циркона получены на СЭМ Jeol JSM6390LV с приставкой Horiba H-CLUE iHR500. Операционные параметры измерения спектров представлены в разделах 2.3.4 и 2.3.5.

Спектры КРС. На рисунке 4.2.1 представлены фрагменты типичных спектров КРС ОС циркона в области значений рамановского сдвига колебательных мод от 950 до 1060 см⁻¹, полученные с локальностью порядка 1 мкм.



Рисунок 4.2.1 – Фрагменты типичных спектров КРС зерен ОС циркона

Ранее в работах [109, 144-147] были детально исследованы и интерпретированы спектры КРС циркона. Было установлено, что в спектре КРС высококристаллических разностей циркона проявляются восемь интенсивных узких колебательных мод 202 (E_g), 214 (B_{1g}), 225 (E_g), 356 (E_g), 395 (B_{1g}), 439 (A_{1g}), 975 (A_{1g}) и 1008 см⁻¹ (B_{1g}); моды

266 (B_{2g}), 546 (Eg), 641 (B_{1g}), 923 см⁻¹ (Eg) отличаются слабой интенсивностью. К числу внутренних колебательных мод SiO₄-тетраэдров относится мода v_1 (валентные симметричные, A_{1g}), две моды v_2 (деформационные симметричные, A_{1g} и B_{1g}), две моды v_3 (асимметричные валентные, B_{1g} и E_g) и две моды v_3 (деформационные асимметричные, B_{1g} и E_g). Остальные пять мод соответствуют либрационным или решеточным колебаниям: одна вращательная мода SiO₄-тетраэдров (E_g) и четыре трансляционных (2B_{1g} + 2E_g) [144-147].

Из рисунок 4.2.2 видно, что положение (значения рамановского сдвига) и ширина колебательной моды v₃(SiO₄) B_{1g} значимо меняются по исследованным ОС циркона - от 1002.6 до 1008.3 и от 2.2 до 11 см⁻¹, соответственно. Известно [109], что энергия (частота) колебательной моды зависит от приведенной массы колеблющихся атомов µ и от силовой постоянной их взаимодействия k. При замещении тяжелых атомов на более легкие (уменьшении μ), а также при формировании более сильной ковалентной связи (увеличении k), как правило, частота (значение рамановского сдвига) увеличивается. Напротив, увеличение межатомных расстояний, при прочих равных условиях, приводит к уменьшению частоты колебаний. С ростом степени радиационного повреждения циркона наблюдается смещение большинства линий КРС в низкоэнергетическую область и рост их ширины, что интерпретируется как связанное с нарушением ближнего порядка и расширением элементарной ячейки кристаллической фракции в цирконе [67, 68, 96, 148-150]. В работе [9] показано, что сдвиг колебательной моды v₃[SiO₄] зависит от содержания U, степени радиационных повреждений, возраста минерала, а также от распределения повреждений в образце. С увеличением возраста пробы радиационное повреждение становится основным фактором, поскольку преимущественно оно влияет на кристаллическую структуру, с которой связаны параметры спектров КРС. Киркону с низким содержанием U требуется больше времени, чтобы накопить такое же количество повреждений, что и циркону с высоким содержанием U. Возраст – это то, что отличает зерна циркона с одинаковой концентрацией U, но с разной степенью радиационного повреждения.



Рисунок 4.2.2 – Соотношение ширины FWHM и рамановского сдвига колебательной моды v₃(SiO₄) в ОС циркона. Здесь и далее стадии разупорядочения циркона согласно [78, 151] по значению FWHM и рамановского сдвига (индекс «p»):

I – кристаллический, II – слабо-поврежденный, III – средне-поврежденный, IV – сильно-поврежденный, V – аморфный; пунктир – область «калибровочных» значений, согласно [68].

На диаграмме, представляющей соотношение частоты колебательной моды $v_3(SiO_4)$ B_{1g} и ее ширины (рисунок 4.2.2), точки, соответствующие изученным ОС циркона, находятся на начальном участке тренда, обусловленного ростом степени радиационного повреждения структуры минерала.

Согласно [68, 96], в цирконах, не испытавших термического восстановления поврежденной структуры в процессе геологической истории, ширина линии B_{1g} асимметричных валентных колебаний v₃(SiO₄) линейно коррелирует с накопленной дозой D_a (при $D_a < 1.4 \cdot 10^{18}$ α-расп/г). Для образцов циркона, испытавших частичное восстановление структуры при отжиге, в работах [147] предложена концепция эквивалентой дозы $D_{\alpha}^{_{9K}}$ как меры повреждения структуры, определяемой по ширине колебательной моды v₃(SiO₄). Величина $D_{\alpha}^{_{9K}}$ соответствует дозе, которую имели бы образцы с данной шириной линии КРС в случае отсутствия термических воздействий; $D_{\alpha}^{_{9K}}$ определяется соотношением $D_{\alpha}^{_{9K}} = -ln\left(\frac{A_1 - FWHM}{A_2}\right)/B_{FWHM}$, где FWHM значение ширины колебательной моды v₃(SiO₄); эмпирические константы A₁ = 34.96 см⁻¹; (A₁-A₂) = 1.8 см⁻¹; B_{FWHM} = 5.32 · 10⁻¹⁹ α-расп/г [147, 152]. Значение эквивалентой дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$ позволяет характеризовать реальную степень повреждения образцов, сохраненную ими в процессе термической истории, и сопоставлять цирконы разного генезиса и возраста.

В таблице 4.2.2 и на рисунке 4.2.2-4 представлены данные по значениям ширины линии v_3 (SiO₄) и рамановского сдвига. На основе значений ширины линии v_3 выполнены оценки эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$, полученной в ОС циркона. Отмечено, что во всех ОС циркона кроме пробы Temora-2 значения $D_{\alpha}^{3\kappa}$ значимо ниже накопленной авторадиационной дозы D_{α} , что, по-видимому, вызвано посткристаллизационным термическим преобразованием структуры этой пробы.



Рисунок 4.2.3 – Соотношение ширины FWHM колебательной моды $v_3(SiO_4)$ и дозы D_{α} для ОС циркона. I_D-V_D – стадии радиационного разупорядочения циркона по значению D_{α} .



Рисунок 4.2.4 – Соотношение эквивалентной D_α^{эк} и накопленной авторадиационной дозы D_α для OC циркона

В работах [78, 151] предложена дифференциация проб циркона на стадии I-V разупорядочения его структуры: кристаллический (стадия I) - $D_{\alpha} < 0.2 \cdot 10^{18} \, \alpha$ -расп/г, FWHM $\upsilon_3(SiO_4) < 2 \, cm^{-1}$; слабо-поврежденный (стадия II) - $0.2 < D_{\alpha} < 0.5 \cdot 10^{18}$, 2 < FWHM $\upsilon_3(SiO_4) < 7 \, cm^{-1}$; средне-поврежденный (III) - $0.5 < D_{\alpha} < 2 \cdot 10^{18}$; 10 < FWHM $\upsilon_3(SiO_4) < 25 \, cm^{-1}$; сильно-поврежденный (IV) - $2 < D_{\alpha} < 8 \cdot 10^{18}$; 25 < FWHM $\upsilon_3(SiO_4) < 35 \, cm^{-1}$ и аморфный циркон (V) - $D_{\alpha} > 8 \cdot 10^{18}$; FWHM $\upsilon_3(SiO_4) > 35 \, cm^{-1}$ (таблица 3.2.1). Согласно полученным данным (таблица 3.2.2) пробы Mud Tank, 91500, GJ–1, Тетога-2 могут быть отнесены к слабо-поврежденным разностям I-II стадий разупорядочения минерала ($0.02 < D^{\varkappa_{\alpha}} < 0.31 \cdot 10^{18} \, \alpha$ -част/г; 2.2 < FWHM $\upsilon_3(SiO_4) < 6.8 \, cm^{-1}$), в то время как ОС Plesovice – к средне-поврежденным пробам III стадии разупорядочения ($0.38 < D^{\varkappa_{\alpha}} < 0.68 \cdot 10^{18} \, \alpha$ -част/г; 7.8 < FWHM $\upsilon_3(SiO_4) < 11.9$).

Таблица 4.2.1 – Значения ширины FWHM колебательной моды v_3 (SiO₄), рамановского сдвига и накопленной авторадиационной дозы D_{α} , соответствующие разным стадиям разупорядочения циркона, согласно [78, 151].

Стадия	Циркон	FWHM, cm ⁻¹	Рамановский сдвиг ³ , см ⁻¹	D _α , 10 ¹⁸ , α-расп/г
Ι	Кристаллический	<2	>1006.5	< 0.2
II	Слабо-поврежденный	2÷7	1003÷1006.5	0.2÷0.5
III	Средне-поврежденный	10÷25	1003÷995.5	0.5÷2
IV	Сильно-поврежденный	25÷35	<995.5	2÷8
V	Аморфный	>35	_	>8

Полученные данные по степени радиационной деструкции СО циркона (значениям рамановского сдвига и ширины линии v₃(SiO₄)) предлагается использовать для выбора стандартов, соответствующих по свойствам исследуемым образцам, для обеспечения близких условий испарения вещества и параметров фракционирования элементов U и Pb для датирования циркона с использованием ЛА.

Таблица 4.2.2 – Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его конкордантности Con (%), значение накопленной авторадиационной D_{α} и эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$, параметры колебательной моды $v_3(SiO_4)$ для серии типичных точек зерен OC циркона.

OC	Точка	U, ppm	Th, ppm	Возраст ¹ , млн. л.	Con, %	σ	D _α , 10 ¹⁸ , α- pacπ/r, (σ)	Рамановский сдвиг ² , см ⁻¹ , (σ)	FWHM ³ , cm ⁻¹ , (σ)	D _α ^{эк} , 10 ¹⁸ , α- част/г, (σ)
	1	91	44	1067	100	4	0.58(3)			
	2	94	44	1066	100	4	0.60(5)		2.7(1)	
200	3	93	44	1064	100	4	0.59(5)	1007.0(1)		0.112(6)
915	4	92	31	1066	100	4	0.57(5)	1007.0(1)	5.7(1)	0.115(0)
	5	66	22	1066	100	4	0.41(3)			
	6	85	29	1067	100	4	0.53(2)			
	1	396	12	601	100	3	1.20(3)			
	2	375	12	600	100	3	1.14(3)		6.5(2)	0.29(1)
-f-E	3	392	12	600	99	4	1.19(3)	1004.9(1)		
	4	408	12	600	100	4	1.24(4)			
	5	393	12	601	100	4	1.19(3)			
	1	18	10	734	99	4	0.076(2)		2.3(1)	0.030(7)
ank	2	17	9	733	101	4	0.072(4)			
Τp	3	18	10	733	99	4	0.076(6)	1008.2(1)		
Mu	4	17	9	732	100	3	0.071(3)			
	5	18	10	735	100	4	0.075(3)			
	1	789	104	337	97	5	1.32(4)		9.9(1.6)	
/ice	2	749	91	338	98	4	1.26(8)			0.5(1)
sov	3	720	84	338	100	5	1.2(1)	1003.6(7)		
Ple	4	796	98	338	100	6	1.34(6)			
	5	720	85	338	98	5	1.21(6)			
	1	150	80	418	100	3	0.34(1)			
a-2	2	150	80	417	97	4	0.34(2)		5.9(7)	
noi	3	150	80	417	101	3	0.34(3)	1005.2(2)		0.25(4)
Ter	4	150	80	417	98	3	0.34(1)			
	5	150	80	418	102	3	0.34(2)			

Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ${}^{206}Pb/{}^{238}U$, млн.лет; ² –среднее по трем

измерениям.

КЛ спектры. Зерна ОС циркона интенсивно люминесцируют: на рисунке 4.2.5 представлены типичные КЛ спектры проб, полученные с локальностью порядка 1 мкм. Интегральная яркость свечения варьирует по пробам более чем на порядок; спектры носят сложный суперпозиционный характер; их разложение на элементарные составляющие лоренцевой формы, связанных с различными ЦЛ, неоднозначно. Выделяется большое число составляющих, которые были объединены в три A_i - B_i - C_i группы широких полос в ближней УФ, сине-зеленой и желтой областях с $E_{\text{макс}} = 4.3$ -5.0, 2.6-3.5 и 2.1-2.3 эВ, соответственно. В спектрах КЛ всех ОС циркона всегда присутствует одна широкая полоса в желтой области, а также две-три полосы в синезеленой; в Теmora-2 фиксируется также одна-две слабоинтенсивные полосы в УФ-области; в Миd Tank отмечены две яркие УФ-полосы, близкие по интенсивности к сине-зеленым полосам. Значение площадей полос A_i , B_i и C_i в ОС циркона представлены в таблице 4.2.3.



Рисунок 4.2.5 – Типичные спектры КЛ ОС циркона (а) и разложение спектра КЛ ОС Mud Tank на составляющие компоненты A_i-B_i-C_i (б)

ЦЛ С_i соответствуют широко известной «классической» желтой люминесценции минерала [153]. Появление желтого свечения сопряжено с дефектами кремнекислородной подрешетки – разнообразными типами кислородных вакансий и дивакансий в SiO₄-тетраэдрах; эти дефекты обеспечивают снижение кристалличности матрицы, которая напрямую зависит от содержания U и Th. Условно ЦЛ С могут быть отнесены к классу радиационных. Ультрафиолетовые и сине-зеленые ЦЛ A_i и B i типичны для низкопримесной высококристаллической цирконовой матрицы. Повышенная интенсивность свечения этих центров служит надежным показателем стерильности матрицы, ее высокой кристалличности (отсутствия метамиктной составляющей). Ультрафиолетовые ЦЛ А представляют из себя суперпозицию нескольких элементарных полос А₁₋₃, обусловленных рекомбинационными переходами между электронными подуровнями нерегулярных дефектных цирконий-кислородных додекаэдров. Последние различаются между собой своей симметрией, электронной структурой и дают различные вклады в интегральный спектр свечения ЦЛ А. С вхождением в решетку минерала ионов титана – близкого кристаллохимического аналога ионов циркония связано появление сине-зеленого свечения от ЦЛ В. Внутренняя структура этого центра (полосы В и В₁) обусловлены симметрийными и размерными различиями ближайшего кислородного окружения ионов титана, замещающих цирконий в структуре минерала.

Таблица 4.2.3 – Площади полос A_i-B_i-C_i в спектрах КЛ для серии типичных точек зерен ОС циркона.

		Площади	ь полос КЈ	Площадь полос КЛ, %			
СО	Точка	Ai	Bi	Ci	Ai	Bi	Ci
	1	4060	1209	8365	30	9	61
	2	3436	1028	8139	27	8	65
Mud Tank	3	2083	654	6679	22	7	71
	4	1916	666	7683	19	6	75
	5	2666	1182	6013	27	12	61
	1	66	1389	2860	2	32	66
01500	2	70	3853	2973	1	56	43
91500	3	80	3096	2945	1	51	48
	4	100	3732	2563	2	58	40
	1	67	310	630	7	31	63
	2	195	892	1171	9	40	52
Temora-2	3	305	1603	1725	8	44	47
	4	517	1636	2675	11	34	55
	5	452	1880	1972	11	44	46
	1	50	5202	1255	1	80	19
CL 1	2	50	1488	892	2	61	37
01-1	3	66	2439	737	2	75	23
	4	73	2350	680	2	76	22
	1	0	704	213	0	77	23
	2	0	1071	376	0	74	26
riesovice	3	0	1407	492	0	74	26
	4	0	1296	812	0	61	39

Кроме описанных широкополосных ЦЛ на спектрах КЛ в подавляющем большинстве ОС циркона фиксируются также узкие линии излучения в области от 2 до 5.5 эВ, обусловленные РЗЭ (Dy^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} и др.), замещающими в структуре минерала ионы циркония [153].

Для дискриминации ОС цирконов по люминесцентным свойствам предложено использовать тройную A_i - B_i - C_i диаграмму, демонстрирующую соотношение интегральных площадей перечисленных полос (рисунок 4.2.6). Видно, что на диаграмме точки, соответствующие ОС циркона, образуют выделенную штрих-пунктиром протяженную зону I преимущественно вдоль стороны C_i .



Рисунок 4.2.6 – Соотношение площадей полос А_i-B_i-C_i в спектрах КЛ ОС циркона

На рисунке 4.2.7 представлено соотношение ширины колебательной моды $v_3(SiO_4)$ (рамановского сдвига) и отношения площадей полос A/(B+C); последнее отношение уменьшается в ряду ОС циркона Mud Tank \rightarrow Temora-2 \rightarrow 91500 \rightarrow GJ-1 \rightarrow Plesovice. Как было отмечено выше, в этом ряду повышается значение авторадиационной дозы и степень повреждения циркона от слабой до средней.



Рисунок 4.2.7 – Соотношение площадей полос А/(B+C) на спектрах КЛ и ширины FWHM (а) и значения рамановского сдвига колебательной моды v₃(SiO₄) на спектрах КРС ОС циркона (б). Стадии разупорядочения циркона по [78, 151]: II – слабо-поврежденный, III – средне-поврежденный; пунктир – область «калибровочных» значений, согласно [68].

Спектры КЛ ОС циркона содержат информацию о локальных физикохимичсеких характеристках зерен: интенсивность, ширина и положение полос на спектрах КЛ зависит от примесного состава, возраста, радиационной и термической истории образцов, причем данные по спектрам КРС и КЛ коррелируют между собой. По спектрам КРС и КЛ изученные ОС циркона значимо различаются между собой, что предлагается использовать как основу для экспресс оценки их свойств и выбора в качестве стандарта при ЛА-ИСП-МС-анализе.

В заключение следует отметить, что согласно [75, 81, 82], структура циркона, поврежденного радиацией, может быть представлена двумя фазами: кристаллической (фракция fc) и аморфной (фракция fa). Экспериментально наблюдаемые спектры КРС и КЛ связаны с кристаллической фазой. Радиационно-индуцированный переход циркона из кристаллического в аморфное состояние можно описать двумя перколяционными переходами. В области ниже первого перехода преобладает кристаллическая фаза, а аморфная представлена изолированными наноразмерными областями; в области выше второго перехода преобладает аморфная фаза, а кристаллическая представлена изолированными (нано)кристаллитами; в диапазоне между переходами аморфная и кристаллическая фазы сосуществуют и взаимно проникают. Значения накопленной дозы первого и второго переходов составляют ~ $(2-3)\cdot10^{18}$ и ~ $(4-5)\cdot10^{18}$ α-расп/г, соответственно [75, 80]; согласно [66],

значения этих доз составляют 2·10¹⁸ и 8·10¹⁸ α-расп/г, соответственно. Оптикоспектроскопические методы (КРС и КЛ) «не работают» для аморфных областей циркона. При анализе последних могут быть использованы другие локальные спектроскопические подходы, В частности, основанные на рентгеновской эмиссионной спектроскопии Si К_в-линии, которую реализовать можно с использованием элекронно-зондовых микроанализаторов [109].

Выводы

Подтверждена правильность разработанных ЛА-ИСП-МС-методик на примере на серии международных ОС циркона GJ-1, Plesovice, 91500, Temora-2, Mud Tank, различающихся генезисом и условиями посткристаллизационной эволюции, U-Pbвозрастом (от 337 до 1064 млн. лет), содержанием $^{206}Pb = 10-64$, U = 17-800, Th = 5-105 ppm и других примесных элементов, значениями параметра єНf_(t) для OC Mud Tank, Temora-2, 91500 от 4.0 до 11.9, для ОС GJ-1 и Plesovice от -14.6 до -1.6, модельным Hf-возрастом источника T_{DM} для OC Mud Tank, Temora-2, 91500 от 708 до 1405 млн.лет, для ОС GJ-1 и Plesovice от 1017 до 1750 млн.лет., локальными оптикоспектроскопическими характеристиками (значениями рамановского сдвига и ширины колебательной моды $v_3(SiO_4)$ B_{1g} , соотношением полос В спектрах катодолюминесценции), степенью радиационной деструкции (от слабо- до среднеповрежденных с накопленной авторадиационной D_α и эквивалентной дозой D^{эк}_α от 0.07 до $1.34 \cdot 10^{18}$ и от 0.03 до 0.53 $\cdot 10^{18}$ α-расп/г, соответственно. Полученные данные по микроэлементному и изотопному U-Pb, Lu-Hf составу в ОС циркона GJ-1, Plesovice, 91500, Temora-2, Mud Tank согласуются с литературными.

Глава 5. ЛА-ИСП-МС-анализ химического и U-Pb, Lu-Hf изотопного состава гомогенных (монохронных) зерен циркона: апробация методик на примере проб из кимберлитов и алмазоносных россыпей Якутии

Состав, возраст, генетические особенности, условия посткристаллизационной эволюции (уровень метаморфических преобразований, степень механической и химической абразии в осадочных образованиях), текстура зерен, степень радиационной деструкции цирконов невероятно разнообразны; достаточно часто зерна минерала неоднородны, зональны, что отражает их полигенность и полихронность, они содержат реликтовые древние ядра и новообразованные оболочки [1]. Все это ставит задачу апробации разработанных методик ЛА-ИСП-МСанализа химического и U-Pb, Lu-Hf изотопного состава на примере проб из различных геологических объектов, определения диапазона изменения свойств минерала, в рамках которых корректно применение развитых методик. Представляется, что критерием корректности и правильности полученных аналитических данных можно удовлетворительное согласие с аналогичными рассматривать ИХ данными, полученными в мировых лабораториях, а также с представлениями об исследованном геологическом объекте.

5.1. Цирконы из кимберлитов Якутской алмазоносной провинции

В разделе представлены результаты апробации методик на представительной выборке зерен моногенных (монохронных) цирконов из кимберлитов Якутской алмазоносной провинции: выполнена оптико-спектроскопическая аттестация проб для обоснования выбора ОС циркона для ЛА-ИСП-МС-анализа; представлены данные определения их микроэлементного и U-Pb-, Lu-Hf-изотопного состава, U-Pb-датировки проб.

Образцы, пробоподготовка и аналитическое оборудование. Изучены мантийные цирконы из кимберлитовых трубок Мир, Амакинская и

Интернациональная Мирнинского кимберлитового поля, трубки Рижанка и Мало-Куонамская Куранахского поля, трубки Хайрыгастах и Дружба Чомурдахского поля, а также аллювия р. Кычкин. В работе [154] представлено геологическое описание В публикациях [155-157] перечисленных объектов. обоснована временная многоэтапность кимберлитового магматизма в Сибири - кимберлитовых полей и трубок Якутии: основное тектонотермическое явление, которое сформировало Сибирский кратон, имеет протерозойский возраст порядка 1.9-2.0 млрд. лет [157]; в последующем выделяется ряд этапов кимберлитового магматизма на Сибирской платформе - силурийский, девонский (ранне-карбоновый), триасовый, юрский*. Согласно радиогенному изотопному датированию и исследованиям окаменелостей в ксенолитах, кимберлитовый магматизм Сибири был активен в течение четырех перечисленных периодов истории Земли [158-161]. Кимберлитовые поля и трубки имеют существенно различный возраст [154]: Мирнинское кимберлитовое поле девонского возраста; Чомурдахское поле – силурийского и девонского; Куранахское поле – триасового; аллювий р. Кычкин – юрский.

* Приняты следующие основные изотопные датировки геохронологической (стратиграфической) шкалы истории Земли: протерозойская эра ($2500 - 538.8 \pm 0.2$ млн. лет), палеозойская ($541.0 \pm 1.0 - 251.902 \pm 0.024$ млн.лет) и мезозойская ($251.902 \pm 0.024 - 66.0$ млн. лет); две последние эры включают следующие периоды: силурийский ($443.8 \pm 1.5 - 419.2 \pm 3.2$ млн. лет), девонский ($419.2 \pm 3.2 - 358.9 \pm 0.4$ млн. лет), триасовый ($251.902\pm0.024 - 201.3\pm0.2$ млн. лет) и юрский ($201.3 \pm 0.2 - 145.0$ млн. лет).

В последние годы с целью получения информации о процессах в нижних частях литосферной мантии, о составе протокимберлитовой магмы и петрогенезисе кимберлитов активно используются мантийные цирконы из кимберлитов для изучения *in situ* их U-Pb, Lu-Hf изотопных систем и микроэлементного состава [162-166]. В работе [163] отмечена характерная особенность цирконов кимберлитов – их высокая «стерильность» по содержанию примесей, в том числе радиоактивных элементов U и Th; вследствие чего работы по ЛА-ИСП-МС-анализу их U-Pb-изотопного состава встречаются с аналитическими трудностями. Для цирконов

кимберлитов мантийного генезиса в отличии от корового характерно низкое содержание U (<60 ppm) и равномерное распределение тяжелых РЗЭ [162, 167, 168]. Методом ЛА-ИСП-МС для цирконов трубки Мир в работе [164] установлен $^{206}Pb/^{238}U$ -возраст в 357.0±5.5 млн. лет, для цирконов трубки Дружба – 416.0±5.0, трубки Рижанка – 224.3±1.8 и трубки Мало-Куонамская – 224.0±1.9 млн. лет. По данным SHRIMP определен конкордантный U-Pb-возраст цирконов трубки Дружба в 429±10 и трубки Мало-Куонамская - 226±6 млн. лет [169]. Изотопный состав Hf в цирконах кимберлитовых трубок Сибири проанализирован в работах [40, 164]; установлено, что значение параметра єHf_(t) для трубок Мир, Дружба, Рижанка, Мало-Куонамская составляет +4.8÷6.7, +4.6, +8.5 и +9.7, соответственно.

Зерна мантийного циркона, выбранные для настоящего исследования, прозрачные, светло-желтого или светло-коричневого цвета, размером более 1 мм, округлой или неправильной формы, типичной для кимберлитовых разностей минерала (рисунок 5.1.1). По данным CL- и BSE-изображений зерна гомогенны (рисунок 5.1.2). В каждом зерне проведено определение U/Pb-возраста; в части зерен изучен Lu/Hf-изотопный и микроэлементный состав, а также спектры КРС и КЛ. Исследовались отдельные кристаллы, вмонтированные в блоки («шашки») с использованием эпоксидной смолы.



Рисунок 5.1.1 – Типичные зерна циркона трубок Мир (а) и Хайрыгастах (б)



Рисунок 5.1.2 – BSE- и КЛ-изображения зерен циркона (верхний и нижний ряд, соответственно) из аллювия р. Кычкин (а), трубок Дружба (б) и Мало-Куонамская (в)

Аналитическое оборудование, использованное для исследования спектров КРС и КЛ, описано в главе 3.

Оптико-спектроскопическая аттестация проб для обоснования выбора OC циркона. Спектры KPC. На рисунок 5.1.3 представлены фрагменты типичных спектров KPC циркона из кимберлитов в области асимметричных валентных колебаний $v_3(SiO_4)$ B_{1g}, полученные с локальностью порядка 1 мкм. Видно, что положение (значения рамановского сдвига) и ширина колебательной моды $v_3(SiO_4)$ меняются от образца к образцу незначимо: значения рамановского сдвига и ширины FWHM этой моды варьирует от 1007.4 до 1008.3 и от 1.88 до 2.8 см⁻¹, соответственно.



Рисунок 5.1.3 – Фрагменты типичных спектров КРС зерен циркона из кимберлитов

На диаграмме, демонстрирующей соотношение рамановского сдвига моды $v_3(SiO_4)$ и ее ширины (рисунок 5.1.4), точки, соответствующие цирконам из кимберлитов, расположены компактно на начальной стадии тренда. В таблице 5.1.1 представлены данные по значениям ширины линии $v_3(SiO_4)$, рамановского сдвига и эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$ (оценки дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$, полученной зерном минерала, выполнены по значениям ширины линии $v_3(SiO_4)$). Следуя [78, 151], сделан вывод о том, что все изученные зерна могут быть отнесены к высококристаллическим или слабоповрежденным разностям I-II стадий разупорядочения минерала с параметром 0.005 $D_{\alpha}^{3\kappa} < 0.026 \cdot 10^{18} \alpha$ -част/г (1.9 < FWHM $v_3(SiO_4) < 2.8 \text{ см}^{-1}$). Отметим, что значения дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$ в цирконах кимберлитов существенно ниже такового, соответствующего первому перколяционному переходу в (2-3) $\cdot 10^{18} \alpha$ -расп/г [75, 80], т.е. в структуре

циркона кимберлитов преобладает кристаллическая фаза, а аморфная представлена отдельными изолированными наноразмерными областями. При этом экспериментально наблюдаемые спектры КРС связаны с кристаллической фазой. Исследованные зерна цирконов из кимберлитов по степени авторадиационного разупорядочения структуры имеют параметры, близкие к таковым у ОС циркона 91500 и Mud Tank.



Рисунок 5.1.4 – Соотношение ширины FWHM и рамановского сдвига колебательной моды v₃(SiO₄) в зернах циркона из кимберлитов. I – III, Ip – IIp – стадии радиационного разупорядочения циркона по значениям FWHM и рамановского сдвига, соответственно.

Таблица 5.1.1 – Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его конкордантности Con (%), значение накопленной авторадиационной D_{α} и эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$, параметры колебательной моды $v_3(SiO_4)$ для серии типичных точек зерен циркона из кимберлитов

Зерно, точка	U, ppm	Th, ppm	Возраст ¹ , млн. л.	Con, %	σ	D _α , 10 ¹⁸ , α-расп/г, (σ)	Рамановский сдвиг ² , см ⁻¹ , (о)	FWHM ³ , cm ⁻¹ , (σ)	D _α ^{эк} , 10 ¹⁸ , α- част/г, (σ)
Аллювий р. Кычкин									
A1-33	48	23	154	96	11	0.039(2)	1008.17(1)	2.26(8)	0.026(5)
					Друх	кба			
A1-37	7	4	416	86	11	0.015(1)	1008.28(1)	2.1(3)	0.02(2)
A1-43	20	8	361	99	8	0.038(2)	1007.93(1)	2.26(3)	0.026(2)
				Мало	-Кус	намская			
A1-45	6	2	211	101	33	0.0064(3)	1008.11(3)	2.053(3)	0.014(1)
		-			M	р			
AG-1-9	10	3	363	101	11	0.019(1)	1008.15(7)	2.0(1)	0.011(7)
AG-1-11	9	3	380	95	12	0.018(1)	1008.30(1)	1.88(1)	0.005(1)
]	Рижа	нка			
AG-3-4	15	4	237	105	13	0.018(1)	1008.20(9)	1.94(3)	0.008(2)
AG-3-5	14	6	216	99	13	0.016(1)	1008.21(6)	1.89(2)	0.005(1)
				Xa	йрыі	гастах			
NZ1-2	42	22	416	99	6	0.097(4)	1007.43(3)	2.8(2)	0.06(1)
NZ1-5	7	4	428	101	11	0.016(1)	1008.08(1)	1.93(4)	0.007(2)

Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U*, млн.лет; ² –среднее по трем измерениям.

КЛ спектры. Зерна циркона из кимберлитов интенсивно люминесцируют: на рисунке 5.1.5 представлены типичные КЛ спектры проб, полученные с локальностью порядка 1 мкм; они носят сложный суперпозиционный характер; их разложение на элементарные составляющие лоренцевой формы, связанных с различными ЦЛ, неоднозначно. Выделяется большое число составляющих широких полос A_i - B_i - C_i в ближней УФ, сине-зеленой и желтой областях с $E_{\text{макс}} = 4.3$ -5.0, 2.6-3.5 и 2.1-2.3 эВ, соответственно. В спектрах КЛ всех зерен циркона из кимберлитов присутствуют 2-3 широких полосы в желтой области, а также 3-5 полос в сине-зеленой и 3 полосы в ближней УФ области (рисунок 5.1.5); значение площадей полос A_i , B_i и C_i в зернах представлены в таблице 5.1.2.



Рисунок 5.1.5 – Типичные спектры КЛ зерен циркона из кимберлитовых трубок Мир (а, зерно 33), Дружба (в, зерно 43), Мало-Куонамская (д, зерно 45), Мир (ж, зерно 9), Рижанка (и, зерно 4), Хайрыгастах (л, зерно 5) и их разложение на составляющие компоненты Ai-Bi-Ci; BSE-изображения фрагментов зерен с указанием точки регистрации КЛ спектров (б, г, е, з, к, м)

Для дискриминации зерен циркона по люминесцентным свойствам и их сопоставления с таковыми у ОС циркона использована тройная A_i - B_i - C_i диаграмма (рисунок 5.1.6); на ней точки, соответствующие зернам циркона из кимберлитов, образуют выделенную штрих-пунктиром протяженную зону II в центре треугольника. Зона частично перекрывается с зоной I для ОС циркона. Перекрывание зон на диаграмме, соответствующих ОС и исследуемым образцам, свидетельствует о схожести набора их ЦЛ и может служить косвенным эмпирическим критерием выбора близкого по структуре и свойствам ОС для датирования. Исследованные зерна цирконов из кимберлитов по люминесцентным характеристикам близки к ОС циркона Теmora-2 и Mud Tank.

Tarabas	2	Площади	ь полос КЈ	I, отн.ед.	Площадь полос КЛ, %			
Груока	Зерно, точка	A_i	B_i	C_i	A_i	B_i	C_i	
	A1-33_01	11436	10343	21093	27	24	49	
Аллювии р. кычкин	A1-33_02	9999	7830	19753	27	21	53	
	A1-37_01	16910	20381	20923	29	35	36	
Пинист	A1-37_02	15379	22842	21600	26	38	36	
дружоа	A1-43_01	9709	16025	19018	22	36	42	
	A1-43_02	19172	26350	17847	30	42	28	
Maga Kasara	A1-45_01	26858	26052	16891	38	37	24	
Мало-Куонамская	A1-45_02	28534	25345	26660	35	31	33	
	Ag1-9_01	17882	21268	33790	25	29	46	
Maria	Ag1-9_02	29942	32456	34379	31	34	36	
мир	Ag1-11_01	18706	20458	34354	25	28	47	
	Ag1-11_02	18183	19328	33656	26	27	47	
Deserve	Ag3-4_03	7268	5192	32798	16	11	72	
Рижанка	Ag3-5_01	13711	7214	21490	32	17	51	
	NZ1-2_01	8196	5456	28883	19	13	68	
V	NZ1-2_02	2979	4217	16315	13	18	69	
лаирыгастах	NZ1-5_01	15311	15302	30853	25	25	50	
	NZ1-5_02	14122	15341	32814	23	25	53	

Таблица 5.1.2 – Площади полос A_i-B_i-C_i (отн.ед.) на спектрах КЛ в различных аналитических точках зерен циркона из кимберлитов



Рисунок 5.1.6 – Соотношение площадей полос А_i-B_i-C_i в спектрах КЛ ОС циркона и зерен циркона из кимберлитов

На рисунке 5.1.7 представлено соотношение ширины колебательной моды v₃(SiO₄) (рамановского сдвига) и отношения площадей полос КЛ С/В. Видно, что эти количественные характеристики спектров КРС и КЛ явно коррелируют между собой. Отмечено, что зерна циркона из кимберлитов характеризуются достаточно близкими значениями параметров КРС, но при этом они более значимо различаются по параметрам спектров КЛ.



Рисунок 5.1.7 – Соотношение ширины FWHM (а), значения рамановского сдвига (б) колебательной моды v₃(SiO₄) и площадей полос C/B на спектрах КЛ зерен циркона из кимберлитов и ОС циркона

Таким образом, полученные для цирконов из кимберлитов Якутской алмазоносной провинции оптико-спектроскопические характеристики позволяют аттестовать пробы и обосновать выбор ОС циркона с близкими характеристиками, что может быть использовано при их ЛА-ИСП-МС-анализе: по степени радиационной деструкции и по люминесцентным свойствам наиболее близки к цирконам из кимберлитов Якутской алмазоносной провинции ОС циркона 91500, Temora-2 и Mud Tank.

Микроэлементный состав. Определен микроэлементный состав 42 зерен циркона из разных кимберлитовых трубок (таблица 1А, 42 определения, диаметр кратера 50 мкм; ОС – стандартные синтетические стекла NIST 610 и 612*). Согласно классификации, предложенной в работе [162], все зерна квалифицируются как кимберлитовые, т.к. содержат Ta > 0.5 ppm и Lu < 2.5 ppm. Во всех зернах концентрации U и Th практически менее 23 ppm, за исключением двух зерен с содержанием U 43-48 ppm, т.е. содержание U и Th намного ниже такового, принятую мантийных границу для дискриминации цирконов кимберлитов [164]. за Соотношения Th/U для всех зерен циркона (рисунок 5.1.10), кроме двух, лежат в интервале от 0.24 до 0.63, за исключением одного зерна из трубки Рижанки с Th/U=1.13, обогащенного Y (112 ppm), и одного зерна из трубки Интернациональная с Th/U=0.8. Содержание Y имеет положительную корреляцию с Th, U, Ce, Nb и тяжелыми РЗЭ. Все изученные зерна имеют распределение РЗЭ (рисунок 5.1.8,

таблица 1А), типичное для мантийных цирконов; низкие концентрации тяжелых РЗЭ (U и Th), положительную Се-аномалию, слабую или отсутствие Eu-аномалии.

* Стандартные стекла NIST 610 и 612 характеризуются низким поглощением (высоким пропусканием), т.е. оптическими свойствами, во многом подобными таковым для минералов, в том числе и для циркона, вследствие чего они могут быть использованы для абляции последних [170].



Рисунок 5.1.8 – Типичные распределения РЗЭ, нормированные на хондритовый резервуар, в зернах циркона из кимберлитовых трубок Якутии: а – Мир; б – Хайрыгастах; в – Рижанка.

U-Pb-изотопия. Определен U-Pb изотопный состав 65 зерен циркона (таблица 2A, 65 определений, диаметр кратера 50 мкм; первичный OC - GJ–1, вторичный OC - 91500). Установлено, что при использовании OC GJ-1 (таблица 4.1.1, глава 4) реализуются наилучшие показатели повторяемости результатов определения возраста по изотопным отношениям ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ и ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ по сравнению другими OC; вследствие чего в качестве первичного был выбран OC GJ-1. Правильность полученных данных проверялась с использованием вторичного стандарта 91500, который характеризуется наибольшей близостью по степени авторадиационного

разупорядочения структуры к цирконам из кимберлитов Якутской алмазоносной провинции.



Рисунок 5.1.9 – Диаграммы ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U vs*.²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* с конкордией для зерен циркона из кимберлитовых трубок Мир (а), Дружба (б, в) и Рижанка (г)



Рисунок 5.1.10 – Вариации отношения содержаний Th/U в зависимости от возраста зерен циркона из кимберлитов

Мирнинское поле. Трубка Мир. Изучено 15 зерен крупного класса +2 мм; цветовая гамма циркона - от светло-коричневых к светло-желтым и почти бесцветным. ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U*-возраст варьирует в пределах от 345 до 388 млн. лет; конкордантный возраст составляет 363.5 ± 4.0 млн. лет (рисунок 5.1.9, таблица 2A), что удовлетворительно согласуется с опубликованными данными по девонскому возрасту кимберлитов данного поля [158, 171].

Трубка Интернациональная. Изучено одно зерно циркона (таблица 2A); его конкордантный возраст - 365 ± 17 млн. лет (повышенное значение ошибки определения обусловлено очень низкими содержаниями ²⁰⁶*Pb* и U в зерне – $1.4 \div 1.6$ и ~6.1, соответственно, а также малой статистикой зерен).

Трубка Амакинская. Конкордантный возраст циркона - 359 ± 15 млн. лет, что удовлетворительно согласуется с полученным ранее возрастом этой трубки по рутилу и сфену [171].

Чомурдахское поле. Трубка Хайрыгастах. Изучено 10 зерен циркона класса +2 мм светло-коричневых и желтоватых оттенков. ²⁰⁶*Pb*/²³⁸ *U* возраст варьирует от 397 до 432 млн. лет (таблица 2А); конкордантный возраст - 418.8±4.7 млн. лет, что согласуется с существованием силурийского этапа кимберлитового магматизма на Сибирской платформе.

Трубка Дружба. Проанализировано 9 зерен; для одного из них ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ возраст составляет 561 млн. лет; для пяти зерен он варьирует в пределах 415-438 млн. лет (конкордантный возраст - 426 ± 9.1 млн. лет, рисунок 5.1.9, таблица 2A), что соответствует силурийскому этапу кимберлитового магматизма, фиксируемого и для зерен циркона трубки Хайрыгастах; для трех остальных зерен ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ возраст колеблется от 359 до 364 млн. лет; конкордантное значение составляет 361 ± 9.0 млн. лет, что соответствует девонскому этапу кимберлитового магматизма этого поля.

Куранахское поле. Трубка Рижанка. Изучено 10 зерен циркона размером +2 мм. ²⁰⁶*Pb*/²³⁸ *U* возраст варьирует в пределах от 216 до 251 млн. лет; конкордантное значение 231.8±3.1 млн. лет (рисунок 4.1.9, таблица 4.1.4), что соответствует триасовому этапу кимберлитового магматизма этого поля.

Трубка Малокуонамская. Цирконы имеют изотопные характеристики, близкие к таковым для цирконов из трубки Рижанка.

Аллювий р. Кычкин. Среди зерен циркона из аллювия р. Кычкин выделяется две возрастные популяции (таблица 2А): 6 зерен имеют протерозойский возраст 1.9-2.0 млрд лет, что соответствует главному тектонотермическому явлению, которое сформировало Сибирский кратон [157], а остальные 6 зерен имеют юрский возраст 148–156 млн. лет.

Все U-Pb-датировки зерен циркона, выполненные в настоящей работе, в пределах неопределенности соответствуют как общегеологическим представлениям о возрасте кимберлитовых полей Якутии, так и U-Pb-датировкам аналогичных зерен циркона из трубок Якутии, приведенным в работах [158, 161, 164, 171, 172].

Отмечено, что цирконы силурийского возраста имеют более высокие отношения Th/U (0.38–0.63) по сравнению с цирконами девонского и триасового возраста (0.24–0.48). Цирконы силурийского возраста имеют самые высокие отношения Th/U и самые низкие отношения Ce/Nb; цирконы триасового - переменные значения Ce/Nb при почти постоянных значениях Th/U; цирконы девонского возраста занимают промежуточное положение

Следуя [66, 78], по содержанию радиоактивных элементов U, Th и полученным U-Pb-датировкам зерен циркона из кимберлитов нами выполнен расчет накопленной ими авторадиационной дозы D_{α} (таблица 5.1.1); полученные данные свидетельствуют о том, что эти цирконы соответствуют кристаллическим разностям ($0.006 \cdot 10^{18} < D_{\alpha} < 0.097 \cdot 10^{18} \alpha$ -расп/г). Отмечено, что для всех зерен циркона из кимберлитов значения эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$ и накопленной авторадиационной дозы D_{α} близки (рисунок 5.1.11), что, по-видимому, связано с отсутствием или незначительными посткристаллизационными термическими преобразованиями структуры этих зерен.



Рисунок 5.1.11 – Соотношение эквивалентной D_α^{эк} и накопленной авторадиационной дозы D_α для зерен циркона из кимберлитов

На рисунок 5.1.12 представлено соотношение дозы D_{α} и степени конкордантности возраста Con; видно, что незначительные вариации дозы не коррелируют со степенью искажения возрастных данных - ростом степени дискордантности.



Рисунок 5.1.12 – Соотношение дозы D_α и степени конкордантности Соп датировок для зерен циркона из кимберлитов. Выс. – высокая; Ср. – средняя; Низ. – низкая.

Таким образом, установлено, что датировки цирконов различных кимберлитовых полей и трубок значимо различаются, причем полученные значения согласуются с известными по литературе датировками по различным минераламгеохронометрам спутникам алмазов, полученным в мировых лабораториях [158, 161, 164, 171, 172]. Датировки фиксируют многоэтапность кимберлитового магматизма Якутии. Изученные моногенные и монохронные пробы циркона из кимберлитов могут быть использованы при ЛА-ИСП-МС-анализе как внутрилабораторные ОС при изучении высококристаллических проб.

Lu-Hf-изотопия. Определен изотопный состав Lu-Hf 21 зерна циркона (таблица 3A, 25 определений, диаметр кратера 50 мкм; первичный OC - GJ–1, вторичные OC - 91500, Mud Tank). Установлено, что при использовании OC GJ-1 (таблица 4.1.2, глава 4) реализуются наилучшие показатели повторяемости результатов определения изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf по сравнению другими OC, вследствие чего в качестве первичного был выбран OC GJ-1. Правильность полученных данных проверялась с использованием вторичных стандартов 91500 и Mud Tank, которые характеризуются наибольшей близостью по степени авторадиационного разупорядочения структуры к цирконам из кимберлитов Якутской алмазоносной провинции.



Рисунок 5.1.13 – Соотношение U-Pb-возраста и состава Lu-Hf-изотопной системы зерен циркона из кимберлитовых трубок: 1 – Хайрыгастах, 2 – Дружба (силур), 3 – Дружба (девон), 4 – Мир, 5 – Амакинская, 6 – Мало-Куонамская, 7 – Рижанка, 8 – аллювия р. Кычкин, 9 – данные [164]; 10 – среднее по трубке Мир

Мирнинское поле. Трубка Мир. Диапазон модельных возрастов $T_{\rm DM}$ составляет от 598 до 685 млн. лет; значение є ${\rm Hf}_{(t)}$, рассчитанное по U-Pb-датировкам, лежит в диапазоне 5.6-9.6 (рисунок 5.1.13, таблица 3А). Заметим, что положительные значения є ${\rm Hf}_{(t)}$ указывают на то, что образец обогащен радиогенным ¹⁷⁶Hf по сравнению с хондритовым резервуаром и, по-видимому, произошел из источника, который имел более высокое отношение Lu/Hf, чем хондриты.

Мирнинское поле. Трубка Мир. Диапазон модельных возрастов $T_{\rm DM}$ составляет от 598 до 685 млн. лет; значение є ${\rm Hf}_{(t)}$, рассчитанное по U-Pb-датировкам, лежит в диапазоне 5.6-9.6 (рисунок 5.1.13, таблица 3А). Заметим, что положительные значения є ${\rm Hf}_{(t)}$ указывают на то, что образец обогащен радиогенным ¹⁷⁶Hf по сравнению с хондритовым резервуаром и, по-видимому, произошел из источника, который имел более высокое отношение Lu/Hf, чем хондриты.

Трубка Интернациональная. Циркон имеет нерадиогенный изотопный состав Hf с отрицательным значение ε Hft (-16.5) и модельным возрастом $T_{\rm DM} = 1554-1611$ млн. лет. Отрицательные значения ε Hf_(t) вызваны недостатком ¹⁷⁶Hf и подразумевают происхождение минерала из источника с более низким отношением Lu/Hf, чем в хондритовом резервуаре

Трубка Амакинская. Изотопный состав Hf (ϵ Hf_(t) = 9.0-9.2) (рисунок 5.1.13, таблица 3А) подобен таковому в цирконе из трубки Мир; модельный возраст T_{DM} составляет 610-620 млн. лет.

Чомурдахское поле). Трубка Хайрыгастах. Нf-модельный возраст T_{DM} этих цирконов - 788-869 млн. лет, величина є $Hf_{(t)} = 3.8-5.9$ (рисунок 5.1.13, таблица 3А).

Трубка Дружба. Нf-модельный T_{DM} возраст составляет 828-911 млн. лет, значение є $Hf_{(t)} = 1.6-5.0$ (рисунок 5.1.13, таблица 3А).

Куранахское поле. Трубка Рижанка. Нf-модельный T_{DM} возраст составляет 429-499 млн. лет, величина є $Hf_{(t)} = 9.3-11.2$ (рисунок 5.1.13, таблица 3А).

Трубка Малокуонамская. Цирконы имеют изотопные характеристики, близкие к таковым для цирконов из трубки Рижанка (рисунок 5.1.13, таблица 3А).

Аллювий р. Кычкин. Нf-модельный T_{DM} возраст составляет 527 млн. лет, величина $\epsilon Hf_{(t)} = 6.9$ (рисунок 5.1.13, таблица 3А).

Характеристики Lu-Hf изотопной системы цирконов кимберлитов, определенные в настоящей работе, в пределах неопределенности согласуются с данными по подобным зернам мантийных цирконов из кимберлитов Якутии, представленными в работах [40, 164]. Полученная точность результатов анализа позволяет получить необходимое разрешение по времени для анализа древних геологических событий. Значение параметра єНf_(t) и модельный Hf-возраст T_{DM} цирконов из различных полей и трубок Якутии значимо варьируют; они фиксируют вариации Lu-Hf изотопного состава мантии. Состав U-Pb и Lu-Hf изотопных систем в мантийных цирконах указывает на периодическое поступление астеносферного расплава в литосферную мантию. Исключение представляет циркон из трубки Интернациональная, имеющий нерадиогенный состав изотопов Hf. Этот циркон мог кристаллизоваться из древнего обогащенного материала, либо его U-Pb-система была полностью переустановлена перед внедрением кимберлитов. В Чомурдахском поле зафиксировано два этапа активности кимберлитов, но из одного источника, сформированного в силурийское время и реактивированного в девоне без добавки нового астеносферного материала.

5.2. Цирконы алмазоносных россыпей Якутии

В разделе представлены результаты апробации методик на представительной выборке зерен цирконов из алмазных россыпей р. Молодо и Эбелях Якутии: выполнена оптико-спектроскопическая аттестация проб «обломочных» цирконов для обоснования выбора ОС циркона; представлены данные локального ЛА-ИСП-МС-определения их микроэлементного и U-Pb-, Lu-Hf-изотопного состава, U-Pb-датировки.

Образцы и пробоподготовка. Исследованы зерна цирконов из россыпей р. Молодо и Эбелях. В работе [173] представлено геологическое описание объектов исследования. На Арктических территориях Якутии (Севера Сибирской платформы) известно много россыпей с высокими содержаниями алмазов. На многих из них ведется промышленная добыча, но коренные источники алмазов неизвестны, поэтому актуальной предствляется проблема коренной алмазоносности Якутской Арктики. Цирконы - спутники алмазов в россыпях - интересный объект для изотопного и минералого-геохимического исследования; датирование цирконов, ассоциированных с аллювиальными алмазами, может позволить определить возраст первичного источника алмазов россыпей. Методом ЛА-ИСП-МС для цирконов из алмазных россыпей р. Молодо и Эбелях Якутии в работе [164] установлен $^{206}Pb/^{238}U$ -возраст в 156.2±2.6 и 223.9±4.3 млн. лет, а параметр ϵ Hf_(t) составляет для них +6.1 и +8.5. соответственно.

Фракция цирконов из алмазоносных россыпей может содержать зерна обломочных цирконов различного генезиса, в том числе и мантийного из кимберлитов; последнее требует независимого анализа и дискриминации зерен. Обломочные зерна мантийных цирконов могут быть существенно изменены в процессе эволюции минерала в россыпях, т.к. для этих высококристаллических, стерильных цирконов с низким содержанием примесей радиоактивных элементов характерна сложная многоэтапная эволюция, включающая этап химической и механической абразии в россыпях.

В работе исследованы и продатированы зерна цирконов из россыпей р. Молодо и Эбелях размером крупнее 1 мм, так называемой кимберлитовой морфологии неправильной формы, зачастую с закругленными (оплавленными) гранями, характерной для мантийных цирконов из кимберлитов (рисунок 5.2.1). В каждом зерне циркона из алмазоносных россыпей нами проведено определение U/Pbвозраста; в части зерен изучен Lu/Hf-изотопный и микроэлементный состав, а также спектры КРС и КЛ. По данным CL- и BSE-изображений зерна циркона гомогенны (рисунок 5.2.2). Экспериментально исследованы отдельные кристаллы, вмонтированные в блоки («шашки») с использованием эпоксидной смолы.



Рисунок 5.2.1 – Типичные зерна циркона россыпи р. Эбелях



Рисунок 5.2.2 – BSE- и КЛ- изображения зерен циркона (верхний и нижний ряд, соответственно) из р. Молодо (а) и Эбелях (б)

Оптико-спектроскопическая аттестация проб для обоснования выбора OC циркона. Спектры KPC. На рисунок 5.2.3 представлены фрагменты типичных спектров KPC циркона из россыпей в области асимметричных валентных колебаний $v_3(SiO_4)$ В_{1g}; значения рамановского сдвига и ширины FWHM этой моды варьирует в пробах от 1007.7 до 1008.2 и от 1.92 до 2.5 см⁻¹, соответственно; параметры незначимо меняются от образца к образцу.



Рисунок 5.2.3 – Фрагменты типичных спектров КРС зерен циркона из алмазоносных россыпей р. Молодо и Эбелях

На диаграмме, демонстрирующей соотношение рамановского сдвига моды $v_3(SiO_4)$ и ширины (рисунок 5.2.4), точки, соответствующие цирконам из россыпей, расположены компактно на начальной стадии тренда. В таблица 5.2.1 представлены данные по значениям ширины линии $v_3(SiO_4)$, рамановского сдвига и эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$ (оценки дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$, полученной зерном минерала, выполнены по значениям ширины линии $v_3(SiO_4)$, сделан вывод о том, что все изученные зерна могут быть отнесены к высококристаллическим или слабо-поврежденным разностям I-II стадий разупорядочения минерала с параметром $0.008 < D_{\alpha}^{3\kappa} < 0.04 \cdot 10^{18}$ α -част/г (1.92 < FWHM $v_3(SiO_4) < 2.5$ см⁻¹). Исследованные зерна цирконов из россыпей по степени авторадиационного разупорядочения структуры имеют параметры, близкие к таковым у ОС циркона 91500 и Mud Tank.



Рисунок 5.2.4 – Соотношение ширины FWHM и рамановского сдвига колебательной моды v₃(SiO₄) в зернах циркона из алмазоносных россыпей р. Молодо и Эбелях. I – III, Ip – IIp – стадии радиационного разупорядочения циркона по значению FWHM и рамановского сдвига, соответственно
Таблица 5.2.1 – Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его конкордантности Con (%), значение накопленной авторадиационной D_{α} и эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$, параметры колебательной моды $v_3(SiO_4)$ для серии типичных точек зерен циркона из циркона из алмазоносных россыпей рек Молодо и Эбелях

Зерно, точка	U, ppm	Th, ppm	Возраст ¹ , млн. л.	Con, %	σ	D _α , 10 ¹⁸ , α- pacπ/r, (σ)	Рамановский сдвиг ² , см ^{-1,} (σ)	FWHM ³ , см ⁻¹ , (о)	D _α ^{эк} , 10 ¹⁸ , α-част/г, (σ)	
Россыпь р. Молодо										
1	3	1	138	61	26	0.0021(2)	1008.15(1)	1.939(3)	0.0079(1)	
4	10	10	176	69	10	0.0106(5)	1008.11(7)	1.96(4)	0.009(3)	
6	84	63	157	100	7	0.073(3)	1007.68(1)	2.5(2)	0.04(1)	
17	26	10	177	101	11	0.024(1)	1007.92(3)	2.3(3)	0.03(2)	
24	45	24	166	101	9	0.040(2)	1007.88(7)	2.4(2)	0.03(1)	
				Р	оссы	пь р. Эбелях				
2	55	25	202	100	17	0.058(4)	1007.98(2)	2.201(3)	0.0228(2)	
9	15	20	177	91	20	0.0167(9)	1008.04(1)	2.04(4)	0.014(2)	
19	14	4	241	100	9	0.017(1)	1008.14(9)	2.3(1)	0.028(7)	
28	18	7	248	100	16	0.024(2)	1008.05(5)	2.1(1)	0.017(8)	
4	14	5	235	77	12	0.018(2)	1008.14(1)	2.134(3)	0.0190(2)	
11	15	6	228	98	19	0.018(2)	1008.12(2)	2.041(1)	0.0137(1)	
12	8	6	193	102	40	0.0090(8)	1007.98(1)	1.92(3)	0.007(2)	

Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ${}^{206}Pb/{}^{238}U$, млн. лет; ² –среднее по трем измерениям.

КЛ спектры. Зерна циркона из россыпей интенсивно люминесцируют: на рисунок 5.2.5 представлены типичные КЛ спектры проб, полученные с локальностью порядка 1 мкм; они носят сложный суперпозиционный характер. В спектрах КЛ всех зерен циркона из россыпей фиксируется 2-3 широких полосы в желтой области, а также 2-5 полос в сине-зеленой и 2-4 полосы в ближней УФ области. Значение площадей полос A_i , B_i и C_i в зернах циркона из россыпей представлены в таблица 5.2.2.



Рисунок 5.2.5 – Типичные спектры КЛ зерен циркона из россыпей р. Молодо (а – зерно 1, в – зерно 4) и Эбелях (д – зерно 12, ж – зерно 19) и их разложение на составляющие компоненты Ai-Bi-Ci; BSE-изображения зерен с указанием точки регистрации КЛ спектра (б, г, е, з)

Для дискриминации зерен циркона из россыпей и их сопоставления с таковыми у ОС циркона по люминесцентным свойствам использована тройная A_i-B_i-C_i диаграмма (рисунок 5.2.6); на ней точки, соответствующие разным зернам, образуют выделенную штрих-пунктиром протяженную зону III в центре треугольника. Зона частично перекрывается с зоной I для ОС циркона. Перекрывание зон на диаграмме, соответствующих ОС и исследуемым образцам, свидетельствует о схожести набора их люминесцентных центров и может служить косвенным эмпирическим критерием выбора близкого по структуре и свойствам стандарта датирования. ДЛЯ Исследованные зерна цирконов из россыпей по люминесцентным характеристикам близки к ОС циркона Temora-2 и Mud Tank, часть цирконов из россыпи р. Молодо близки по люминесцентным характеристикам к ОС GJ-1.

Зерно,	Площади	ь полос КЈ	Площа	дь полос	: КЛ, %					
точка	A_i	B_i	C_i	A_i	B_i	C_i				
Россыпь р. Молодо										
1_01	14113	10447	22187	30	22	47				
1_02	16168	10922	21655	33	22	44				
4_01	6957	57728	15802	9	72	20				
4_02	7312	26959	12454	16	58	27				
4_03	14074	21689	12285	29	45	26				
6	2672	4773	12470	13	24	63				
17	6246	5389	20123	20	17	63				
24_01	1238	837	3302	23	16	61				
24_02	4431	2722	12149	23	14	63				
24_03	6070	2975	17606	23	11	66				
		Россыпь	р. Эбелях							
2	10493	4722	18499	31	14	55				
2_01	13584	8530	20625	32	20	48				
19_01	25335	19185	24969	36	28	36				
19-1_01	13486	12190	23300	28	25	48				
19-1_02	14878	15327	19406	30	31	39				
19-1_03	10312	12819	18608	25	31	45				
28	8071	6037	18469	25	19	57				
4_01	16297	8544	27460	31	16	53				
11_01	21547	13126	26968	35	21	44				
12_01	29114	58915	17696	28	56	17				
12_02	32831	60011	16555	30	55	15				

Таблица 5.2.2 – Площади полос *A_i-B_i-C_i* (отн.ед.) на спектрах КЛ в различных аналитических точках зерен циркона из алмазоносных россыпей р. Молодо и Эбелях



Рисунок 5.2.6 – Соотношение площадей полос *A_i-B_i-C_i* в спектрах КЛ ОС циркона и зерен циркона из алмазоносных россыпей р. Молодо и Эбелях

На рисунке 5.2.7 представлено соотношение ширины колебательной моды v₃(SiO₄) (рамановского сдвига) и отношения площадей полос КЛ С/В. Видно, что эти

характеристики спектров КРС и КЛ явно коррелируют между собой. Отмечено, что зерна циркона из россыпей характеризуются достаточно близкими значениями параметров спектров КРС, но при этом они более значимо различаются по параметрам спектров КЛ.



Рисунок 5.2.7 – Соотношение ширины FWHM (а), значения рамановского сдвига (б) колебательной моды v₃(SiO₄) и площадей полос C/B на спектрах КЛ зерен циркона из россыпей р. Молодо, Эбелях и ОС циркона

Таким образом, оптико-спектроскопические характеристики, полученные для цирконов из россыпей кимберлитовой морфологии, позволяют аттестовать эти пробы и обосновать выбор ОС циркона с близкими характеристиками, которые могут быть использованы при химическом и изотопном ЛА-ИСП-МС-анализе. По степени радиационной деструкции и по люминесцентным свойствам наиболее близки к цирконам из россыпей ОС циркона Temora-2 и Mud Tank, 91500 и GJ-1.

Микроэлементный состав. Россыпь р. Молодо. Определен микроэлементный состав 10 зерен циркона (10 определений, диаметр кратера 50 мкм; ОС - синтетические стекла NIST 610 и 612). Геохимические особенности цирконов (рисунок 5.2.9, таблица 4A) - низкие концентрации U, Th и тяжелых РЗЭ, положительная Се-аномалия, слабая (или отсутствие) Еu-аномалии согласуются с мантийной природой изученных проб циркона; содержание тяжелых РЗЭ находится в пределах 0.3÷32.3, легких РЗЭ – 0.01÷2.6, U – 5.5÷26.7, Th – 1.3÷11.9 ppm.

Россыпь р. Эбелях. Определен микроэлементный состав 39 зерен циркона (39 определений, диаметр кратера 50 мкм; ОС - синтетические стекла NIST 610 и 612). Большая часть цирконов имеет кимберлитовые (мантийные) геохимические характеристики. Геохимические особенности цирконов (рисунок 5.2.9, таблица 5А) низкие концентрации U, Th и тяжелых РЗЭ, положительная Се-аномалия, слабая (или

отсутствие) Eu-аномалии также согласуются с мантийной природой изученных проб циркона. Содержание тяжелых РЗЭ находится в пределах 0.2÷136, легких РЗЭ – 0.01÷17.5, U – 5.3÷166, Th – 0.5÷320 ppm.

U-Pb-изотопия. Россыпь р. Молодо. Определен U-Pb изотопный состав 58 зерен циркона (58 анализов, диаметр кратера 50 мкм; первичный ОС - GJ–1, вторичный ОС – 91500 (таблица 4.1.1, глава 4)). По данным U-Pb датирования (рисунок 5.2.8, таблица 6А) 90 % зерен имеют юрский возраст 140-198 млн. лет (при максимуме распределения 165 млн. лет); 10 % - триасовый 208-239 млн. лет; одно зерно - силурийский 444±13 млн. лет; одно зерно - пермский 257±7 млн. лет и одно зерно - верхне-меловой 64±2 млн. лет.



Рисунок 5.2.8 – Гистограммы распределения значений U/Pb-возраста зерен циркона из россыпей р. Молодо (а) и Эбелях (б). N – количество определений.



Рисунок 5.2.9 – Типичные распределения РЗЭ нормированные на хондритовый резервуар в цирконах из россыпей р. Молодо (а) и Эбелях (б): 1-2 - юрского и триасового возраста

Россыпь р. Эбелях. Определен U-Pb-изотопный состав 90 зерен циркона (97 определений, диаметр кратера 50 мкм; первичный ОС - GJ-1, вторичный ОС – 91500). По данным U-Pb-датирования (рисунок 5.2.8, таблица 6А) 62 % из 90 зерен цирконов имеют триасовый возраст 202-248 млн. лет (при максимуме распределения 228 млн.

лет); 30 % - юрский возраст 146-193 млн.лет; 5 зерен - пермский 251-264 млн.лет; одно зерно - девонский 381 млн. лет; 5 зерен – протерозойский возраст 1.9-1.7 млрд. лет (дискордантные данные составляют 36 %*).

* Появление дискордантных возрастных данных обусловлено высокой погрешностью (низкой точностью) измерения изотопного отношения ${}^{207}Pb/{}^{235}U$, вследствие низкого содержания радиогенных изотопов ${}^{207}Pb$ (и ${}^{206}Pb$), обусловленного низким содержанием U: для ${}^{207}Pb$ - на пределе чувствительности ЛА-ИСП-МС-метода (для ${}^{206}Pb$ - менее 1.5 ppm).

Наблюдаются систематические различия в геохимии цирконов юрского и триасового возраста россыпи р. Эбелях: повышенные содержания Ti и высокие значения Th/U-отношения в цирконах юрского возраста по сравнению с цирконами триасового (рисунок 5.2.10).



Рисунок 5.2.10 – Содержание Ті (ppm) и отношение Th/U в цирконах из россыпей р. Молодо (1, 2) и Эбелях (3, 4): 1, 3 – юрского; 2-4 - триасового возраста

Следуя [66, 78], по содержанию U, Th и полученным U-Pb-датировкам зерен циркона из россыпей р. Молодо и Эбелях нами выполнен расчет накопленной авторадиационной дозы D_{α} (таблица 5.2.1, рисунок 5.2.11). Полученные данные свидетельствуют о том, что эти цирконы относятся к высококристаллическим разностям ($0.002 \cdot 10^{18} < D_{\alpha} < 0.058 \cdot 10^{18} \alpha$ -расп/г). Отмечено, что во всех зернах циркона из россыпей значения эквивалентной $D_{\alpha}^{3\kappa}$ и накопленной авторадиационной дозы D_{α} близки, что, по-видимому, связано с отсутствием или незначительными посткристаллизационными термическими преобразованиями структуры этого типа цирконов. Корреляции степени дискордантности с авторадиационной дозой не фиксируется.



Рисунок 5.2.11 – Соотношение эквивалентной D_α^{эк} и накопленной авторадиационной дозы D_α для зерен циркона из алмазоносных россыпей р. Молодо и Эбелях

На рисунке 5.2.12 представлена диаграмма, демонстрирующая соотношение дозы D_{α} и степени конкордантности Con; видно, что незначительные вариации дозы не коррелиркуют со степенью искажения возрастных данных - ростом степени дискордантности.



Рисунок 5.2.12 – Соотношение дозы D_α и степени конкордантности Соп датировок для зерен циркона из алмазоносных россыпей р. Молодо и Эбелях. Выс. – высокая; ср. – средняя; низ. – низкая.

В целом, установлено, что датировки цирконов из россыпей р. Молодо и Эбелях различаются, причем полученные значения согласуются результатами, представленными в работе [164]. Датировки фиксируют многоэтапность кимберлитового магматизма Якутии. Изученные моногенные и монохронные пробы циркона из россыпей могут быть использованы при ЛА-ИСП-МС-анализе как внутрилабораторные ОС при изучении высококристаллических проб.

Lu-Hf-изотопия. Россыпь р. Молодо. Определен изотопный состав Lu-Hf 10 зерен циркона (10 определений, диаметр кратера 50 мкм; первичный OC - GJ–1, вторичные OC 91500, Mud Tank). По изотопным отношениям ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf, ¹⁷⁶Lw/¹⁷⁷Hf выполнены расчеты параметра ε Hf_(t)=4.3-6.3 (для зерен циркона юрского возраста) и 3.6 (для зерна циркона силурийского возраста), а также модельного возраста источника $T_{\rm DM} = 550-644$ млн. лет (для зерен циркона юрского возраста) и 903 (для зерна циркона силурийского возраста) (таблица 7А).

Россыпь р. Эбелях. Определен изотопный состав Lu-Hf 54 зерна циркона (54 определения, диаметр кратера 50 мкм; первичный ОС - GJ–1, вторичные ОС 91500, Mud Tank). По изотопным отношениям ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf, ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf, выполнены расчеты параметра ε Hf_(t) = 4.7-10.2 (триасовый возраст), 4.7-9.0 (юрский возраст), 5.7-10.1 (пермский возраст), 9.2 (девонский возраст) и -10.1 (протерозойский возраст); а также модельного возраста источника $T_{\rm DM}$ = 463-664 (триасовый возраст), 447-636 (юрский возраст), 490-655 (пермский возраст), 632 (девонский возраст) и 2449 млн. лет (протерозойский возраст) (таблица 7А).

Таким образом получено, что значение $\varepsilon Hf_{(t)}$ и модельный Hf-возраст T_{DM} цирконов из россыпей р. Молодо и Эбелях значимо варьируют; они фиксируют вариации Lu-Hf изотопного состава мантии. Характеристики Lu-Hf изотопной системы цирконов из россыпей, определенные в настоящей работе, в пределах неопределенности согласуются с данными по подобным зернам мантийных цирконов из россыпей, представленными в работах [40, 164].

Выводы

Подтверждена правильность разработанных ЛА-ИСП-МС методик и подходов анализу локальных оптико-спектроскопических характеристик циркона К на зерен представительной выборке гомогенных (монохронных) цирконов ИЗ кимберлитовых трубок (Мир, Интернациональная, Амакинская, Хайрыгастах, Дружба, Рижанка, Мало-Куонамская) и алмазоносных россыпей арктических территорий Якутии бассейна р. Молодо и Эбелях (севера Сибирской платформы), различающихся условиями посткристаллизационной эволюции, степенью

механической и химической абразии в аллювии, текстурой зерен, U-Pb-возрастом, содержанием Pb, Th и U, значениями модельного Hf-возраста, локальными оптикохарактеристиками. Полученные спектроскопическими аналитические данные согласуются удовлетворительно c геологическими представлениями об исследованных объектах И аналитическими данными, представленными В литературных источниках по этим объектам.В качестве ОС циркона при определении U-Pb, Lu-Hf-изотопного состава в моногенных (монохронных) зернах цирконов кимберлитов могут быть корректно использованы ОС GJ-1, 91500 и Mud Tank; для микроэлементного анализа - стандартные синтетические стекла NIST 610 и 612.

Глава 6. ЛА-ИСП-МС-анализ химического и U-Pb, Lu-Hf изотопного состава полигенных (полихронных) зерен циркона: апробация методик на примере проб из различных геологических объектов Урала и Русской платформы

В разделе представлены результаты апробации методик на представительной выборке полигенных (полихронных) зерен цирконов из различных геологических объектов Урала и Русской платформы: выполнена оптико-спектроскопическая аттестация проб для обоснования выбора ОС циркона для ЛА-ИСП-МС-анализа; представлены данные определения их микроэлементного и U-Pb-, Lu-Hf-изотопного состава, U-Pb-датировки проб.

Образцы и аналитическое оборудование. Изучены зерна циркона К1098 из лептинитов Талдыкского блока Мугоджар (Казахстан); циркона Чл-484 из высокомагнезиального диорита Челябинского массива (Южный Урал); циркона Np-47из мелкозернистого гранита заключительной фазы Неплюевского плутона (Южный Урал); циркона Мк-214 из высокобарических гранатитов Миндякского лерцолитового массива (Южный Урал); циркона из магматитов и метаморфитов Русской платформы (циркона 8043 из гранодиоритов Таловской интрузии (Воронцовский террейн, Восточная Сарматия); циркона LK-104 из неоархейских риолитов и гранитов Курского блока (Восточная Сарматия); циркона 3554 из метапелитовых гранулитов Курско-Бесединского домена Курского блока; циркона 1544 из атаманского комплекса гранитов Курского блока).

Все изученные зерна циркона по оптическим данным, CL- и BSEизображениям полигенны; часто трещиноватые, содержат минеральные и флюидные включения; характеризуются сложной внутренней текстурой (зональностью), часто фиксируются ядра (с ростовой зональностью) и внешние незональные каймы (оболочки).

Аналитическое оборудование, использованное для исследования спектров КРС и КЛ, описано в главе 2.

6.1. Циркон лептинитов Талдыкского блока Мугоджар (Казахстан)

Изучено около 19 зерен циркона К1098, которые представлены округлоэллипсоидными, призматическими, с плоскими гранями и без кристаллами, размером от n*10-n*100 мкм, с бесцветными прозрачными и бурыми непрозрачными ядрами (рисунок 6.1.1).



Рисунок 6.1.1 – Изображения в отраженном и проходящем свете зерен (1-12) циркона К1098 из лептинитов Талдыкского блока Мугоджар и карты распределения элементов Hf, Y, P, Fe, Ca в зернах 12 и 13, согласно [174]

Оптико-спектроскопическая аттестация проб для обоснования выбора ОС циркона. На рисунке 6.1.2 представлены фрагменты типичных спектров КРС циркона К1098 в области колебаний v₃(SiO₄) В_{1g}, полученные с локальностью порядка 1 мкм. По КРС оболочки/ядра зерен средним/высоким ланным характеризуются повреждением структуры вплоть до полной аморфизации; положение и величина FWHM моды v_3 (SiO₄) B_{1g} варьируют от 998 до 1006.5 и от 3 до 19 см⁻¹, соответственно (рисунок 6.1.3); значения D_{α} и $D_{\alpha}^{_{3\kappa}}$ составляют (0.42-4.34) и (0.11-1.47) $\cdot 10^{18} \alpha$ -част/г, соответственно (рисунок 6.1.4, таблица 6.1.1). Для зерен реализуется широкое разнообразие КЛ; соотношение полос в спектре значимо варьирует (рисунок 6.1.5) – точки на A_i - B_i - C_i диаграмме (рисунок 6.1.6, таблица 6.1.2) образуют протяженную зону, перекрывающуюся с таковой для изученных ОС циркона. На рисунке 6.1.7 представлено соотношение ширины колебательной моды v₃(SiO₄) (рамановского сдвига) и отношения площадей полос КЛ С/В в ОС циркона и цирконах К1098. Видно, что эти количественные характеристики спектров КРС и КЛ коррелируют между собой.

Исследованные зерна циркона по спектроскопическим характеристикам достаточно разнообразны; частично, они могут быть соотнесены с таковыми для ОС циркона GJ-1, 91500, Plesovice и Temora-2.



Рисунок 6.1.2 – Фрагменты типичных спектров КРС зерен циркона К1098



Рисунок 6.1.3 – Соотношение ширины FWHM и рамановского сдвига колебательной моды v₃(SiO₄) в зернах циркона К1098. I – III, Ip – IIp – стадии радиационного разупорядочения циркона по значениям FWHM и рамановского сдвига, соответственно.



Рисунок 6.1.4 – Соотношение эквивалентной D_α^{эк} и накопленной авторадиационной дозы D_α для зерен циркона К1098

Таблица 6.1.1 — Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его конкордантности Con (%), значение накопленной авторадиационной D_{α} и эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$, параметры колебательной моды $v_3(SiO_4)$ для серии типичных точек зерен циркона K1098

Зерно, точка	U, ppm	Th, ppm	Возраст ¹ , млн. л.	Con, %	σ	D _α , 10 ¹⁸ , α-pacπ/г, (σ)	Рамановский сдвиг ² , см ⁻¹ , (о)	FWHM ² , см ⁻¹ , (о)	D _α ^{эк} , 10 ¹⁸ , α-част/г, (σ)
Оболочка									
5_3	156	71	497	99	14	0.42(4)	1006.5(1)	3.7(3)	0.11(2)
11_7	372	197	366	80	6	0.74(6)	1000.9(1)	6.7(1)	0.298(4)
13_11	346	123	365	95	13	0.7(1)	1004.8(3)	8(1)	0.39(8)
18_2	267	123	391	96	6	0.56(2)	1005.0(1)	4.6(1)	0.164(4)
23_5	633	227	361	96	3	1.20(4)	1000.3(1)	11.3(2)	0.64(2)
29_4	680	173	331	98	4	1.15(5)	1001.6(1)	9.3(1)	0.483(8)
30_1	694	320	391	89	4	1.46(6)	1000.7(7)	9(1)	0.43(7)
30_2	429	200	462	97	4	1.08(4)	1002.7(4)	9.5(4)	0.50(3)
					1	Ядро	1		
4_5	2017	493	386	90	5	4.0(3)	1001(3)	15(5)	1.0(5)
7_2	1718	554	398	103	8	3.6(5)	999.7(4)	12.8(7)	0.76(6)
21_3	1534	420	394	93	2	3.1(1)	998(1)	20(1)	1.5(3)
33_1	1487	364	332	82	3	2.5(6)	999.2(6)	14(1)	0.9(1)
33_3	2355	513	362	91	4	4(1)	1001(1)	16(3)	1.0(3)
33_5	1907	517	334	95	4	3.3(7)	998(2)	17.8(7)	1.24(7)
29_1	642	277	317	73	2	1.08(4)	1002.1(3)	12.4(8)	0.72(7)
29_2	929	1024	242	49	1	1.35(5)	1001.9(2)	12(2)	0.7(1)
29_3	1168	790	203	47	1	1.31(5)	1001.3(5)	16(2)	1.1(2)

Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U*, млн.лет; ² –среднее по трем

измерениям.



Рисунок 6.1.5 – Типичные спектры КЛ зерен 5-3 (а), 7-2 (в), 13-11 (д), 18-2 (ж), 21-3 (и), 29-3 (л) циркона К1098 и их разложение на составляющие компоненты A_i-B_i-C_i; BSE-изображения фрагментов зерен с указанием точки регистрации КЛ спектров



Рисунок 6.1.6 – Соотношение площадей полос А_i-B_i-C_i в спектрах КЛ ОС циркона и зерен циркона К1098

	Площад	њ полос К.	Площадь полос КЛ, %			
Зерно, точка	Ai	Bi	Ci	Ai	Bi	Ci
5_3	4960	7424	15127	18	27	55
7_2	0	3524	1159	0	75	25
11_7	879	7204	11930	4	36	60
13_11	944	5229	5225	8	46	46
18_2	2493	16051	36424	5	29	66
21_3	0	1756	822	0	68	32
4_5	0	9594	2080	0	82	18
23_5	0	5335	2528	0	68	32
29_1	0	6494	3303	0	66	34
29_2	0	8605	5415	0	61	39
29_3	0	4122	4704	0	47	53
29_4	1154	14949	26656	3	35	62
30_1	3529	12332	19371	10	35	55
30_2	1225	18818	11277	4	60	36
33_1	0	3898	7189	0	35	65
33_3	0	3977	1320	0	75	25
33_5	0	4454	1599	0	74	26

Таблица 6.1.2 – Площади полос А_i-В_i-С_i (отн.ед.) на спектрах КЛ в различных

аналитических точках зерен циркона К1098



Рисунок 6.1.7 – Соотношение ширины FWHM (а), значения рамановского сдвига (б) колебательной моды v₃(SiO₄) и площадей полос C/B на спектрах КЛ зерен циркона K1098 и OC циркона

Микроэлементный состав. Выполнено 10 определений (таблица 8А, диаметр кратера 25 мкм; ОС - синтетические стекла NIST 610 и 612). Для ядер циркона характерно преобладание тяжелых РЗЭ над легкими, присутствие положительной Се аномалии и отрицательной Еu аномалии (рисунок 5.1.8). Для оболочек характер распределения РЗЭ сохраняется, но наблюдается уменьшение концентрации по сравнению ядром. Содержание «неформульных» элементов-примесей увеличивается

от оболочки к ядру. Содержание Hf варьирует от 0.7-1.3 мас. %; U - от 0.02 до 0.2 мас %, Th – от 71 до 430 ppm при вариации отношения Th/U в диапазоне 0.1-0.4; содержание U и Th увеличивается от оболочки к ядру. Полученные данные по содержанию Hf в разных зонах зерен циркона лептинитов Талдыкского блока Мугоджар удовлетворительно согласуются с таковыми, представленными в работе [175].



La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tb Yb Lu

Рисунок 6.1.8 – Типичные распределения РЗЭ, нормированные на хондритовый резервуар, в зернах циркона из К1098: ядро (1, 2, 7, 21, 29), оболочка зерен (4, 5, 10)

U-Pb-изотопия. Выполнены ЛА-ИСП-МС U-Pb-датировки 19 зерен циркона (таблица 9А, 101 определение; диаметр кратера 25 мкм; ОС – GJ-1, вторичные ОС – 91500, Plesovice); в 36 % аналитических точек фиксируется наличие нерадиогенного Рb; из числа анализов, не содержащих нерадиогенный Рb, многие значимо дискордантны (их основная масса относится к ядрам зерен); при этом значение D_a для большинства из них не выше $1.0 \cdot 10^{18} \alpha$ -расп/г. 32 % зерен циркона характеризуются дисконкордантными возрастами (параметр Con не превышает 25 %); причем в последних относительно невысокие значения D_{α} , т.е. связи степени дискордантности с дозой не фиксируется (рисунок 6.1.9). Лишь 34 % зерен циркона располагаются в непосредственной близости от конкордии; фиксируется три возрастных кластера 353.6 ± 3.0 , 387.7 ± 3.6 и 499 ± 13 млн. лет для точек из новообразованных оболочек зерен (рисунок 6.1.10) и один кластер 390.9 ± 2.9 млн. лет для ядер (рисунок 6.1.11). На рисунке 6.1.12 представлены гистограммы распределения U-Pb-возраста для

точек, расположенных в непосредственной близости к конкордии. Датировки для схожих оболочек зерен согласуются между собой; их возраст близок к процессам гранитообразования в Мугоджарах; полученные датировки согласуются с данными ТИМС, представленными в работах [174, 176]



Рисунок 6.1.9 – Соотношение дозы D_α и степени конкордантности Con датировок для зерен циркона К1098. Выс. – высокая; ср. – средняя; низ. – низкая.



Рисунок 6.1.10 – BSE- и КЛ-изображения серии типичных зерен циркона К1098 и диаграммы с конкордией $^{207}Pb/^{235}U$ vs. $^{206}Pb/^{238}U$ для различных участков их оболочек: а-в – возрастные кластеры 499±13, 353.6±3.0 и 387.7±3.6 млн. лет,

соответственно



Рисунок 6.1.11 – BSE- и КЛ-изображения серии типичных зерен циркона К1098 и диаграмма с конкордией $^{207}Pb/^{235}U$ vs. $^{206}Pb/^{238}U$ для различных участков их ядер,

соответствующего возрастному кластеру 390.9±2.9 млн. лет



Рисунок 6.1.12 – Гистограммы распределение U/Pb-возраста для точек циркона К1098, расположенных в непосредственной близости от конкордии: а – оболочки; б – ядра

6.2. Циркон из высокомагнезиального диорита Челябинского массива (Южный Урал)

Изученные зерна циркона Чл-484 характеризуются призматическим габитусом, имеют размер 200-700 мкм (рисунок 6.2.1). Зерна циркона прозрачные до полупрозрачных, реже непрозрачные с микротрещинами разуплотнения на поверхности.



Рисунок 6.2.1 – КЛ-изображения зерен циркона Чл-484 из высокомагнезиального диорита Челябинского массива. Эллипсы красные, синие и зеленые – области U-Pb-, Lu-Hf-анализа и анализа микроэлементного состава, соответственно; цифры у эллипсов – номер образца и точки.

Оптико-спектроскопическая аттестация проб для обоснования выбора ОС ииркона. На рисунке 6.2.2 представлены фрагменты типичных спектров КРС циркона Чл-484 в области колебаний v₃(SiO₄) B_{1g}, полученные с локальностью порядка 1 мкм. По данным КРС зерна циркона гетерогенны, соответствуют сильно-поврежденным и даже аморфным разностям; положение и величина FWHM моды v₃(SiO₄) B_{1g} варьируют от 994 до 1003 и от 7 до 30 и более см⁻¹ (рисунок 6.2.3), соответственно; значения D_{α} и $D_{\alpha}^{_{3\kappa}}$ составляют (1.32-11.80) и (0.33-7.5) $\cdot 10^{18}$ α -част/г, соответственно (рисунок 6.2.4, таблица 6.2.1). На рисунке 6.2.5 представлены карты распределения рамановского сдвига и ширины FWHM моды v₃(SiO₄) в зерне циркона Чл-484. Показана локальная неоднородность по спектроскопическим характеристикам в пределах зерна (рисунок 6.2.6, таблица 6.2.2). Для зерен циркона реализуется широкое разнообразие спектров КЛ, типичный спектр КЛ представлен на рисунке 6.2.7, соотношение полос в котором значимо варьирует; точки на A_i - B_i - C_i диаграмме образуют протяженную зону (рисунок 6.2.8, таблица 6.2.3), перекрывающуюся с таковой для ОС циркона. На рисунке 6.2.9 представлено соотношение ширины колебательной моды v₃(SiO₄) (рамановского сдвига) и отношения площадей полос КЛ

163

С/В в ОС циркона и цирконе К1098. Видно, что эти количественные характеристики спектров КРС и КЛ коррелируют между собой.

Исследованные зерна циркона по спектроскопическим характеристикам достаточно разнообразны; частично, они могут быть соотнесены с таковыми для ОС циркона GJ-1, 91500, Plesovice



Рисунок 6.2.2 – Фрагменты типичных спектров КРС зерен циркона Чл-484



Рисунок 6.2.3 – Соотношение ширины FWHM и рамановского сдвига колебательной моды v₃(SiO₄) в зернах циркона Чл-484. I – III, Ip – IIp – стадии радиационного разупорядочения циркона по значениям FWHM и рамановского сдвига, соответственно.



Рисунок 6.2.4 — Соотношение эквивалентной $D_{\alpha}^{_{3\kappa}}$ и накопленной авторадиационной дозы D_{α} для зерен циркона Чл-484

Таблица 6.2.1 – Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его конкордантности Con (%), значение накопленной авторадиационной D_{α} и эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$, параметры колебательной моды $v_3(SiO_4)$ для серии типичных точек зерен циркона Чл-484

Зерно, точка	U, ppm	Th, ppm	Возраст ¹ , млн. л.	Con, %	σ	D _α , 10 ¹⁸ , α-расп/г, (σ)	Рамановский сдвиг ² , см ⁻¹ , (σ)	FWHM ² см ⁻¹ , (о)	D _α ^{эк} , 10 ¹⁸ , α-част/г, (σ)
69-1	759	966	344	93	4	1.9(1)	999.2(3)	12.3(2)	0.72(2)
83-1	2655	3286	366	102	3	6.9(5)	994.9(1)	23(2)	2.0(3)
85-1	7720	5463	337	97	3	11.8(8)	1002.7(1)	12.2(3)	0.71(2)
94-1	1803	1465	361	102	4	3.3(3)	1003.3(3)	8.8(3)	0.45(2)
96-1	2920	3455	341	99	4	6.8(6)	997.5(1)	37.2(9)	-
98-1	3321	4368	372	100	3	9.3(8)	997.5(3)	36(1)	7.469
106-1	4728	4947	336	102	4	9.8(9)	996.9(6)	30(2)	3.9(9)
108-1	1709	1897	332	102	4	3.7(3)	995.4(1)	22.2(5)	1.8097
112-2	2052	2327	349	100	3	4.7(4)	995.4(3)	31.1(4)	4.1(2)
114-3	5523	4853	361	98	3	10.8(3)	996.2(6)	37(1)	-
166-2	3214	3959	333	95	4	7.6(3)	995.7(3)	32.0(4)	4.5(3)
64-2	134	906	370	98	4	1.7(1)	999(1)	20(2)	1.5(3)
29-2	918	1243	357	97	3	2.52(9)	997.6(1)	17.0(6)	1.16(7)
30-1	873	1122	367	91	5	2.36(8)	999.4(2)	16.7(6)	1.13(6)
77-1	3961	4549	331	96	3	8.8(5)	995.7(8)	26(2)	2.3(3)
56-2	809	760	400	78	2	1.85(8)	1002.2(3)	10.2(3)	0.55(2)
72-1	4762	3839	369	67	2	8.9(5)	993.5(2)	30.2(3)	3.7(1)
29-1	1066	790	424	34	1	2.15(7)	1000.5(1)	12.8(1)	0.755(9)
33-1	648	549	388	57	1	1.32(5)	1003.1(3)	7.1(7)	0.33(5)
56-1	860	1221	395	63	3	2.7(1)	998.1(3)	14(2)	0.9(1)

Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ${}^{206}Pb/{}^{238}U$, млн.лет; ² –среднее по трем

измерениям.



Рисунок 6.2.5 – Фотоизображение зерна 114 циркона Чл-484 (а); гиперкарты распределения по зерну с шагом по осям 2 мкм величины рамановского сдвига (б) и ширины FWHM моды *v*₃(SiO₄) (в); BSE- и КЛ-изображения зерна (г-д). Белый круг – кратер абляции; красная линия - участок картирования. І и ІІ – выбранные области для детального изучения спектров

166



Рисунок 6.2.6 – Рамановские спектры для зон I (а) и II (б) в зерне 114 циркона Чл-484. Нумерация спектров соответствует движению по стрелке. указанной на рисунке 17 (предыдущий).

Таблица 6.2.2 – Значение рамановского сдвига и ширины FWHM моды $4B_{1g}$ в з	онах I
и II зерна 114 циркона Чл-484	

	Зона І		Зона II			
Номер спектра	Положение. см ⁻¹	FWHM. cm ⁻¹	Номер спектра	Положение. см-1	FWHM. см ⁻¹	
1	997.7	16.9	1	997.4	29.3	
2	997.9	17.3	2	997.7	21.9	
3	998.3	16.9	3	997.7	21.8	
4	999.0	15.8	4	997.1	20.7	
5	999.2	16.1	5	996.3	18.7	
6	999.6	15.7	6	996.7	17.7	
7	999.4	16.6	7	995.6	17.4	
8	999.1	18.1	8	995.0	18.6	
9	998.5	16.9	9	995.0	22.9	
10	998.2	18.0	10	995.5	26.5	
11	998.5	18.0	11	994.8	26.2	
12	999.5	17.7	12	995.2	26.9	
13	999.5	18.1	13	996.3	27.3	
14	997.4	17.9	14	997.5	25.2	
15	996.9	17.6	15	997.1	22.7	
16	993.8	24.0				



Рисунок 6.2.7 – Типичный спектр КЛ зерна 29 циркона Чл-484 и его разложение на составляющие компоненты A_i-B_i-C_i (a); BSE-изображения фрагментов зерен с указанием точки регистрации КЛ спектров (б)



Рисунок 6.2.8 – Соотношение площадей полос А_i-B_i-C_i в спектрах КЛ ОС циркона и зерен циркона Чл-484



Таблица 6.2.3 – Площади полос А_i-В_i-С_i (отн.ед.) на спектрах КЛ в различных

аналитических точках зерен циркона Чл-484

Рисунок 6.2.9 – Соотношение ширины FWHM (а), значения рамановского сдвига (б) колебательной моды v₃(SiO₄) и площадей полос С/В на спектрах КЛ зерен циркона Чл-484 и ОС циркона

Микроэлементный состав. Выполнено 33 определения (таблица 10А, диаметр кратера 25 мкм; ОС - синтетические стекла NIST 610 и 612). Для наименее измененных участков зерен характерно фракционированное распределение РЗЭ с преобладанием тяжелых элементов, выраженной положительной Се-аномалией и слабой отрицательной Eu-аномалией (рисунок 6.2.10). Содержание Hf - 0.5–1.0 мас. %; высокая концентрация U и Th (~ 5000 и 5500 ppm) при Th/U = 0.6-1.3. Для областей с измененной внутренней структурой в спектре РЗЭ повышено содержание

легких элементов вплоть до уровня, превышающего содержание тяжелых, что приводит к исчезновению Ce-аномалии; содержание Hf - 0.08–1.33 мас. %; Th/U = 0.1-3.6.



Рисунок 6.2.10 – Типичные распределения РЗЭ, нормированные на хондритовый резервуар, в зернах циркона Чл-484; нумерация спектров (1-9) соответствует номерам зерна и точки (14-2, 33-1, 106, 114-3, 52, 1-2_4, 1-2_5, 3-5_1, 3-6_1)

U-Pb-изотопия. Выполнены ЛА-ИСП-МС U-Pb-датировки 58 зерен циркона (таблица 11А, 100 определений; диаметр кратера 25 мкм; OC – GJ-1, вторичные OC – 91500, Plesovice); фиксируется два возрастных кластера: первый - для точек с неизмененным «магматическим» составом (362 ± 2 , рисунок 6.2.11), который совпадает с геологическими данными; второй – для точек с сильно измененным микроэлементным составом (336 ± 2 млн. лет). В 41 % данных фиксируется наличие нерадиогенного Pb (0.4-12.2 %). Значительная часть зерен циркона (58 %) имеют конкордантные значения возраста (Con = 100 ± 10 %); при этом значение радиационной дозы D_{α} варьирует по зернам от 2 до $18 \cdot 10^{18} \alpha$ -расп/г; часть зерен (42 %) характеризуется дисконкордантными значениями возраста (Con до 30 %); причем для последних типичны относительно невысокие полученные дозы, т.е. связи степени дискордантности с дозой не фиксируется (рисунок 6.2.12).

Полученные U-Pb-датировки согласуются с геологическими представлениями по данному региону и данными, представленными в работе [177].



Рисунок 6.2.11 – BSE- и КЛ-изображения серии типичных зерен циркона Чл-484 и диаграммы с конкордией ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U* vs. ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* для различных участков их оболочек: Незалитый эллипс – значения изотопных отношений. соответствующие единичному измерению кратера; синий эллипс – средневзвешенные значения; синяя линия – конкордия; погрешность – 1σ; n – количество точек анализа.



Рисунок 6.2.12 – Соотношение дозы D_α и степени конкордантности Соп датировок для зерен циркона К1098. Выс. – высокая; ср. – средняя; низ. – низкая.

171

Lu-Hf-изотопия. Проанализирован Lu-Hf изотопный состав 27 зерен циркона (таблица 12A, 35 определений; диаметр кратера 25 мкм; OC - GJ–1, 91500, Plesovice). В точках, сохранивших первичные магматические структуру и состав, изотопный состав Hf в пределах погрешности не обнаруживает существенных различий: параметр ε Hf_(t) = 0.5 ÷4.5; модельный возраст $T_{\rm DM}$ = 850–930 млн. лет соответствует верхнерифейскому времени.

6.3. Циркон из мелкозернистого гранита заключительной фазы Неплюевского плутона (Южный Урал)

Изучены зерна циркона NP-47, которые представлены призматическими идиоморфными прозрачными кристаллами, размером 200-400 мкм; большинство кристаллов (первый морфотип) на КЛ-изображениях характеризуется грубой ритмичной зональностью, иногда нарушенной в центральных частях; во втором морфотипе фиксируются ядра неправильной, амебовидной формы (рисунок 6.3.1).



Рисунок 6.3.1 – КЛ- и BSE-изображения зерен циркона NP-47из гранита заключительной фазы Неплюевского плутона. I–III – внешний вид кратеров после ЛА-ИСП-МС-анализа: I – U-Pb – датирования; II, III – изучения Lu-Hf изотопной системы при диаметре кратера 50 мкм и 25 мкм. соответственно. IV – дно кратера после SHRIMP U-Pb–датирования и снятия верхнего слоя зерна полировкой.

Оптико-спектроскопическая аттестация проб для обоснования выбора OC циркона. На рисунке 6.3.1 представлены фрагменты типичных спектров КРС циркона NP-47 в области колебаний $v_3(SiO_4)$ B_{1g}, полученные с локальностью порядка 1 мкм. По данным КРС зерна циркона существенно гетерогенны, характеризуются слабым (средним) повреждением структуры; положение и величина FWHM моды $v_3(SiO_4)$ B_{1g} варьируют от 1003.5 до 1007 и от 2 до 7 см⁻¹ (рисунок 5.3.2), соответственно; значения D_{α} и $D_{\alpha}^{3\kappa}$ составляют (0.13-1.30) и (0.093-0.40)·10¹⁸ α -част/г, соответственно (рисунок 6.3.3, таблица 6.3.1). Для зерен реализуется широкое разнообразие КЛ (рисунок 5.3.4); соотношение полос в спектре значимо варьирует – точки на A_i - B_i - C_i диаграмме (рисунок 6.3.4, таблица 6.3.2) образуют протяженную зону, перекрывающуюся с таковой для ОС циркона. На рисунке 6.3.6 представлено соотношение ширины колебательной моды v_3 (SiO₄) (рамановского сдвига) и отношения площадей полос КЛ С/В в ОС циркона и цирконе К1098. Видно, что эти количественные характеристики спектров КРС и КЛ коррелируют между собой.

Исследованные зерна циркона по спектроскопическим характеристикам достаточно разнообразны; частично, они могут быть соотнесены с таковыми для ОС циркона GJ-1, Mud Tank, 91500, Plesovice, Temora-2.



Рисунок 6.3.1 – Фрагменты типичных спектров КРС зерен циркона NP-47



Рисунок 6.3.2 – Соотношение ширины FWHM и рамановского сдвига колебательной моды v₃(SiO₄) в зернах циркона NP-47. I – III, Ip – IIp – стадии радиационного разупорядочения циркона по значениям FWHM и рамановского сдвига, соответственно.



Рисунок 6.3.3 – Соотношение эквивалентной $D_{\alpha}^{_{3K}}$ и накопленной авторадиационной дозы D_{α} для зерен циркона NP-47

Таблица 6.3.1 – Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его конкордантности Con (%), значение накопленной авторадиационной D_{α} и эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{3\kappa}$, параметры колебательной моды $v_3(SiO_4)$ для серии типичных точек зерен циркона NP-47

Зерно. точка	U. ppm	Th. ppm	Возраст ¹ . млн. л.	Con. %	σ	D _α . 10 ¹⁸ . α- pacπ/r, (σ)	Рамановский сдвиг ² . см ⁻¹ , (о)	FWHM ² . cm ⁻¹ ,(σ)	D _α ^{эк} . 10 ¹⁸ . α-част/г,(σ)
4_2	140	50	378	106	16	0.28(1)	1005.6(1)	4.43(5)	0.155(3)
6_1	141	56	368	98	13	0.28(1)	1005.97(3)	3.81(8)	0.118(5)
8_1	83	129	371	106	23	0.204(8)	1006.08(3)	4.7(3)	0.17(2)
16_1	70	33	346	94	15	0.131(6)	1007.29(7)	3.40(5)	0.093(3)
z_7	592	60	374	92	4	1.10(5)	1004.8(4)	5.8(2)	0.24(2)
3_1	67	30	351	122	28	0.126(5)	1005.86(7)	4.08(2)	0.134(1)
14_1	129	34	388	87	11	0.26(1)	1005.24(5)	4.73(7)	0.174(4)
7_1	503	489	431	54	6	1.30(5)	1004.40(8)	6.7(1)	0.298(9)
9_1	142	187	326	65	6	0.29(1)	1005.27(5)	4.6(2)	0.17(1)
10_1	416	850	363	63	5	1.08(4)	1003.5(3)	6.8(2)	0.31(2)
11_1	165	333	303	71	17	0.35(1)	1004.10(5)	8.2(1)	0.400(8)
12_1	201	323	385	52	3	0.52(2)	1004.13(5)	7.24(5)	0.337(3)
15_1	297	571	367	34	2	0.77(3)	1004.57(7)	6.5(3)	0.29(2)

Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U*, млн.лет; ² –среднее по трем

измерениям.



Рисунок 6.3.4 – Типичные спектры КЛ зерен 3-1 (а), 4-2 (в), 7-1 (д), 15-1 (ж) циркона NP-47 и их разложение на составляющие компоненты A_i-B_i-C_i; BSE-изображения фрагментов зерен с указанием точки регистрации КЛ спектров (б, г, е, з)



Рисунок 6.3.5 – Соотношение площадей полос А_i-B_i-C_i в спектрах КЛ ОС циркона и зерен циркона NP-47

Таблица 6.3.2 – Площади полос A_i-B_i-C_i (отн.ед.) на спектрах КЛ в различных аналитических точках зерен циркона NP-47

	Площадь і	толос І	КЛ, отн.ед.	Площадь полос КЛ, %			
зерно, точка	Ai	Bi	C_i	Ai	Bi	Ci	
3_1	10061	25	5483	65	0.2	35	
4_2	3717	7	18549	17	0.03	83	
6_1	2390	8	10448	19	0.06	81	
7_1	965	4	15251	6	0.02	94	
8_1	6483	19	10315	39	0.1	61	
9_1	4449	16	4421	50	0.2	50	
10_1	2620	14	6816	28	0.1	72	
12_1	433	4	5664	7	0.07	93	
14_1	1091	4	12271	8	0.03	92	
15_1	999	6	8877	10	0.06	90	
16_1	3787	16	5852	39	0.2	61	



Рисунок 6.3.6 – Соотношение ширины FWHM (а), значения рамановского сдвига (б) колебательной моды v₃(SiO₄) и площадей полос С/В на спектрах КЛ зерен циркона NP-47 и ОС циркона

Микроэлементный состав. Содержание U - 135-1410 и Th - 20-1240 ppm при Th/U = 0.02-1.40. Многие зерна содержат полиминеральные (реже – мономинеральные) включения размером до 100 мкм неправильной формы; слагающие их минералы не характерны для вмещающего циркон гранита [141].

U-Pb-изотопия. Выполнены ЛА-ИСП-МС U-Pb-датировки 14 зерен циркона (таблица 13А, 15 определений; диаметр кратера 50 мкм; ОС – GJ-1, вторичный ОС – 91500); конкордантные значения возраста циркона первого морфотипа составляют 368 ± 6 млн. лет (рискнок 6.3.7, авторские данные) и 360 ± 2 млн. лет (SHRIMP-данные, здесь и далее лаборатория ЦИИ ВСЕГЕИ [178]) (таблица 6.3.3); U-Pb возраст циркона второго морфотипа (ядер амебовидной формы) составляет 430 ± 9 млн. лет (SHRIMP-данные). Авторские U-Pb-датировки, полученные с использованием ЛА-ИСП-МС- и SHRIMP-методик, удовлетворительно согласуются между собой.



Рисунок 6.3.7 – Диаграммы с конкордией для циркона NP–47: а – данные ЛА-ИСП-МС, б – данные SHRIMP.



Рисунок 6.3.8 – Соотношение дозы D_α и степени конкордантности Con датировок для зерен циркона NP-47. Выс. – высокая; ср. – средняя; низ. – низкая.

Лишь незначительная часть зерен первого морфотипа (менее 33 % из 15 анализов) имеют конкордантные возраста; при этом рассчитанное значение дозы облучения D_{α} составляет для них от 0.13 до $1.1 \cdot 10^{18} \alpha$ -расп/г; большинство зерен (67 %) характеризуется дисконкордантными значениями возраста со значением Con до 30 %; связь с полученной дозой D_{α} просматривается лишь на уровне тенденции: с ее увеличением растет степень дискордантности (рисунок 6.3.8).

Lu-Hf-изотопия. Проанализирован изотопный состав Lu-Hf 19 зерен циркона (таблица 5.3.4-5, 21 определение; диаметр кратера 25 и 50 мкм; OC - GJ–1, 91500, Mud Tank, Plesovice). По изотопным отношениям ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf, ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf выполнены расчеты параметра ε Hf_(t)=4.5-9.7, а также модельного возраста источника $T_{\rm DM} = 612-$ 816 млн. лет. Полученные данные Lu-Hf изотопного состава удовлетворительно согласуются с таковыми, полученными для тех же зон циркона в лаборатории ЦИИ ВСЕГЕИ (таблица 14A, 15A) [141, 178].

6.4. Циркон из высокобарических гранатитов Миндякского лерцолитового массива (Южный Урал)

Изученные зерна циркона Мк-214 представлены короткопризматическими или округлыыми кристаллами желтого и желтовато-коричневого цвета, размером 40-200 мкм и более. На КЛ-изображениях проявляется трехчленное строение многих зерен: ядро с отчетливой ростовой зональностью, характерной для магматических пород; участки без ясной зональности; внешние незональные каймы (рисунок 6.4.1).



Рисунок 6.4.1 – BSE- и КЛ-изображения зерен циркона Мк-214 из высокобарических гранатитов Миндякского лерцолитового массива с указанием кратеров для ЛА-ИСП-МС (верхний и нижний ряд, соответственно)

Оптико-спектроскопическая аттестация проб для обоснования выбора OC циркона. На рисунке 6.4.2 представлены фрагменты типичных спектров КРС циркона Мк-214 в области колебаний v₃(SiO₄) B_{1g}, полученные с локальностью порядка 1 мкм. По данным КРС зерна существенно гетерогенны; характеризуются слабым/средним повреждением структуры; положение и величина FWHM моды v_3 (SiO₄) B_{1g} варьируют от 1000 до 1008 и от 2 до 12 см⁻¹, соответственно (рисунок 6.4.3); значения D_a и $D_a^{3\kappa}$ составляют (0.22-2.20) и (0.069-0.693)·10¹⁸ α -част/г, соответственно (рисунок 6.4.4, таблица 6.4.1). Для зерен реализуется широкое разнообразие спектров КЛ (рисунок 6.4.5); соответствующие точки на A_i - B_i - C_i диаграмме (рисунок 6.4.6, таблица 6.4.2) образуют протяженную зону, перекрывающуюся с таковой для ОС циркона. На рисунке 6.4.7 представлено соотношение ширины колебательной моды v_3 (SiO₄) (рамановского сдвига) и отношения площадей полос КЛ С/В в ОС циркона и цирконе Мк-214. Видно, что количественные характеристики спектров КРС и КЛ коррелируют между собой.

Исследованные зерна циркона по спектроскопическим характеристикам достаточно разнообразны; частично, они могут быть соотнесены с таковыми для ОС циркона GJ-1, 91500, Plesovice, Temora-2.



Рисунок 6.4.2 – Фрагменты типичных спектров КРС зерен циркона Мк-214



Рисунок 6.4.3 – Соотношение ширины FWHM и рамановского сдвига колебательной моды v₃(SiO₄) в зернах циркона Мк-214. I – III, Ip – IIp – стадии радиационного разупорядочения циркона по значениям FWHM и рамановского



Рисунок 5.4.4 – Соотношение эквивалентной D_{а^{эк}} и накопленной авторадиационной дозы D_α для зерен циркона Мк-214

Таблица 6.4.1 – Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его конкордантности Con (%), значение накопленной авторадиационной D_a и эквивалентной дозы D_a^{эк}, параметры колебательной моды v₃(SiO₄) для серии типичных точек зерен циркона Мк-214

Зерно. точка	U, ppm	Th, ppm	Возраст ¹ , млн. л.	Con, %	σ	D _α , 10 ¹⁸ , α-расп/г, (σ)	Рамановский сдвиг ² , см ⁻¹ , (σ)	FWHM ³ , cm ⁻¹ , (σ)	D _α ^{эк} , 10 ¹⁸ , α-част/г, (σ)
1-3	714.5	1.0	364.4	100	4	1.26(6)	1003.71(7)	7.9(1)	0.381(8)
22-2	291.0	н/о	435.7	98	5	0.62(3)	1006.3(2)	6.3(5)	0.28(3)
43-2	501.8	2.0	368.5	102	6	0.90(4)	1003.75(2)	6.4(2)	0.28(1)
43-2	501.8	2.0	368.5	102	6	0.90(4)	1006.74(6)	3.1(1)	0.073(6)
46-4	283.3	0.3	461.6	102	4	0.64(3)	1005(1)	5.56(9)	0.226(6)
64-2	75.6	н/о	398.4	100	13	0.15(1)	1006.97(2)	3.0(3)	0.07(2)
66-4	31.0	н/о	501.7	99	18	0.08(1)	1007.77(6)	2.4(1)	0.034(6)
174-2	106.2	36.9	401.7	99	10	0.22(1)	1004.6(1)	6.11(3)	0.262(2)
1-1	265.7	0.1	356.6	98	5	0.46(2)	1004.71(6)	5.52(7)	0.224(5)
5-3	250.7	0.2	400.7	99	4	0.49(2)	1006.07(8)	3.8(2)	0.12(2)
14-1	107.2	н/о	427.5	98	7	0.22(1)	1004.53(5)	5.9(2)	0.25(1)
16-2	201.9	н/о	405	97	8	0.40(2)	1005.9(4)	5.0(2)	0.19(1)
45-4	179.5	0.1	466.1	100	5	0.41(2)	1007.5(5)	3.06(5)	0.073(3)
46-3	184.4	0.2	477.5	100	5	0.43(2)	1006.1(4)	4.2(7)	0.14(4)
60-1	346.0	н/о	400.7	98	5	0.68(3)	1002.92(8)	6.9(5)	0.32(3)
158-2	323.6	267.4	364.9	91	4	0.68(3)	1004.7(3)	5.3(2)	0.21(1)
26-2	1302.1	0.2	349.1	98	5	2.2(1)	1000.96(4)	11.7(3)	0.67(2)
36-2	859.7	0.1	411.5	98	4	1.73(8)	1000.6(1)	12.0(2)	0.69(1)
56-1	602.3	н/о	449.1	109	4	1.33(6)	1001.01(5)	10.8(3)	0.59(2)
67-2	653.0	0.1	425.6	100	6	1.36(6)	1001.55(7)	10.0(2)	0.53(1)
97-3	923.2	0.1	397.8	97	2	1.79(9)	1000.41(7)	11.4(5)	0.64(3)
121-2	221.1	н/о	340.3	86	3	0.36(2)	1005.0(3)	4.72(8)	0.173(5)
170-1	118.1	53.1	391.5	90	4	0.25(1)	1006.38(3)	3.64(3)	0.107(2)
173-2	188.3	76.9	372	84	4	0.37(2)	1004.31(9)	5.7(2)	0.23(1)

Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U*, млн.лет; ² –среднее по трем

измерениям.


Рисунок 6.4.5 – Типичные спектры КЛ зерен 1-1 (а), 1-3 (в), 26-2 (д), 173-2 (ж) циркона Мк-214 и их разложение на составляющие компоненты A_i-B_i-C_i; BSE-изображения фрагментов зерен с указанием точки регистрации КЛ спектров (б, г, е)



Рисунок 6.4.6 – Соотношение площадей полос А_i-B_i-C_i в спектрах КЛ ОС циркона и зерен циркона Мк-214

Таблица 6.4.2 – Площади полос A_i-B_i-C_i (отн.ед.) на спектрах КЛ в различных аналитических точках зерен циркона Мк-214

Зерно, точка	Площадь полос КЛ, отн.ед.			Площа	дь полос КЛ, %			
	Ai	Bi	Ci	Ai	Bi	Ci		
1-1	527	2390	4392	7	33	60		
1-3	6801	21320	31350	11	36	53		
26-2	0	1449	573	0	72	28		
45-4	960	7162	10135	5	39	56		
56-1	0	1217	302	0	80	20		
64-2	2834	13120	15712	9	41	50		
121-2	0	1623	556	0	74	26		
173-2	682	3211	2890	10	47	43		



Рисунок 6.4.7 – Соотношение ширины FWHM (а), значения рамановского сдвига (б) колебательной моды v₃(SiO₄) и площадей полос С/В на спектрах КЛ зерен циркона Мк-214 и ОС циркона

Микроэлементный состав. Выполнено 32 определения (диаметр кратера 25 мкм; ОС - синтетические стекла NIST 610 и 612). Характерно фракционированное распределение РЗЭ с преобладанием элементов тяжелой части спектра над легкой. Содержание Ті варьирует от 4.7 до 99.3 ppm; содержание Hf - 0.7÷1.2 мас. %, U – 32.7÷821.4 ppm, при этом наблюдается низкое содержание Th – 0.044÷1.11 ppm. Характер распределение РЗЭ типичен для циркона из подобных пород.

U-Pb-изотопия. Выполнены ЛА-ИСП-МС U-Pb-датировки 91 зерна циркона (374 определения; диаметр кратера 25 и 50 мкм; ОС – GJ-1, вторичные ОС – 91500, Plesovice). Установлено, что более 95 % датировок лежит на конкордии в интервале 500-340 млн. лет (90 % - в интервале 470-360 млн. лет) (рисунок 6.4.8); для незначительной части зерен с дисконкордантными возрастами связи степени дискордантности, достигающей 50 %, с дозой не установлено (рисунок 6.4.9). Полученные результаты согласуются с геологическими представлениями по данному региону и результатами, представленными в литературе: в [179] 10 зерен циркона были датированы на основе SHRIMP-данных; U-Pb-возраст центральных зон зерен составляет 408 ± 4 млн. лет; оболочек – 399 ± 4 млн. лет. ЛА-ИСП-МС-датировки для 29 точек в зернах циркона распределены по конкордии в интервале 440-375 млн. лет; При этом для зерен с магматической зональностью - в интервале 440-430 млн. лет (Университет Макуори, Австралия, неопубликованные данные Пушкарева E.B.). Следует отметить, что интервал 427-405 млн. лет соответствует кристаллизации цирконов в условиях высокобарического метаморфизма.



Рисунок 6.4.8 – Гистограмма распределения ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U*-возраста (млн.лет) (а) и диаграмма с конкордией ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U vs*. ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U* для циркона Мк-214 (б). N –

количество измерений. Число анализов – 170.



Рисунок 6.4.9 – Соотношение дозы D_α и степени конкордантности Con датировок для зерен циркона Мк-214. Выс. – высокая; ср. – средняя; низ. – низкая.

6.5. Циркон магматических и метаморфических пород Русской платформы

Впервые выполнено определение изотопного состава Hf в зернах циркона из различных пород Русской платформы (диаметр кратера 25 мкм; ОС - GJ–1, 91500, Mud Tank, Plesovice).

Цирконы из гранодиоритов Таловской интрузии (Воронцовский террейн, Восточная Сарматия) (проба 8043): изучено 10 зерен (рисунок 6.5.1, трещиноватые, содержащие минеральные и флюидные включения, зональные); значение конкордантного U-Pb возраста по SHRIMP-данным – 2050 \pm 7 млн. лет (2 σ) [180], таблица 16A; первичный изотопный состав ϵ Hf_(t)=2.1-5.4; модельный возраст источника T_{DMC}=2.32-2.46 млд. лет. (таблица 17A).



Рисунок 6.5.1 – КЛ-изображения типичных зерен циркона 8034 из гранодиоритов Таловской интрузии с точками определения изотопного состава Hf

Цирконы из неоархейских риолитов и гранитов Курского блока (Восточная Сарматия) (проба LK-104): изучено 15 зерен (рисунок 6.5.2, зональные, не содержащие ядер); значение конкордантного U-Pb возраста по SHRIMP-данным – 2612 \pm 10 млн. лет (2 σ) [181] (рисунок 6.5.3, таблица 18А); типичны широкие вариации первичного изотопного состава (таблица 19А) ε Hf_(t)=1.1÷-8.9; модельный возраст источника $T_{\rm DMC}$ варьирует от 3.03 до 3.65 млд. лет с тремя кластерами в области 3.65-3.44 (7 зерен), 3.38-3.27 (3 зерна) и 3.18-3.03 млд. лет (5 зерен).



Рисунок 6.5.2 – КЛ-изображения типичных зерен циркона LK-104 из неоархейских риолитов и гранитов Курского блока с точками определения изотопного состава Hf



Рисунок 6.5.3 – Диаграмма ²⁰⁶*Pb*/²³⁸*U* vs. ²⁰⁷*Pb*/²³⁵*U* (а) для зерен циркона LK-104 (N=14) и вариации значений возраста (б). Данные SIMS [181]

Цирконы из метапелитовых гранулитов Курско-Бесединского домена Курского блока (проба 3554): изучено 14 зерен (рисунок 6.5.4, округлые, овальные, размером 100–200 мкм, в большинстве зерен ядра и оболочки); возраст ядер по SHRIMPданным группируется в три кластера 3535 ± 13 , 3464 ± 9 и 3334-3384 млн. лет; для оболочек получена дискордия с верхним пересечением 2840 ± 6 млн. лет [182] (рисунок 6.5.5, таблица 20А); установлено, что первичный изотопный состав для ядер зерен, соответствующий трем возрастным кластерам, составляет $\varepsilon Hf_{(t)} = +1.0 \div +3.3$ (2 зерна), $-6.3 \div -1.4$ (4 зерна), и $-4.9 \div -2.6$ (3 зерна); модельные возраста - $T_{DMC}=3.67-$ 3.81, 3.86-4.18 и 3.76-3.91 млд. лет; первичный изотопный состав для оболочек зерен - $\varepsilon Hf_{(t)} = -11.0 \div -15.5$ (5 зерен) и модельный возраст $T_{DMC}=3.98-4.34$ млд. лет); все значения T_{DMC} являются палеоархейскими, эо-архейскими и гадейскими (таблица 21А).



Рисунок 6.5.4 – КЛ-изображения типичных зерен циркона 3554 из метапелитовых гранулитов Курско-Бесединского домена Курского блока с точками

определения изотопного состава Hf



Рисунок 6.5.5 – Гистограмма распределения значений ²⁰⁷*Pb*/²⁰⁶*Pb*-возраста в зернах (N=23) циркона 3554 (данные SHRIMP). N – количество зерен [182]

Цирконы атаманского комплекса гранитов Курского блока (проба 1544): изучено 10 зерен циркона (рисунок 6.5.6, идиоморфные и субидиоморфные призматические, размером 200-300÷50-150 мкм, ядер не обнаружено); значение конкордантного U-Pb-возраста по SHRIMP-данным - 2610±10 млн. лет [183] (рисунок 6.5.7, таблица 22А); первичный изотопный состав составляет ε Hf_(t) = -3.6 ÷ -7.9 (8 зерен), модельный возраст источника T_{DMC} = 3.31–3.58 млрд. лет; одно зерно ε Hf_(t)=0.8 с мезоархейским модельным возрастом источника T_{DMC} = 3.12 млрд. лет; одно зерно ε Hf_(t) = -10.8 с эоархейским модельным возрастом источника T_{DMC} = 3.84 млрд. лет. (таблица 23А)

По U-Pb-датировкам зерен цирконов и содержанию в них радиоактивных элементов выполнены оценки значения накопленной дозы D_a ; она значимо варьирует по образцам: в цирконе 8043 из гранодиоритов Таловской интрузии – от 1.58 до $10.61 \cdot 10^{18}$; в цирконе LK-104 из риолитов и гранитов Курского блока – от 1.14 до 4.19·10¹⁸; в цирконе 3554 из гранулитов Курско-Бесединского домена – от 5.40 до $33.09 \cdot 10^{18}$; в цирконе 1544 из атаманского комплекса Курского блока – от 1.32 до 45.43·10¹⁸ α -част/г (рисунок 6.5.8). Полученные дозы D_{α} свидетельствуют о том, что изученные зерна циркона из магматических и метаморфических пород Русской платформы по своим радиационным характеристикам перекрывают весь известный в литературе диапазон: от средне/сильно-поврежденных разностей до полностью аморфных, причем доминирующими по количеству являются последние. Отметим, что согласно [75, 80] значения D_{α} для перколяционных переходов в цирконе составляют ~ (2-3)·10¹⁸ и ~ (4-5)·10¹⁸ α-расп/г. При этом в области ниже первого перехода преобладает кристаллическая фаза (аморфная представлена изолированными наноразмерными областями); в области выше второго перехода преобладает аморфная фаза (кристаллическая представлена изолированными остаточными (нано)кристаллитами); между переходами аморфная и кристаллическая фазы сосуществуют и взаимно проникают. Следует отметить, что оптикоспектроскопические методики (КРС и КЛ) «не работают» для высоко-метамиктных и аморфных областей зерен циркона, вследствие чего не использовались нами для анализа зерен циркона из различных пород Русской платформы. В этом случае необходимо использовать другие локальные спектроскопические подходы, в частности, основанные на рентгеновской эмиссионной спектроскопии Si K_b-линии,

которую можно реализовать с использованием элекронно-зондовых микроанализаторов [109].



Рисунок 6.5.6 – КЛ-изображения типичных зерен циркона 1544 из атаманского комплекса гранитов Курского блока с точками определения изотопного состава Hf



Рисунок 6.5.7 – SHRIMP ²⁰⁷*Pb*/²⁰⁶*Pb* -датирование зерен (N=10) циркона1544 [183]



Рисунок 6.5.8 – Соотношение дозы D_α и степени конкордантности Con датировок для зерен циркона 8034, LK-104, 3554, 1544

Выводы

Подтверждена правильность разработанных ЛА-ИСП-МС методик и подходов анализу локальных оптико-спектроскопических характеристик циркона на К представительной выборке полигенных (полихронных) зерен циркона различных геологических объектов Урала и Русской платформы, различающихся условиями посткристаллизационной эволюции, степенью механической и химической абразии в аллювии, текстурой зерен, U-Pb-возрастом, содержанием Pb, Th и U, значением модельного Нf-возраста источника, локальными оптико-спектроскопическими характеристиками. Полученные аналитические данные удовлетворительно согласуются с геологическими представлениями об исследованных объектах и аналитическими данными, представленными в литературных источниках по этим объектам. В качестве ОС циркона при определении U-Pb, Lu-Hf-изотопного состава в полигенных (полихронных) зернах могут быть корректно использованы ОС GJ-1, 91500, Plesovice, Temora-2 и Mud Tank; для микроэлементного анализа - стандартные синтетические стекла NIST 610 и 612.

Заключение

1) Исследована зависимость элементного фракционирования, аналитического сигнала, точность определения содержания микроэментов и U-Pb-, Lu-Hf-изотопного состава в полигенных (полихронных) зернах циркона от операционных параметров двух типов ИСП-МС (многоколлекторного высокого разрешения Neptune Plus и квадрупольного NexION 300S) и ЛА приставки NWR 213.

2) Отработана схема определения изотопных отношений ${}^{206}Pb/{}^{238}U$ и ${}^{207}Pb/{}^{235}U$ с последующим расчетом U-Pb-возраста циркона; представлена сравнительная характеристика методик U-Pb-датирования цирконов с использованием MC Neptune Plus и NexION 300S; показана перспективность использования последнего. Выполнена оптимизация процедуры обработки изотопных Lu-Hf-данных с использованием OC циркона и макроса Hf-INATOR.

3) Разработаны ЛА-ИСП-МС-методики определения состава примесей от Li до U с содержанием выше 0.1 ppm (локальность от 25 мкм) и изотопных отношений ²⁰⁶Pb/²³⁸U, ²⁰⁷Pb/²³⁵U, ²⁰⁸Pb/²³²Th, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf, ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf (локальность 25-50 мкм). Рассмотрены подходы последовательного изучения U-Pb и Lu-Hf-изотопных систем из одного и соседних кратеров; обоснован вывод о возможности их последовательного изучения в зернах циркона размером 50 мкм и более

4) Выполнена апробация разработанных аналитических ЛА-ИСП-МС-методик на серии международных ОС циркона; показано, что авторские данные по микроэлементному и Lu-Hf-, U-Pb-изотопному составу ОС циркона GJ–1, Plesovice, 91500, Temora-2, Mud Tank согласуются в пределах неопределенности с полученными в мировых лабораториях: за период 04.2017-02.2021 гг. значения повторяемости (в виде стандартного отклонения результатов s) в ОС циркона оставляют 0.07-0.59 и 0.38-1.4 (для отношения ${}^{206}Pb/{}^{238}U$; MC NexION), 0.7-2.3 и 0.62-4.4 (для ${}^{207}Pb/{}^{235}U$; MC NexION), 0.007-0.02 и 0.006-0.01 % (для ${}^{176}Hf/{}^{177}Hf$; MC Neptune Plus) при локальности 25 и 50 мкм, соответственно.

5) На основе исследований особенностей спектров КРС и КЛ для серии ОС циркона GJ-1, Plesovice, 91500, Temora-2, Mud Tank и выборки проб циркона различного

генезиса, состава, возраста и степени радиационной деструкции из магматических и метаморфических пород Урала, Русской платформы и Якутии, рассматриваемых как внутрилабораторные ОС, разработан подход для экспресс-оценки характеристик материала ОС и исследуемой пробы циркона с локальностью от 1 мкм.

б) Проведен сопоставительный (степень анализ И определены параметры радиационной деструкции материала, соотношение собственных и примесных центров свечения) для выбора внешнего ОС, используемого в ЛА-ИСП-МС-методике обеспечения условий испарения для схожих вещества И параметров фракционирования элементов при абляции.

7) По вариациям положения и ширины моды асимметричных валентных колебаний $v_3(SiO_4)$ B_{1g} на спектрах КРС выполнен расчет значений эквивалентной авторадиационной дозы $D_{\alpha}^{_{3K}}$; показано, что в ряду ОС циркона Mud Tank \rightarrow 91500 \rightarrow Temora-2 \rightarrow GJ–1 \rightarrow Plesovice фиксируется рост степени авторадиацинного повреждения; перечисленные пробы могут быть корректно использованы как внешние ОС при ЛА ИСП-МС-анализе слабо- и средне-поврежденных авторадиацией зерен циркона.

8) Выполнена апробация разработанного подхода к анализу локальных спектров КРС (КЛ) и аналитических ЛА-ИСП-МС-методик на представительной выборке зерен циркона из различных магматических и метаморфических пород Урала и Русской платформы, кимберлитовых трубок И алмазоносных россыпей Якутии, рассматриваемых как внутрилабораторные ОС, различающихся генезисом, условиями посткристаллизационной эволюции, текстурой зерен (от гомогенных до существенно полигенных и полихронных), возрастом (от 65 до 3500 млн. лет), составом (содержанием 206 Pb = 0.3-900, U = 3-5000, Th = 0.5-7500 ppm), степенью радиационной деструкции - эквивалентной авторадиационной дозы $D_{a}^{3\kappa}$ (от высококристаллических до аморфных) и др. Показано, что исследованные образцы могут быть проанализированы с использованием предложенных ЛА-ИСП-МС методик, причем авторадиационное повреждение циркона не является обязательным условием изменения пробы с нарушением ее изотопной системы.

9) Определен диапазон изменения свойств минерала, в рамках которых корректно применение развитых методик, при этом в качестве критерия корректности и правильности полученных аналитических данных полагалось их удовлетворительное

согласие с аналогичными данными, полученными в мировых лабораториях, а также с представлениями об исследованном геологическом объекте.

10) Разработанные ЛА-ИСП-МС-методики в течении 5 лет использовались в ЦКП ИГГ УрО РАН «Геоаналитик» для выполнения анализов проб природного циркона; проведено более 2500 определений микроэлементного состава, 4000 U-Pb-датировок и 1500 определений изотопного Lu-Hf-состава зерен минерала.

Перспективным представляется дальнейшее развитие работ по аттестации и обоснованию выбора ОС для ЛА-ИСП-МС-анализа циркона, по расширению базы данных микроэлементного, U-Pb- и Lu-Hf-изотопного состава цирконов различного генезиса.

Список сокращений

ЛА-ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ЛА – лазерная абляция

МС – масс-спектрометр

ТИМС - термо-ионизационная масс-спектрометрия

ВИМС - вторично-ионная масс-спктрометрия

SHRIMP – sensitive high-resolution ion microprobe (ионный микрозонд с

высоким массовым разрешением)

ТИМС - термо-ионизационная масс-спектрометрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

BSE – back-scattered electron (обратно-рассеяные (отражённые) электроны)

КРС – комбинационное рассеяние света

КЛ – катодолюминесценция

FWHM – full width at half maximum (ширина максимума спектральной линии на половине высоты)

ОС – образец сравнения

РЗЭ – редкоземельные элементы

Ppm – parts per million (частей на миллион), г/т

Pb_{com}-общий (нерадиогенный) свинец

CHUR (ch) - chondritic uniform reservoir (хондритовый однородный резервуар)

Соп – аналитический параметр конкордантности, определенный как отношение датировок по изотопным отношениям $^{206}Pb/^{238}U$ и $^{207}Pb/^{235}U$

СКВО – среднеквадратическое взвешенное отклонение

СКО – среднеквадратическое отклонение

 $^{176}Hf/^{177}Hf_t$ - первичное отношение изотопов Hf, пересчитанное на $^{206}Pb/^{238}U$ возраст циркона ϵ Hf₀ - отклонение измеренного изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf от изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf в CHUR, выраженное в десятитысячных долях, ⁰/₀₀₀

 ϵ Hf_t - отклонение измеренного изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf от изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf в CHUR за время t, выраженное в десятитысячных долях, ⁰/₀₀₀

*T*_{DM} – модельный возраст источника, рассчитанный с учетом выплавления магмы из деплетированной мантии

*T*_{DMC} – модельный возраст источника по двухстадийной модели, основанной на выплавлении магмы из континентальной коры, которая была ранее образована из деплетированной мантии

 D_{α} и $D_{\alpha}^{3\kappa}$ (α -расп/г) - авторадиационная и эквивалентная дозы, полученные цирконом при распаде примесей радиоактивных элементов U и Th

Список литературы

1 Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O. (Eds.) Zircon–Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington. Mineralogical society of America, Geochemical society. – 2003. – V. 53. – 500 p.

2 Machado, N. U-Pb dating and Hf isotopic composition of zircon by laser ablation-MC-ICP-MS / N. Machado, A. Simonetti // Mineralogical Association of Canada(chapter 9). – 2001. – P. 121-146.

3 Kooijman, E. U-Pb dating of zircon by laser ablation ICP-MS: recent improvements and new insights / E. Kooijman, J. Berndt, K. Mezger // Eur. J. Mineral. – 2012. – V. 24. – P. 5-21.

4 Chang, Z. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS / Z. Chang, J.Vervoort, W.C. McClelland, C. Knaack // Electronic Journal of the Earth Sciences. – 2006. – V. 7. – № 5. – P. 1-14.

5 Messerly, J. D. Current developments in laser ablation - inductively coupled plasma – mass spectrometry for use in geology, forensics, and nuclear nonproliferation research. PhD diss. Iowa. -2008. -124 p.

6 Patent «Zircon U-Pb rapid dating method of LA-ICP-MS» / Zhang W., Hu Zh., Luo T., Feng Y., Liu H. // № CN112649492A. 2021-01-06.

7 Patent «Method for determining U-Pb age of zircon sample» / Huang Ch., Liu J., Xie L., Yang J., Yang Y. // № CN106908510A; CN106908510B. 2017-06-30.

8 Nasdala, L. The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiationdamaged and altered zircon / L. Nasdala, A. Kronz, R. Wirth, T. Vaczi, C. Perez-Soba, A. Willner, A.K. Kennedy // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – V. 73. – P. 1637– 1650.

9 Marsellos, A.E. Radiation damage and uranium concentration in zircon as assessed by Raman spectroscopy and neutron irradiation / A.E. Marsellos, J.L. Garver // American Mineralogist. – 2010. – V.95. – P.1192–1201

10 Gromet, L.P. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications / L.P. Gromet, L.T. Silver // Geochim Cosmochim Acta. – 1983. – V. 47. – P. 925-939

11 Murali, A.V. Trace element characteristics, REE patterns and partition coefficients of zircons from different geological environments—A case study on Indian zircons / A.V. Murali, R. Parthasarathy, T.M. Mahadevan, D.M. Sankar // Geochim Cosmochim Acta. – 1983. – V. 47. – P. 2047-2052

12 Sawka, W.N. REE and trace element variation in accessory minerals and hornblende from the strongly zoned McMurry Meadows Pluton, California // Trans Roy Soc Edinburgh: Earth Sci 1988. – V. 79. – P. 157-168

13 Heaman, L.M. The chemical composition of igneous zircon suites: implications for geochemical tracer studies / L.M. Heaman, R. Bowins, J. Crocket // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – V. 54. – N_{2} 6. – P. 1597–1607.

14 Wiedenbeck, M. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses / M. Wiedenbeck, P. Alle, F. Corfu, W.L. Griffin, M. Meier, F. Oberli, A. Vonquadt, J.C. Roddick, W. Speigel // Geostandards Newsletter. – 1995. – V. 19. – $N_{\rm P}$ 1. – P. 1–23.

15 Gray, A. L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source-mass spectrometry // Analyst. – 1985. – V. 110. – P. 551–556.

16 Jackson, S.E. The application of laser- ablation microprobe inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals / S.E. Jackson, H.P. Longerich, G.R. Dunning, B.J. Freyer // The Canadian Mineralogist. $-1992. - V. 30. - N_{\rm P} 4. - P. 1049-1064.$

17 Hoskin, P.W.O. Minor and trace element analysis of natural zircon (ZrSiO4) by SIMS and laser ablation ICPMS: a consideration and comparison of two broadly competitive techniques // Journal of Trace and Microprobe Techniques. – 1998. – V. 16. – $N_{\rm P}$ 3. – P. 301-326.

18 Yamasaki, T. Multiple trace element analyses for silicate minerals and glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) / T. Yamasaki, K. Yamashita, M. Ogasawara, G. Saito // Bulletin of the Geological Survey of Japan. – 2015. – V. 66. – $N_{\rm 2}$ 9/10. – P. 179 - 197

19 Hager, J. W. Elemental analysis of solids using laser-sampling inductively coupled plasma-mass spectrometry // Optical Spectroscopic Instrumentation and Techniques for the 1990s: Applications in Astronomy, Chemistry, and Physics. – 1990. – № 1318. – P. 166-177.

20 Фор Г. Основы изотопной геологии: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 590 с.

21 Bouman, C. In Situ U-Pb Zircon Dating Using Laser Ablation-Multi Ion Counting-ICP-MS (LA-MIC-ICP-MS) / C. Bouman, A. Cocherie, M. Wiese, J. Schwieters, M. Robert // Thermo Fisher Scientific. Application Note: 30021 (AN30021_E 10/11G). – 2004-2011. – P. 6.

22 Kosler, J., Sylvester, P.J. Present trends and the future of zircon in geochronology: Laser ablation ICP-MS // Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Ed. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin / Mineralogical Society of America. – 2003. – V. 53. – P. 243–275.

23 Sylvester P. (ed) Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues. Association of Canada. – 2008. – 364 P.

24 Longerich, H. P. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: An introduction // Laser-Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues. – 2008. – V. 40. – P. 1–18.

25 Vanhaecke, F., Kyser, K. The Isotopic Composition of the Elements // Isotopic Analysis. Fundamentals and Applications Using ICP-MS / Ed. by Vanhaecke F., Degryse P.WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2012. – P. 1–29

26 Yuan, H. Determination of U-Pb age and rare earth element concentrations of zircons from Cenozoic intrusions in northeastern China by laser ablation ICP-MS / F. Wu, Sh. Gao, X. Liu, P. Xu, D. Sun // Chinese Science Bulletin. – 2003. – V. 48. – № 22. – P. 2411-2421.

27 Orihashi, Y. Rapid and simultaneous determination of multi-element abundances and U-Pb age for zircon crystal using UV laser ablation ICP-MS technique: critical evaluation of the technique with 91500 zircon standard / Y. Orihashi, T. Hirata, K. Tani, H. Yoshida // Journal of mineralogical and petrological sciences. -2003. - V. 98. - N = 3. - P.109–117.

28 Darling, J.R. Allanite U–Th–Pb geochronology by laser ablation ICPMS / J.R. Darling, C.D. Storey, M. Engi // Chemical Geology. – 2012. – V. 292-293. – P. 103–115.

29 Yuan, H. Accurate U-Pb Age and Trace Element Determinations of Zircon by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / S. Gao, X. Liu, H. Li, D. Gunther, F Wu // Geostandards and Geoanalytical Research. – 2004. – V. 28. – № 3. – P. 353-370. 30 Haichen, L. Pb/U Fractionation during Nd:YAG 213 nm and 266 nm Laser Ablation Sampling with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / L. Haichen, O. Borisov, X. Mao, S. Shuttleworth, R. Russo // Applied Spectroscopy. – 2000. – V. 54. – N_{2} 10. – P. 1435–1442.

31 Ding, X. Single zircon LA-ICPMS U-Pb dating of Weishan granite (Hunan, South China) and its petrogenetic significance / X. Ding, P. Chen, W. Chen, H. Huang, X. Zhou // Science in China: Series D Earth Sciences. -2006. -V. 49. -N 8. -P. 816–827.

32 Cocherie, A. LA-MC-ICPMS and SHRIMP U–Pb dating of complex zircons from Quaternary tephras from the French Massif Central: Magma residence time and geochemical implications / A. Cocherie, M. Fanning, P. Jezequel, M. Robert // Geochimica et. Cosmochimica Acta. – 2009. – V. 73. – P. 1095–1108.

33 Buhn, B. High spatial resolution analysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) / B. Buhn, M.M. Pimentel, M. Matteini, E.L. Dantas // An. Acad. Bras. Cienc. – $2009. - V. 81. - N_{2} 1. - P. 99-114.$

34 Patchett, P.J. Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: evidence from Hf isotopes / P.J. Patchett, O. Kouvo, C.E. Hedge, M. Tatsumoto // Contrib Mineral Petrol. – 1981. – V. 78. – P. 279–297.

35 Thirlwall, M. In situ hafnium isotope ratio analysis of zircon by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry / M. Thirlwall, A.J. Walder // Chem Geol. – 1995. – V. 122. – P. 241–247.

36 Vervoort, J.D. Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time / J.D. Vervoort, J. Blichert-Toft // Geochimica et Cosmochimica Acta. $-1999. - V. 63. - N_{2} 3-4. - P. 533-556.$

37 Blichert-Toft, J. The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system / J. Blichert-Toft, F. Albarède // Earth and Planetary Science Letters. – 1997. – V. 148. – N_{2} 1– 2. – P. 243–258.

38 Gerdes, A.Combined U-Pb and Hf isotope LA-(MC)-ICP-MS analyses of detrital zircons: comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Armorican metasediment in Central Germany / A. Gerdes, A. Zeh // Earth Planet Sc Lett. – 2006. - V. 249. - P. 47-61.

39 Gerdes, A. Zircon formation versus zircon alteration — New insights from combined U-Pb and Lu-Hf in-situ LA-ICP-MS analyses, and consequences for the interpretation of Archean zircon from the Central Zone of the Limpopo Belt / A. Gerdes, A. Zeh // Chemical Geology. – 2009. – V. 261. – P. 230–243.

40 Griffin, W.L. The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites / W.L. Griffin, N.J. Pearson, E.A. Belousova, S.E. Jackson, S.Y. O'reilly, E. Van Achterberg, S.R. Hee // Geochim Cosmochim Acta. – 2000. – V. 64. – P. 133–147.

41 Griffin, W.L. Zircon chemistry and magma genesis, SE China: in-situ analysis of Hf isotopes, Tonglu and PingtanIgneous Complexes / W.L. Griffin, X. Wang, S.E. Jackson, N.J. Pearson, S.Y. O'reilly, X.S. Xu, X.M. Zhou // Lithos. – 2002. – V. 61. – P. 237–269.

42 Hawkesworth, C.J. Using hafnium and oxygen isotopes in zircons to unravel the record of crustal evolution / C.J. Hawkesworth, A.I.S. Kemp // Chem. Geol. – 2006. – V. 226. – N_{2} 3–4. – P. 144–162.

43 Woodhead, J. Zircon Hf-isotope analysis with an excimer laser, depth profiing, ablation of complex geometries and concomitant age estimation / J. Woodhead, J.S. Hergt, M. Helley, S. Eggins, R. Kemp // Chem Geol, 2004. – V. 209. – P. 121–135.

44 Zeh, A. Archaean to Proterozoic Crustal Evolution in the Central Zone of the Limpopo Belt (South Africa-Botswana): Constraints from Combined U-Pb and Lu-Hf Isotope Analyses of Zircon / A. Zeh, A. Gerdes, R. Klemd, M. Jackson, J.R. Barton // J Petrol. – 2007. – V. 48. – P. 1605–1639.

45 Cherniak, D. Rare earths diffusion in zircon / D. Cherniak, J. Hanchar, E. Watson // Chemical Geology. – 1997. – V. 134. – P. 289-301.

46 Cherniak, D.J. Pb diffusion in monazite: a progress report on a combined RBS/SIMS study / D.J. Cherniak, E.B. Watson, T.M. Harrison, M. Grove // EOS Transc. Am. Geophys. Union. – 2000. – V. 81. – P. 525.

47 Knudsen, T.-L. In situ hafnium and lead isotope analysis of detrital zircons from the Devonian sedimentary basin of NE Greenland: a record of repeated crustal reworking / T.-L. Knudsen, W.L. Griffin, E.H. Hart, A. Andresen, S.E. Jackson // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2001. – V. 141. – P. 83–94.

48 Griffin, W.L. Archean crustal evolution in the northern Yilgarn Craton: U–Pb and Hf-isotope evidencefrom detrital zircons / W.L. Griffin, E.A. Belousova, S.R. Shee, N.J. Pearson, S.Y. O ' Reilly // Precambrian Research. – 2004. – V. 131. – P. 231–282.

49 Kemp, A.I.S. Concurrent Pb–Hf isotope analysis of zircon by laser ablation multi-collector ICP-MS, with implications for the crustal evolution of Greenland and the Himalayas / A.I.S. Kemp, G.L. Foster, A. Schersten, M.J. Whitehouse, J. Darling, C. Storey // Chemical Geology. – 2009. – V. 261. – P. 244-260.

50 Amelin, Y. Nature of the Earth's earliest crust from hafnium isotopes in single detrital zircons / Y. Amelin, D.C. Lee, A.N. Halliday, R.T. Pidgeon // Nature. – 1999. – V. 399 (6733). – P. 252–255.

51 Davis, D.W. Hf isotopes in zircon from the western Superior province, Canada: implications for Archaean crustal development and evolution of the depleted mantle reservoir / D.W. Davis, Y. Amelin, G.M. Nowell, R.R. Parrish // Precambrian Research. – 2005. – V. 140. – P. 132–156.

52 Kemp, A.I.S. Hf isotopes in zircon reveal contrasting sources and crystallisation histories for alkaline to peralkaline granites of Temora, Southeastern Australia / A.I.S. Kemp, R.J. Wormald, R.C. Price // Geology. – 2005. – V. 33. – P. 797–800.

53 Yang, J.-H. Tracing magma mixing in granite genesis: in situ U–Pb dating and Hf-isotope analysis of zircons / J.-H. Yang, F.-Y. Wu, S.A. Wilde, L.-W. Xie, Y.-H. Yang, X.-M. Liu // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2007. – V. 153. – P. 177–190.

54 Iizuka, T. Improvements of precision and accuracy in in situ Hf isotope microanalysis of zircon using the laser ablation-MC-ICPMS technique / Iizuka T., Hirata T. // Chemical Geology. – 2005. – V. 220. – P. 121–137

55 Вотяков, С.Л. О процессах лазерного испарения и использования водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов / С.Л. Вотяков, А.А. Адамович // Литосфера. – 2011. – № 4. – С. 56-69.

56 Пупышев, А.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.А. Пупышев, Б.А. Сермягин // Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 132 с.

57 Jackson, S. Calibration strategies for elemental by LA–ICP–MS // Laser Ablation–ICP–MS in the Earth Sciences. Eds. Sylvester P. Mineralogical Association of Canada. – 2008. – V. 40. – P. 169-188. 58 Solari, L.A. U-Pb Zircon Geochronology with an Integrated LA-ICP-MS Microanalytical Workstation: Achievements in Precision and Accuracy / L.A. Solari, A. Gomez-Tuena, J.P. Bernal, O. Perez-Arvizu, M. Tanner // Geostandards and Research Geoanalytical. $-2010. - V.34. - N \ge 1. - P.5-18$.

59 Naipauer, M. U-Pb (LA-ICP-MS) ages on detrital zircon grains from Angacos limestone siliciclastic levels (Caucete Group), San Juan province, Argentina: provenance implications for the Cuyania terrane / M. Naipauer, C.A. Cingolani, W.C. McClelland, G.I. Vujovich, J.R. Ellis // 5th South American Symposium on Isotope Geology. – 2005. – P. 225-228.

60 Xiao, L. LA-ICP-MS U–Pb zircon geochronology of early Neoproterozoic maficintermediat intrusions from NW margin of the Yangtze Block, South China: Implication for tectonic evolution // H. Zhang, P. Ni , H. Xiang, X. Liu // Precambrian Research. – 2007. – V. 154. – P. 221-235.

61 Maksaev, V. LA-ICP-MS zircon U-Pb geochronology to constrain the age of post-Neocomian continental deposits of the Cerrillos Formation, Atacama Region, northern Chile: tectonic and metallogenic implications / F. Munizaga, V. Vakencia, F. Barra // Andean Geology. – 2009. – V. 36. – No 2. – P. 264-287.

62 Finch, R.J. Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals / R.J. Finch, J.M. Hanchar // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Washington: The Mineralogical Society of America. – 2003. – V. 53. – P. 1–25.

63 Hoskin, P.W.O., Schaltegger, U. The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis // Zircon / Ed. by Hanchar J.M., Hoskin P. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington. Mineralogical Society of America. $-2003. - V.53. - N_{\odot} 1. - P.27 - 62.$

64 Hanson, G.N. The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition // Earth and planetary science letters. – 1978. – V. 38. – № 1. – P. 26–43.

65 Краснобаев, А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 152 с. 66 Ewing, R.C. Radiation effects in zircon / R.C. Ewing, A. Meldrum, L. Wang, W.J. Weber, L.R. Corrales // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. – 2003. – V. 53. – P. 387–425.

67 Geisler, T. Kinetics of thermal recovery and recrystallization of partially metamict zircon: a Raman spectroscopic study / T. Geisler, R.T. Pidgeon, W. Van Bronswijk, R. Pleysier // European Journal of Mineralogy. – 2001. – V. 13. – P. 1163–1176.

68 Nasdala, L. Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage / L. Nasdala, M. Wenzel, G. Vavra, G. Irmer, T. Wenzel, B. Kober // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2001. – V. 141. – № 2. – P. 125-144.

69 Anderson, A. The alteration of metamict zircon and its role in the remobilization of high-field-strength elements in the Georgeville granite, Nova Scotia / A. Anderson, R. Wirth, R. Thomas // The Canadian Mineralogist. $-2008. - V.46. - N_{\rm 2} 1. - P.1-18.$

70 Geisler, T. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts / T. Geisler, U. Schaltegger, F. Tomaschek // Elements. $-2007. - V. 3. - N_{2} 1. - P. 43-50.$

71 Lang, M. Irradiation-induced stabilization of zircon (ZrSiO4) at high pressure / M. Lang, F. Zhang, J. Lian, C. Trautmann, R. Neumann, R.C. Ewing // Earth and Planetary Science Letters. -2008. - V. 269. - N 1. - P. 291-295.

72 Weber, W.J. Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section. B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -2000. - V. 166. - P. 98-106.

73 Вотяков, С.Л. Моделирование временной эволюции U-Th-Pb-системы как основа для химического микрозондового датирования минераловконцентраторов урана и тория / С.Л. Вотяков, В.В. Хиллер, Ю.В. Щапова, А.В. Поротников // Доклады АН. – 2011. – Т. 437. – №. 4. – С. 526–529.

74 Ewing, R.C. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste / R.C. Ewing, W.J. Weber, Jr F.W. Clinard // Progress in nuclear energy. -1995. - V.29. $- N_{\odot} 2. - P. 63-127.$

75 Salje, E. K. H. Is "metamictization" of zircon a phase transition? / E. K. H. Salje, J. Chrosch, R.C. Ewing // American Mineralogist. – 1999. – V. 84. – № 7-8. – P. 1107-1116.

76 Ewing, R.C. Ceramic matrices for plutonium disposition // Progress in Nuclear Energy. – 2007. – V. 49. – № 8. – P. 635-643.

77 Farnan, I. Quantification of actinide α-radiation damage in minerals and ceramics / I. Farnan, H. Cho, W.J. Weber // Nature. – 2007. – V. 445. – № 7124. – P. 190-193.

78 Murakami, T. Alpha-decay event damage in zircon / T. Murakami, B.C. Chakoumakos, R.C. Ewing, G.R. Lumpkin, W.J. Weber // American Mineralogist. – 1991. – V. 76. – N_{2} 9-10. – P. 1510–1532.

79 Weber, W.J. The radiation- induced crystalline-to-amorphous transition in zircon / W.J. Weber, R.C. Ewing, L.M. Wang // J. Mater. Research. – 1994. – V. 9. – P. 688–698.

80 Rios, S. Domeneghetti C. Lo-calized defects in radiation- damaged zircon / S. Rios, T. Malcherek, E.K.H. Salje, C. Domeneghetti // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. -2000. - V.56. - N = 6. - P.947-952.

81 Geisler, T. Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon / T. Geisler, R.T. Pidgeon, R. Kurtz, W. Van Bronswijk, H. Schleicher // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – № 10. – P. 1496–1513.

82 Trachenko, K. Radiation damage effects and percolation theory / K. Trachenko, M.T. Dove, T. Geisler, I. Todorov, B. Smith // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – № 27. – P. S2623.

83 Pointer, C.M. The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria. 1. Geochemistry and metastable solid-solution of thorite and coffinite / C.M. Pointer, J.R. Ashworth, R.A. Ixer // Mineralogy and Petrology. – 1988. – V. 38. – P. 245–262.

84 Breiter, K. Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granites: The peraluminous Podlesí granite system, Czech Republic / K. Breiter, H.J. Förster, R. Skoda // Lithos. – 2006. – V. 88. – № 1. – P. 15–34.

85 Förster, H.J. Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite- xenotime-zircon-coffinite // Lithos. – 2006. – V. 88. – № 1-4. – P. 35–55.

86 Putnis, A. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms // Mineralogical Magazine. – 2002. – V. 66. – P. 689–708.

87 Putnis, A. Mineral replacement reactions // Rev Mineral Geochem. – 2009. – V. 70. – P. 87–124.

88 Soman, A. Alteration of crystalline zircon solid solutions: A case study on zircon from an alkaline pegmatite from Zomba-Malosa, Malawi / A. Soman, T. Geisler, F. Tomaschek, M. Grange, J. Berndt // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2010. – V. 160. – N_{2} 6. – P. 909–930.

89 Каулина, Т. В. Образование и преобразование циркона в полиметаморфических комплексах. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2010. 144 с.

90 Kusiak, M.A. Mobilization of radiogenic Pb in zircon revealed by ion imaging: Implications for early Earth geochronology / M.A. Kusiak, M.J. Whitehouse, S.A. Wilde, A.A. Nemchin, C. Clark // Geology. – 2013. – V. 41. – P. 291–294.

91 Nasdala, L., Retention of uranium in complexly altered zircon: An example from Bancroft, Ontario / L. Nasdala, J.M. Hanchar, D. Rhede, A.K. Kennedy, T. Váczi // Chemical Geology. – 2010. – V. 269. – P. 290–300.

92 Nasdala, L. Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon / L. Nasdala, J.M. Hanchar, A. Kronz, M.J. Whitehouse // Chem. Geol. – 2005. – V. 220. – P. 83–103.

93 Corfu, F. Atlas of zircon textures / F. Corfu, J.M. Hanchar, P.W.O Hoskin, P. Kinny // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Washington: The Mineralogical Society of America. – 2003. – V. 53. – P. 469–500.

94 Nasdala, L. Effects of natural radiation damage on back-scattered electron images of single crystals of minerals / L. Nasdala, A. Kronz, J.M. Hanchar, M. Tichomirowa, D.W. Davis, W. Hofmeister // American Mineralogist. – 2006. – V. 91. – P. 1739–1746.

95 Lenz, C. A photoluminescence study of REE3+ emissions in radiation- damaged zircon / C. Lenz, L. Nasdala // American Mineralogist. – 2015. – V. 100. – P. 1123–1133.

96 Nasdala, L. The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study / L. Nasdala, G. Irmer, D. Wolf // European Journal of Mineralogy. – 1995. – P. 471-478.

97 Götze, J. Mineralogy, Geochemistry and Cathodoluminescence of Authigenic Quartz from Different Sedimentary Rocks / J. Götze, R. Haus, S. Prinz, C. Priess // In: Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. – 2012. – P. 287–306. 98 Neptune Multicollector Software. Version 3.2 - Operating Manual. Thermo Fisher Scientific. – 2007. – 221 p.

99 Техническое руководство. ИСП-МС система NexION[™] 300. Perkin Elmer SCIEX. – 2010. – 177 p.

100 Black, L.P. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory / Black L.P., Gulson B.L. // J.Aust. Geol.Geophys. – 1978. – V. 3. – P. 227-232.

101 Wiedenbeck, M.. Further characterisation of the 91500 zircon crystal / M. Wiedenbeck, J.M. Hanchar, W.H. Peck, P. Sylvester, J. Valley, M. Whitehouse, I. Franchi // Geostandards and Geoanalytical Research. $-2004. - V. 28. - N_{2} 1. - P. 9-39.$

102 Slama, J. Plesovice zircon - a new natural reference material for U-Pb and Hfisotopic microanalysis / J. Slama, J. Kosler, D.J. Condon, J.L.Crowley, A. Gerdes, J.M. Hanchar, M.S.A. Horstwood, G.A. Morris, L. Nasdala, N. Norberg, U. Schaltegger, B. Schoene, M.N. Tubrett, M.J. Whitehouse // Chem. Geol. – 2008. – V. 239. – P. 1–35.

103 Black, L. P. C. Improved 206Pb/238U microprobe geochronology by the monitoring of a trace- element-related matrix effect; SHRIMP, ID–TIMS, ELA–ICP–MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards / L.P. Black, S.L. Kamo, Ch.L. Allen, D.W. Davis, J.N. Aleinikoff, J.W. Valley, R. Mundif, I.H. Campbell, R.J. Korsch, I.S. Williams, Ch. Foudoulis // Chemical Geology. – 2004. – V. 205. – $N_{\rm P}$ 1-2. – P. 115-140.

104 Jochum, K.P., Stoll, B. Reference materials for elemental and isotopic analysis. // LA-ICP- MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues / Ed. P.Sylvester. Mineralogical Association of Canada. – 2008. – V. 40. – P. 147–168.

105 Frei, D. Precise and accurate in situ U-Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS / D. Frei, A. Gerdes // Chemical Geology. – 2009. – V. 261. – P. 261-270.

106 Jackson, S.E. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology / S.E. Jackson, J.P. Norman, L.G. William, E.A. Belousova // Chemical Geology. – 2004. – V. 211. – P. 47–69.

107 Li, X-H. Precise determination of Phanerozoic zircon Pb/Pb age by multicollector SIMS without external standardization / X-H. Li, Y. Liu, Q-L. Li, Ch-H. Guo, K.R. Chamberlain // Geochemistry Geophysics Geosystems. – 2009. – V. 10. – $N_{\rm P}$ 4. – 21 p.

108 Копченова Е.А. Минералогический анализ шлихов. М.: Гос.изд-во Геологической литературы. – 1951. – 209 с.

109 Щапова, Ю.В. Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП- МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения / Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, Д.А. Замятин, М.В. Червяковская, Е.А. Панкрушина // Издательство СО РАН. Новосибирск. – 2020. – 427 с.

110 Shmelev, V. Ultramafic Zoned Complexes of the Urals and Siberia: New Geochemical Evidence of Magmatic Origin. / V. Shmelev, M. Chervyakovskaya // Acta Geologica Sinica (English Edition). – 2020. – V. 94(supp.1). – P. 58–59

111 Liu, Y.-Sh. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples / Y.-Sh. Liu, H. Z. Chu, M. Li, Sh. Gao // Chinese Science Bulletin. – 2013. – V.58. – № 32. – P. 3863-3878.

112 Achterbergh, E. GLITTER User's manual / E. Achterbergh, Ch. G. Ryan, W. L. Griffin // GEMOC. – 72 p.

113 Norman, M.D. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation icpms: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses / M.D. Norman, N.J. Pearson, A. Sharma, W.L. Griffin // Geostandards and Geoanalytical research. 2007. – V. 20. – No 2. – P. 247-261.

114 Cocherie, A. Laser ablation coupled with ICP-MS applied to U-Pb zircon geochronology: A review of recent advances / A. Cocherie, M. Robert // Gondwana Research. – 2008. – V. 14. – P. 597-608.

115 Schwieters, J. Simultaneous in-situ Laser Ablation Analysis of Pb-U and Lu-Hf Isotope Ratios in Zircons using MC-ICPMS. Application Note 30191 (AN30191_E 12/09C) / J. Schwieters, C. Bouman, M. Deerberg // Thermo Fisher Scientific. – 2009. – P. 4.

116 Rosman, K.J. R. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report)
/ K.J. R. Rosman, P.D.P. Taylor // Pure and Applied Chemistry. – 1998. – V. 70. – № 1. – P.
217–235.

117 Orihashi, Y. U-Pb Age Determination for Seven Standard Zircons using Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry Coupled with Frequency Quintupled Nd-YAG ($\lambda = 213$ nm) Laser Ablation System: Comparison with LA-ICP-MS Zircon Analyses with a NIST Glass Reference Material / Y. Orihashi, S. Nakai, T. Hirata // Resource Geology. – 2008. – V. 58. – № 2. – P. 101-123.

118 Horstwood, M.S.A. Common-Pb corrected in situ U-Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS / M.S.A. Horstwood, G.L. Foster, R.R. Parrish, S.R. Noble, G.M. Nowell // J. Anal. At. Spectrom. – 2003. – № 18. – P. 837-846.

119 Paton, Ch. Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction / Ch. Paton, J.D. Woodhead, J.C. Hellstrom, J.M. Hergt, A. Greig, R. Maas // Geochemistry Geophysics Geosystems. – 2010. – V. 11. – P. 1-36.

120 Cocherie, A. LA-MC-ICP-MS applied to U-Pb zircon geochronology / A. Cocherie, M. Robert // Mass spectrometry handbook. – 2012. – Part 31. – P. 675-705.

121 Woodhead, J.D. Isotopic and Elemental Imaging of Geological Materials by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / J.D. Woodhead, J. Hellstrom, J.M. Hergt, A. Greig, R. Maas // Geostandards and Geoanalytical Research. – $2007. - V. 31. - N_{2} 4. - P. 331-343.$

122 Muller, W. Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell / W. Muller, M. Shelley, P. Miller, S. Broudec // J. Anal. At. Spectrom. – 2009. – V. 24. – P. 209-214.

123 Hirata, T. Reduction of mercury background on ICP-mass spectrometry for in situ U-Pb age determinations of zircon samples / T. Hirata, T. Iizuka, Y. Orihashi // J. Anal. At. Spectrom. – 2005. – V. 20. – P. 696-701.

124 Horn, I. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U-Pb geochronology / I. Horn, R.L. Rudnick, W.F. McDonough // Chemical Geology. – 2000. – V. 167. – P. 405-425.

125 Pearson, N.J. Mass fractionation correction laser ablation multiplecollector ICP-MS: implications for overlap corrections and precise and accurate IN SITU isotope ratio measurement / N.J. Pearson, W.L. Griffin, S.Y. O'Reilly // Mineralogical Association of Canada. – 2008. – V. 40. – P. 93- 116.

126 Nelms S.M. (ed). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. Blackwell Publishing Ltd. – 2005. – 598 p 127 Sylvester, P.J. Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic glass standard / P.J. Sylvester, M. Ghaderi // Chemical Geology. – 1997. – V. 141. – P. 49-65.

128 Kosler, J. U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies – a comparison of LA-ICPMS and SIMS techniques / J. Kosler, H. Fonneland, P. Sylvester, M. Tubrett, R.B. Pedersen // Chem. Geol. – 2002. – V. 182. – N_{2} 2-4. – P. 605-618.

129 Andersen, T. Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report 204Pb // Chemical Geology. – 2002. – V. 192. – P. 59-79.

130 Andersen, T. Appendix A3: COMPBCORR – Software for common lead correction of U- Th-Pb analyses that do not report 204Pb // Ed. by Sylvester P. / Mineralogical Association of Canada. – 2008. – V. 40. – P. 1-18.

131 Johnston, S. Small-volume U-Pb zircon geochronology by laser ablationmulticollector-ICP-MS / S. Johnston, G. Gehrels, V. Valencia, J. Ruiz // Chemical Geology. - 2009. - V. 259. - P. 218-229.

132 Horstwood, M. S. A. Data reduction strategies, uncertainly assessment and resolution of LA-(MC-)ICP-MS isotope data // Ed. by Sylvester P. / Mineralogical Association of Canada. – 2008. – V. 40. – P. 283-304.

133 Jiangfeng, Q. Zircon LA-ICP MS U-Pb Dating of the Longkang Andesitic Ignimbrites from Jiuzhaigou: Evidence of the Mianlue Suture Westward Extension / Q. Jiangfeng, L. Shaocong, Z. Guowei, D. Chunrong, L. Yongfei // Journal of China University of Geosciences. $-2008. - V. 19. - N_{2} 1. - P. 47-53.$

134 Краснобаев, А.А.Цирконы и цирконовая геохронология гранитов Новоусмановского (Артлышского) массива (Южный Урал) / А. А. Краснобаев, В. Н. Пучков, Н. Д. Сергеева, С. В. Бушарина // ИГ УНЦ РАН. Информационные материалы. Геологический сборник –2013. – № 10. – С. 24-35.

135 Giovanardi, T. The Hf-INATOR: A free data reduction spreadsheet for Lu/Hf isotope analysis / T. Giovanardi, F. Lugli // Earth Science Informatics. $-2017. - V. 10. - N_{\odot}$ 4. - P. 517-523.

136 Электронный pecypc GeoREM http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/ (дата обращения 10.06.2022)

137 Chu, N-C. Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections / N-C. Chu,

R.N. Taylor, V. Chavagnac, R.W. Nesbitt, R.M. Boella, J.A. Milton, C.R. German, G. Bayon, K. Burton // J Anal Atom Spectrom. – 2002. – V. 17. – № 12. – P. 1567–1574.

138 Vervoort, J.D. Isotopic composition of Yb and the determination of Lu concentrations and Lu/Hf ratios by isotope dilution using MC-ICPMS / J.D. Vervoort, P.J. Patchett, U. Söderlund, M. Baker // Geochem Geophys Geosys, 2004. – V. $5. - N_{\odot}$. 11. – P. 1–15.

139 Berglun M. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC technical report) / M. Berglun, M.E. Wieser // Pure Appl Chem. – 2011. – V. 83. – № 2. – P. 397–410.

140 Sherer, E. Calibration of the lutetium-hafnium clock / E. Sherer, C. Munker, K. Mezger // Science. – 2001. – V. 293. – P. 683–687.

141 Osipova, T.A. U–Pb Age and Analysis of the Lu–Hf Isotope System of Zircon from Granitoids of the Final Phases of Neplyuev Pluton (Southern Urals) / T.A. Osipova, M.V. Zaitseva, S.L. Votyakov // Doklady Earth Sciences. – 2018. – V. 481. – Part 2. – P. 1045–1049

142 Piazolo, S. Trace element homogeneity from micron- to atomic scale: Implication for the suitability of the zircon GJ-1 as a trace element reference material / S. Piazolo, E. Belousova, A. La Fontaine, Ch. Corcoran, J.M. Cairney // Chemical Geology. – 2017. – V. 456. – P. 10-18.

143 Taylor, S.R., McLennan, S.M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell. Oxford. – 1985. – P. 1-312

144 Dawson, P. The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO4) / P. Dawson, M.M. Hargreave, G.R. Wilkinson // Journal of Physics C: Solid State Physics. $-1971. - V. 4. - N_{\odot}$ 2. -P. 240-256.

145 Kolesov, B.A. The dynamic properties of zircon studied by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy / B.A. Kolesov, C.A. Geiger, T. Armbruster // European Journal of Mineralogy. $-2001. - V. 13. - N_{\odot} 5. - P. 939-948$.

146 Syme, R.W.G. Raman spectrum of synthetic zircon (ZrSiO4) and thorite (ThSiO)4 / R.W.G. Syme, D.J. Lockwood, H.J. Kerr // Journal of Physics C: Solid State Physics. $-1977. - V. 10. - N_{\odot}. 8. - P. 1335.$

147 Palenik, C.S. Radiation damage in zircon / C.S. Palenik, L. Nasdala, R.C. Ewing // Amer. Miner. – 2003. – V. 88. – P. 770–781.

148 Pidgeon, R.T. The interpretation of complex zircon U-Pb systems in Archaean granitoids and gneisses from the Jack Hills, Narryer Gneiss Terrane, Western Australia / R.T. Pidgeon, S.A. Wilde // Precambrian Research. – 1998. – V. 91. – № 3-4. – P. 309-332.

149 Zhang, M. Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study / M. Zhang, E.
K. H. Salje, I. Farnan, A. Graeme-Barber, P. Daniel, R. C. Ewing, A.M. Clark, H. Leroux //
Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – V. 12. – № 8. – P.1915–1925.

150 Balan, E. Surface chemistry of weathered zircons / E. Balan, P. Trocellier, J, Jupille, E. Fritsch, J.P. Muller, G. Calas // Chemical Geology. – 2001. – V. 181. – № 1-4. – P.13–22.

151 Nasdala, L. Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research / L. Nasdala, D.C. Smith, R. Kaindl, M.A. Ziemann // EMU Notes in Mineralogy. $-2004. - V. 6. - N_{\odot} 9. - P. 1-63.$

152 Váczi, T., Nasdala, L. Electron-beam-induced annealing of natural zircon: a Raman spectroscopic study // Physics and Chemistry of Minerals. –2017. –V. 44. –№ 6. – P. 389-401.

153 Краснобаев, А.А. Цирконы алмазоносных комплексов Урала и проблема их коренных источников / А.А. Краснобаев, С.Л. Вотяков, В.Я. Левин, В.Н. Анфилогов // Литосфера. – 2003. – №. 3. – С. 25–40.

154 Agashev, A.M. Source rejuvenation vs. re-heating: Constraints on Siberian kimberlite origin from U-Pb and Lu-Hf isotope compositions and geochemistry of mantle zircons / A.M. Agashev, M.V. Chervyakovskaya, I.T. Serov, A.V. Tolstov, E.V. Agasheva, S.L. Votyakov // Lithos. – 2020. – V. 364-365. – P. 1-10

155 Zaitsev, A.I., Smelov, A.P. Isotope Geochronology of Rocks of Kimberlite Formation in the Yakutian Province. Offset, Yakutsk. – 2010. – 108 pp. (in Russian)

156 Smelov, A.P. Kimberlites of the Manchary pipe: a new kimberlite field in Central Yakutia. / A.P. Smelov, A.P. Andreev, Z.A. Altukhova, S.A. Babushkina, K.A. Bekrenev, A.I. Zaitsev, E.D. Izbekov, O.V. Koroleva, V.M. Mishnina, A.V. Okrugin, O.B. Oleinikov, A.A. Surnin // Russian Geology and Geophysics (Geologiya i Geofizika). – $2010. - V. 51. - N_{\rm P} 1. - P. 121-126 (153-159).$

157 Paquette, J.L. Age, provenance and Precambrian evolution of the Anabar shield from U-Pb and Lu-Hf isotope data on detrital zircons, and the history of the northern and central Siberian craton / J.L Paquette, D.A. Ionov, A.M. Agashev, A. Gannoun, E.I. Nikolenko // Precambrian Res. –2017. – V. 301. – P. 134–144.

158 Дэвис, Г.Л. Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные U-Pb методом по цирконам / Г.Л. Дэвис, Н.В. Соболев, А.Д. Харькив // Докл. АН СССР. -1980. – Т. 254. – № 1. – С. 175—179.

159 Griffin, W.L. The Siberian lithosphere traverse: mantle terranes and the assembly of the Siberian Craton / W.L. Griffin, C.G. Ryan, F.V. Kaminsky, S.Y. O'Reilly, L.M. Natapov, T.T. Win, P.D. Kinny, I.P. Ilupin // Tectonophysics. – 1999 – V. 310. – P. 1–35

160 Agashev, A.M. Geochemistry of kimberlites from the Nakyn field, Siberia:
Evidence for unique source composition. / A.M. Agashev, T. Watanabe, D.A. Budaev, N.P.
Pokhilenko, A.S. Fomin, K. Maehara, J. Maeda // Geology. – 2001. – V. 29. – P. 267-270.

161 Sun, J. Repeated kimberlite magmatism beneath Yakutia and its relationship to Siberian flood volcanism: Insights from in situ U–Pb and Sr–Nd perovskite isotope analysis / J. Sun, Ch.-Zh. Liu, S. Tappe, S.I. Kostrovitsky, F.-Y. Wu, D. Yakovlev, Y.-H. Yang, J.-H. Yang // Earth and Planetary Science Letters. – 2014. – V. 404. – P. 283–295.

162 Belousova, E. A. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type / E.A. Belousova, W.L. Griffin, S.Y. O'Reilly, N.I. Fisher // Contrib. Mineral. Petrol. – 2002. – V. 143. – P. 602–622.

163 Page, Z. Zircons from kimberlite: New insights from oxygen isotopes, trace elements, and Ti in zircon thermometry / Z. Page, B. Fua, N.T. Kita, J. Fournelle, M.J. Spicuzza, D.J. Schulze, F. Viljoen, M.A.S. Basei, J.W. Valley // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – V. 71. – P. 3887–3903

164 Sun, J. Mantle sources of kimberlites through time: A U-Pb and Lu-Hf isotope study of zircon megacrysts from the Siberian diamond fields / J. Sun, S. Tappe, S.I. Kostrovitsky, Ch-Zh Liu, S. Yu. Skuzovatov, F-Y Wu // Chemical Geology. – 2018. – V. 479. – P. 228–240

165 Woodhead, J. Tracking continental- scale modification of the Earth's mantle using zircon megacrysts / J. Woodhead, J. Hergt, A. Giuliani, D. Phillips, R. Maas // Geochemical Perspect. Lett. – 2017. – P. 1–6.

166 Zartman, R. E. Evidence from kimberlitic zircon for a decreasing mantle Th/U since the Archean / R.E. Zartman, S.H. Richardson // Chem. Geol. – 2005. – 220. – P. 263–283.

167 Belousova, E. A. Trace element composition and cathodoluminescence properties of southern African kimberlitic zircons / E.A. Belousova, W.L. Griffin, N.J. Pearson // Min. Mag. – 1998. – V. 62. – P. 355–366.

168 Hoskin, P. W. O. Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator / P. W. O. Hoskin, T.R. Ireland // Geology. – 2000. – V. 28. – P. 627–630.

169 Lepekhina, E.N., SHRIMP U-Pb dating of perovskite from kimberlites of Siberian platform (Verkhnyaya Muna and Alakit-Markha Fields) / E.N. Lepekhina, A.Y. Rotman, A.V. Antonov, S.A. Segeev // In proceedings of the 9th International Kimberlite Conference. 9IKC-A, Frankfurt, Germany. –2008. – P.00353.

170 Gonzalez, J. Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS / J. Gonzalez, X.L. Mao, J. Roy, S.S. Mao, R.E. Russo // J Anal At Spectrom. – 2002. – V. 17. – P. 1108–1113.

171 Agashev, A.M., Orihashi Y., Pokhilenko N.P., Serov I.V., Tolstov A.V., Nakai S. Age of Mirny Field Kimberlites (Siberia) and application of Rutile and Titanite for U–Pb dating of kimberlite emplacement by LA-ICP-MS / A.M. Agashev, Y. Orihashi, N.P. Pokhilenko, I.V. Serov, A.V. Tolstov, S. Nakai // Geoch. J. – 2016. – V. 50. – P. 431-438.

172 Spetsius, Z.V. Archean sulfide inclusions in Paleozoic zircon megacrysts from the Mir kimberlite, Yakutia: implications for the dating of diamonds / Z.V. Spetsius, E.A. Belousova, W.L. Griffin, S.Y. O'Reilly, N.J. Pearson // Earth and Planetary Science Letters. -2002 - V. 199. $- N_{\odot} 1$ -2. - P. 111-126.

173 Агашев, А.М. Изучение Lu-Hf И U-Pb систем и геохимии в цирконах их кимберлитов Якутии / А.М. Агашев, М.В. Червяковская, И.В. Серов, А.В. Толстов, С.Л. Вотяков // Минералы: строение, свойства, методы исследования. – 2019. – № 10. – С. 12-14.

174 Краснобаев, А.А. Новые данные по цирконовой геохронологоии Талдыкского блока Мугоджар / А.А. Краснобаев, Т.Б. Баянова // Труды ИГиГ УНЦ АН СССР. – 2006. – С. 297–300.

175 Вотяков, С.Л. Особенности метамиктного состояния цирконов на основе анализа их микроскопических изображений и данных электронно-зондового микроанализа / С.Л. Вотяков, Д.А. Замятин, Ю.В. Щапова, А.В. Поротников, А.А. Краснобаев // Доклады академии наук. – 2014. – Т. 457. – № 3. – С. 332–336

176 Краснобаев, А.А., Давыдов В.А. Цирконовая геохронология Талдыкского блока Мугоджар / А.А. Краснобаев, В.А. Давыдов // Доклады Академии наук. – 1999.
- Т.366. – №1. – С. 95–99.

177 Каллистов, Г.А., Осипова Т.А. Геология и геохимия синплутонических даек в Челябинском гранитоидном массиве (Южный Урал) / Г.А. Каллистов, Т.А. Осипова // Геодинамика и тектонофизика. – 2017. – Т. 8. – № 2. – С. 331–345.

178 Осипова, Т.А. Rb-Sr и U-Pb возраст гранитоидов заключительных фаз неплюевского плутона (Южный Урал): проблемы датирования // II международная геологическая конференция «Граниты и эволюция Земли: граниты и континентальная кора». – 2014. – С. 161–162.

179 Пушкарев, Е.В. Высокобарические гранатовые ультраосновные и основные породы в зоне главного уральского глубинного разлома на Южном Урале: геологическое положение, петрология, возраст и геодинамическая интерпретация / Е.В. Пушкарев, А.В. Рязанцев, А.А. Третьяков, А.А. Белова // Третья международная конференция «Ультрабазит- базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения». – 2009. – С. 119-124

180 Савко, К.А. Геохронология и вещественный состав габбродиориттоналитовых и гранодиорит-гранитных пород Таловской интрузии (Воронежский кристаллический массив) / К.А. Савко, В.Ю. Скрябин // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2012. – № 2. – С. 95-104.

181 Savko, K.A. 2.6 Ga high-Si rhyolites and granites in the Kursk Domain, Eastern Sarmatia: Petrology and application for the Archaean palaeocontinental correlations / K.A. Savko, A.V. Samsonov, N.V. Kholina, A.N. Larionov, M.V. Zaitseva, E.H. Korish, N.S. Bazikov, R.A. Terentiev // Precambrian Research. – 2019. – V. 322. – P. 170-192

182 Савко, К. А. Возраст и Lu-Hf изотопная систематика циркона из метапелитовых гранулитов Курско-Бесединского домена: свидетельства существования палеоархейской коры Курского блока Сарматии / К.А. Савко, А.В. Самсонов, М.В. Червяковская, Е.Х. Кориш, А.Н. Ларионов, Н.С. Базиков // Вестник

Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2020. – №3. – С. 30–44.

183 Савко, К. А. Петротип неоархейского атаманского комплекса гранитов Курского блока Сарматии: геохимия, геохронология, изотопная систематика / К.А. Савко., Н.В. Холина, А.В. Самсонов, Е.Х. Кориш, М.В. Червяковская, Н.С. Базиков, А.Н. Ларионов // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2020. – №2. С. 20-43

Приложение А

Данные микроэлементного, U-Pb- и Lu-Hf-изотопного состава циркона из различных пород Урала, Русской платформы и Якутии (база данных)

	Кимберлитовое поле, трубка, зерно, точка							
Элемент		Куранахское поле						
	Аллювии р. Кычкин	Мало-Куонамская	Рижанка					
	A33	A45	AG3-3	AG3-4	AG3-5			
Ti	6.02*	3.33	6.67	1.73	10.24			
Sr	0.12	0.056	н.о.	0.242	Н.О.			
Y	138.58	30.64	34.3	32.31	83.01			
Nb	2.21	1.74	1.74	2.46	3.27			
Ba	0.066	Н.О.	0.14	0.88	н.о.			
La	Н.О.	Н.О.	н.о.	0.044	0.027			
Ce	1.47	0.467	0.96	1.72	1.28			
Pr	0.101	Н.О.	н.о.	0.052	0.051			
Nd	1.6	0.196	0.225	0.62	0.67			
Sm	1.93	0.37	0.33	0.263	1.22			
Eu	1.09	0.143	0.156	0.233	0.689			
Gd	7.74	1.42	1.69	1.1	4.51			
Tb	1.85	0.226	0.456	0.298	0.98			
Dy	18.37	3.99	4.43	3.25	10.06			
Но	5.68	1.08	1.31	1.03	3.03			
Er	21.18	4.09	4.18	4.78	10.3			
Tm	3.8	0.84	0.84	0.835	1.82			
Yb	34.04	5.68	6.71	6.93	12.71			
Lu	5.63	0.94	0.98	1.39	2.13			
Hf	10343	14348	12816	11505	12589			
Та	5.22	2.32	2.28	3.85	3.68			
Pb	4.67	0.86	1.55	2.22	1.91			
Th	23.65	1.78	2.39	3.63	6.4			
U	47.41	5.91	9.25	14.89	13.66			
Th/U	0.50	0.30	0.26	0.24	0.47			

Таблица 1А – Микроэлементный состав зерен циркона из кимберлитов

Примечание: *здесь и далее в таблице содержание микроэлементов в ppm.

	Кимберлитовое поле, трубка, зерно, точка								
	Мирнинское поле								
	Интернац	иональная	Амакинская		Мир				
Элемент	In1	In2	AA2_1-3	AA2_1-4	AG1-9	AG1-10	AG1-11	AG1-12	
Ti	9.53	10.47	6.65	5.67	5.62	4.96	8.31	7.43	
Sr	Н.О.	Н.О.	0.091	0.074	н.о.	н.о.	Н.О.	0.084	
Y	32.07	31.55	8.19	23.53	41.47	38.37	39.8	51.25	
Nb	9.04	8.04	1.6	1.7	2.41	2.28	1.95	2.29	
Ba	Н.О.	0.06	0.06	Н.О.	н.о.	0.11	0.2	Н.О.	
La	Н.О.	0.0053	Н.О.	0.0043	н.о.	0.0093	Н.О.	Н.О.	
Ce	1.24	1.23	0.443	0.643	1.19	1.12	1.08	0.78	
Pr	Н.О.	0.031	Н.О.	0.0063	н.о.	0.0068	Н.О.	Н.О.	
Nd	0.233	0.19	Н.О.	0.079	0.17	н.о.	0.199	0.173	
Sm	0.28	0.36	Н.О.	0.185	0.35	0.34	0.24	0.232	
Eu	0.254	0.176	0.043	0.122	0.195	0.183	0.231	0.189	
Gd	1.24	1.78	0.407	1.01	1.32	1.44	1.33	1.58	
Tb	0.354	0.431	0.076	0.285	0.408	0.593	0.479	0.581	
Dy	4.23	4.03	0.73	2.56	5.09	4.36	4.26	5.98	
Но	1.17	1.29	0.315	0.708	1.59	1.34	1.23	1.87	
Er	3.92	4.06	1.03	3.01	5.77	5.39	5.02	6.7	
Tm	0.75	0.73	0.186	0.593	1.04	1.19	1.14	1.25	
Yb	6.61	5.35	1.66	4.56	10.3	10.3	8.13	11.39	
Lu	1.19	0.91	0.259	0.775	1.51	1.7	1.53	2.11	
Hf	26760	25119	15224	15795	13482	14628	15173	15814	
Та	5.2	4.68	2.04	1.8	2.86	2.93	3.12	2.38	
Pb	1.69	1.48	0.69	0.97	2.34	2.14	1.85	1.64	
Th	4.8	4.89	0.843	1.48	2.81	2.43	2.6	2.51	
U	6.14	6.13	3.22	4.67	9.99	8.75	9.3	6.97	
Th/U	0.78	0.80	0.26	0.32	0.28	0.28	0.28	0.36	

Продолжение таблицы 1А

	Кимберлитовое поле, трубка, зерно, точка							
				Чомурда	хское поле			
	Дружба			Хайрыгастах				
Элемент	A37	A38	A43	A44	NZ1-1	NZ1-2	NZ1-4	NZ1-5
Ti	13.92	3.95	11.78	10.6	2.71	17.03	7.97	3.74
Sr	0.063	н.о.	н.о.	н.о.	Н.О.	0.051	н.о.	Н.О.
Y	50.05	66.48	81.29	44.01	298.05	54.8	35.87	30.88
Nb	2.88	1.59	5.81	2.43	3.33	3.21	1.93	1.99
Ba	0.056	н.о.	н.о.	0.13	н.о.	н.о.	н.о.	Н.О.
La	н.о.	н.о.	н.о.	0.0114	н.о.	н.о.	н.о.	0.0053
Ce	1.03	0.93	1.21	0.826	2.2	1.017	0.545	0.63
Pr	0.036	0.037	0.028	0.021	0.039	0.038	0.0151	<0,0257
Nd	0.74	0.69	0.324	0.44	0.69	0.71	0.189	0.05
Sm	0.95	0.62	0.71	0.86	1.34	0.63	0.328	0.34
Eu	0.476	0.577	0.517	0.346	1.36	0.5	0.132	0.189
Gd	3.06	4.01	3.14	2.75	10.04	3.38	1.01	1.14
Tb	0.878	0.884	0.999	0.665	3.1	0.815	0.426	0.309
Dy	7.46	9	9.52	6.08	38.47	7.84	4.35	4.2
Но	1.57	2.5	2.92	1.57	12.61	2.23	1.365	1.13
Er	6.3	8.1	10.47	5.93	45.69	7.23	5.48	4.64
Tm	0.982	1.3	2.06	0.965	8.07	1.095	0.917	0.828
Yb	8.64	10.9	15.45	7.95	58.91	8.44	7.69	6.88
Lu	1.035	1.84	2.26	1.13	9.06	1.39	1.135	1.16
Hf	15303	10130	11669	13107	9100	14675	13324	11084
Та	2.89	1.64	6.65	2.59	3.86	3.02	2.1	1.77
Pb	1.97	2.03	4.76	1.93	12.62	2.44	1.39	2.2
Th	4.29	4.31	7.71	3.1	22.33	4.6	3.19	3.62
U	6.56	7.61	19.68	5.64	43.06	8.06	5.84	6.96
Th/U	0.65	0.57	0.39	0.55	0.52	0.57	0.55	0.52

Продолжение таблицы 1А
			Изс	топны	іе отнош	ения	Bos	Возраст, млн		
Зерно, точка	Поле	Трубка	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ
A33	Аллювий	і́ р. Кычкин	0.17	0.02	0.0241	0.0008	160	18	154	5
A45		M-K	0.23	0.08	0.0333	0.0028	209	66	211	17
AG3-3	L'ave		0.27	0.06	0.0383	0.0022	242	47	242	14
AG3-4	кур	Риж	0.25	0.03	0.0375	0.0013	227	27	237	8
AG3-5			0.24	0.03	0.0341	0.0014	219	28	216	8
In1		Uuman	0.42	0.10	0.0562	0.0032	356	68	352	19
In2		интер	0.43	0.11	0.0578	0.0036	360	77	362	22
AA2_1-3		A	0.73	0.18	0.0569	0.0057	554	105	357	35
AA2_1-4	M	Амак	0.26	0.13	0.0599	0.0047	234	102	375	28
AG1-9	мирн		0.43	0.05	0.0580	0.0020	361	37	363	12
AG1-10		Мир	0.43	0.06	0.0575	0.0022	365	40	360	13
AG1-11			0.48	0.07	0.0607	0.0026	401	47	380	16
AG1-12			0.45	0.06	0.0580	0.0024	377	43	364	15
A37			0.61	0.09	0.0666	0.0033	484	59	416	20
A38		Π	0.52	0.07	0.0678	0.0029	427	49	423	17
A43		дружоа	0.43	0.04	0.0576	0.0017	363	29	361	10
A44	II		0.42	0.10	0.0574	0.0038	359	73	360	23
NZ1-1	ЧОМ		0.50	0.05	0.0665	0.0021	410	35	415	13
NZ1-2		X 7 S	0.51	0.03	0.0667	0.0015	419	23	416	9
NZ1-4	1	лаир	0.51	0.08	0.0665	0.0030	416	56	415	18
NZ1-5	1		0.52	0.07	0.0686	0.0027	424	44	428	16

Таблица 2А – U-Pb-датировки циркона из кимберлитов

Примечание: Кур – Куранахское поле, Мирн – Мирнинское поле, Чом – Чомурдахское поле; М-К – трубка Мало-Куонамская, Риж – трубка Рижанка, Интер – трубка Интернациональная, Амак – трубка Амакинская, Хайр – трубка Хайрыгастах

Зерно, точка	Поле	Трубка	¹⁷⁶ Yb/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf, (2σ)	εHf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hfi	$\epsilon H f_{(t)}$	$T_{\rm DM}$
A33	Алл Кі	ювий р. ычкин	0.001757	0.000060	0.282870(22	3.5	0.282870	6.9	527
A45		М-К	0.000240	0.000008	0.282906(20)	4.7	0.282906	9.3	480
AG3-3	1/xm		0.000359	0.000012	0.282889(25)	4.1	0.282889	9.5	499
AG3-4	кур	Риж	0.000890	0.000029	0.282938(25)	5.9	0.282938	11.2	429
AG3-5			0.000797	0.000023	0.282898(22)	4.5	0.282898	9.3	486
In1		Uuton	0.000201	0.000007	0.282078(22)	- 24.5	0.282078	-16.5	1611
In2		интер	0.000222	0.000007	0.282119(21)	- 23.1	0.282119	-15.0	1554
AA2_1 -3		Arrow	0.000059	0.000002	0.282798(32)	0.9	0.282798	9.0	626
AA2_1 -4	Мирн	Амак	0.000078	0.000003	0.282808(32)	1.3	0.282808	9.2	610
AG1-9			0.000562	0.000019	0.282758(25)	-0.5	0.282758	7.4	685
AG1- 10			0.000518	0.000017	0.282817(26)	1.6	0.282817	9.6	598
AG1- 11		Мир	0.000513	0.000017	0.282785(31)	0.5	0.282785	8.8	643
AG1- 12			0.000553	0.000018	0.282774(25)	0.1	0.282774	8.2	654
A37			0.000282	0.000008	0.282590(16)	-6.4	0.282590	2.8	911
A38		Πατητίδο	0.000635	0.000019	0.282654(23)	-4.2	0.282654	5.0	828
A43		дружоа	0.000729	0.000023	0.282603(21)	-6.0	0.282603	2.0	895
A44	Have		0.000312	0.000009	0.282592(19)	-6.4	0.282592	1.6	909
NZ1-1	ЧОМ		0.000506	0.000014	0.282678(21)	-3.3	0.282678	5.9	788
NZ1-2]	Voŭn	0.003994	0.000125	0.282633(23)	-4.9	0.282632	4.2	858
NZ1-4]	лаир	0.000405	0.000013	0.282622(24)	-5.3	0.282622	3.8	869
NZ1-5			0.000184	0.000005	0.282639(21)	-4.7	0.282639	4.8	843

Таблица 3А – Данные изотопного состава Hf в зернах циркона из кимберлитов

Примечание: Кур – Куранахское поле, Мирн – Мирнинское поле, Чом – Чомурдахское поле; М-К – трубка Мало-Куонамская, Риж – трубка Рижанка, Интер – трубка Интернациональная, Амак – трубка Амакинская, Хайр – трубка Хайрыгастах Таблица 4А – Микроэлементный состав типичных зерен циркона из россыпей р. Молодо

2				
Элемент	2M-4	2M-12	2M-21	2M-33
Ca	н/о	н/о	н/о	н/о
Sa	258	316	316	275
Ti	21.8	6.4	8.8	4.0
V	н/о	0.092	н/о	н/о
Cr	н/о	н/о	н/о	н/о
Ni	н/о	н/о	н/о	н/о
Sr	н/о	н/о	0.086	н/о
Y	80.6	99.1	53.9	23.1
Nb	1.1	3.2	2.0	2.2
Mo	0.08	н/о	0.04	н/о
La	0.02	н/о	0.01	н/о
Ce	0.96	1.02	0.57	0.67
Pr	0.06	н/о	н/о	0.01
Nd	0.81	н/о	0.61	0.03
Sm	1.1	0.78	1.0	0.22
Eu	0.63	0.37	0.57	0.08
Gd	4.5	3.7	3.0	1.2
Tb	1.1	1.0	0.9	0.27
Dy	10.6	12.0	8.0	2.9
Ho	3.1	3.9	2.1	1.0
Er	11.4	14.0	7.1	3.5
Tm	1.9	2.8	1.2	0.50
Yb	17.4	20.8	8.3	4.2
Lu	2.6	3.4	1.3	0.66
Hf	10076	9082	12460	11198
Та	0.83	3.3	1.6	3.0
W	н/о	н/о	н/о	н/о
Pb206	1.3	5.1	0.8	1.1
Th	10.4	5.6	2.8	2.5
U	10.3	21.0	7.2	9.5
Th/U	1.01	0.27	0.38	0.26

Элемент Зерно, точка								
Элемент	1_1_2	1_9	1_19	1_22	1_32	3_11	3_17	3_28
Ca	н/о							
Sa	327	270	294	311	311	367	441	371
Ti	6.6	27.6	4.1	13.8	3.9	19.2	14.3	7.1
V	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	0.084	н/о	0.087
Cr	н/о	3.23						
Ni	н/о							
Sr	н/о	0.072	0.046	н/о	н/о	0.047	н/о	0.098
Y	72.6	138.1	51.6	217.3	49.2	86.9	364.7	69.6
Nb	1.4	1.0	1.0	2.0	2.1	10.0	12.2	1.6
Mo	н/о							
La	н/о	н/о	0.01	н/о	0.01	н/о	0.04	0.04
Ce	0.89	1.48	0.834	2.01	0.79	1.42	6.06	0.74
Pr	н/о	0.10	н/о	н/о	н/о	0.10	0.25	0.03
Nd	н/о	1.36	0.274	н/о	0.112	0.76	4.25	0.75
Sm	1.3	1.4	0.35	1.8	0.45	1.4	5.9	1.0
Eu	0.54	0.7	0.26	1.2	0.22	0.7	3.1	0.65
Gd	4.7	7.5	1.6	12.0	1.8	4.7	21.8	4.1
Tb	1.1	2.0	0.56	2.4	0.58	1.2	6.1	1.0
Dy	9.6	15.9	4.8	29.9	5.3	12.8	56.4	9.4
Но	2.6	5.1	1.7	8.5	2.1	3.4	14.5	2.5
Er	8.2	21.2	7.6	30.1	7.2	10.7	47.0	8.4
Tm	1.2	4.0	1.5	5.0	1.1	1.6	7.7	1.7
Yb	12.8	29.4	12.3	40.1	10.8	14.1	58.4	10.6
Lu	1.3	5.9	2.1	5.4	1.6	2.1	9.3	2.1
Hf	11878	11181	9704	9435	12073	13669	10182	13331
Та	1.5	1.4	1.4	3.0	3.3	8.4	10.7	1.8
W	н/о	н/о	н/о	н/о	0.05	н/о	0.0	н/о
Pb206	1.2	1.4	2.1	7.1	2.1	2.4	12.4	1.2
Th	4.3	19.9	3.6	80.9	3.6	6.1	259.7	4.4
U	12.4	15.3	14.3	70.5	14.6	15.2	135.5	10.4
Th/U	0.34	1.31	0.25	1.15	0.25	0.40	1.92	0.42

Таблица 5А – Микроэлементный состав типичных зерен циркона из россыпей р. Эбелях

3enuo	Содер	жание	, ppm	Из	вотопн	ые отнош	ения	Воз	раст,	млн. ле	Т
точка	• • •			²⁰⁷ Pb/		²⁰⁶ Pb/		²⁰⁷ Pb/		²⁰⁶ <i>Pb</i> /	
10 IKu	^{206}Pb	Th	U	^{235}U	1σ	^{238}U	1σ	^{235}U	1σ	^{238}U	1σ
			r	Poc	сыпь р	о. Молодо	1	[1		
2M-1	-	-	-	0.25	0.11	0.022	0.003	228	91	138	20
2M-2_1	-	-	-	0.27	0.05	0.038	0.002	243	40	239	12
2M-2_2	-	-	-	0.30	0.03	0.041	0.001	263	23	257	7
2M-3	-	-	-	0.17	0.02	0.025	0.001	160	22	161	6
2M-4	-	-	-	0.29	0.04	0.028	0.001	255	34	176	8
2M-6	-	-	-	0.17	0.01	0.025	0.001	157	11	157	4
2M-7	-	-	-	0.26	0.04	0.024	0.001	232	35	152	8
2M-11	-	-	-	0.28	0.03	0.028	0.001	253	27	176	7
2M-12	-	-	-	0.63	0.06	0.071	0.002	496	37	444	13
2M-17	-	-	-	0.19	0.02	0.028	0.001	176	19	177	6
2M-20_1	-	-	-	0.27	0.04	0.029	0.001	244	33	184	9
2M-21	-	-	-	0.26	0.06	0.025	0.002	232	50	160	12
2M-32	-	-	-	0.23	0.09	0.033	0.002	211	72	208	15
2M-33	-	-	-	0.31	0.06	0.031	0.002	272	47	196	13
2M-46	-	-	-	0.37	0.09	0.03305	0.00255	320	64	210	16
				Poc	сыпь	р. Эбелях					
1_1_2	1.4	4.1	12.0	0.46	0.10	0.031	0.003	385	72	195	19
1_2	7.8	27.2	63.4	0.22	0.04	0.032	0.002	201	33	202	10
1_9	1.4	16.8	12.7	0.21	0.05	0.028	0.002	195	41	177	11
1_17_1	11.0	54.0	81.1	0.25	0.02	0.035	0.001	225	13	224	5
1_19	5.6	11.2	38.3	0.27	0.03	0.038	0.001	241	21	241	7
1_20_1	1.6	3.3	10.1	0.33	0.06	0.041	0.002	290	43	260	13
1_22	6.0	55.2	57.4	0.20	0.02	0.027	0.001	185	16	173	5
1_28	2.7	6.3	17.7	0.28	0.05	0.039	0.002	248	37	248	12
1_32	1.7	2.5	10.6	0.28	0.07	0.041	0.003	252	53	258	17
3_4	2.0	5.5	14.0	0.35	0.06	0.037	0.002	306	46	235	13
3_11	1.9	3.9	13.8	0.26	0.05	0.036	0.002	233	44	228	14
3_12	0.7	4.6	6.5	0.20	0.08	0.030	0.003	189	71	193	18
3_17	7.3	98.2	78.3	0.23	0.02	0.025	0.001	207	18	158	5
3_27	0.6	4.4	6.2	0.46	0.11	0.026	0.003	382	74	167	17
3_28	1.5	4.3	9.6	0.30	0.07	0.042	0.003	265	52	264	17

Таблица бА – 6-1 б-датировки цирконов из россынси р. Молодо и Эбслих	Таблица 6А – U-Pb-датировки цирконов из россыг	лей р	. Молодо и Эбелях	
--	--	-------	-------------------	--

Примечание: общий Pb фиксируется в точках 2М-4, 2М-7, 2М-20_1; содержание 1.11, 2.27, 0.92 % по изотопу ²⁰⁶Pb

Зерно, точка	¹⁷⁶ Yb/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	2σ	εHf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hfi	εHf _(t)	$T_{\rm DM}$
		Ро	оссыпь р. Мо	олодо				
1_1_2	0.000635	0.000019	0.282891	0.000015	4.2	0.282891	8.5	498
1_9	0.002132	0.000071	0.282872	0.000020	3.5	0.282872	7.3	528
1_19	0.000953	0.000033	0.282895	0.000017	4.4	0.282895	9.8	488
1_22	0.002586	0.000080	0.282818	0.000020	1.6	0.282818	5.4	602
1_32	0.000373	0.000012	0.282884	0.000014	3.9	0.282884	9.6	508
3_11	0.000759	0.000023	0.282804	0.000014	1.1	0.282804	6.1	619
3_17	0.007514	0.000215	0.282835	0.000016	2.2	0.282834	5.7	578
3_28	0.000569	0.000018	0.282882	0.000016	3.9	0.282882	9.6	514
		Р	оссыпь р.Эб	белях				
2M-2_2	0.000787	0.00003	0.28276	0.00003	-0.5	0.282757	5.0	688
2M-4	0.001065	0.00004	0.28278	0.00002	0.4	0.282784	4.4	644
2M-7	0.001136	0.00004	0.28282	0.00003	1.5	0.282815	5.1	595
2M-12	0.001444	0.00005	0.28260	0.00002	-6.1	0.282599	3.6	903
2M-20	0.001035	0.00004	0.28284	0.00002	2.2	0.282835	6.3	575

Таблица 7А – Данные изотопного состава Hf в зернах циркона из россыпей р. Молодо и Эбелях

Таблица 8А – Микроэлементный состав центральной и краевой части зерен циркона К1098

7				Зерно	, зона			
Элемент,	4	5_2	10	1	2	7	21	29
изотоп	Обол.	Обол.	Обол.	Ядро	Ядро	Ядро	Ядро	Ядро
Al	73	266	210	1891	1468	25569	1481	442
Ca	Н.О.	н.о.	262	1014	н.о.	1094	Н.О.	221
Ti	3.4	41	7.3	33	47	34	43	8.0
Fe	287	н.о.	137	10281	9347	10594	7064	1106
Sr	0.29	Н.О.	0.60	8.5	4.2	14	3.8	2.3
Y	767	1985	3057	3137	2093	1690	2816	2197
Nb	10	5.7	8.1	51	76	29	66	19
Ba	0.77	0.20	0.70	30	28	452	11	8.5
La	3.4	2.0	6.8	58	25	21	38	30
Ce	94	16	28	447	122	127	363	157
Pr	3.4	0.79	3.7	49	17	18	34	25
Nd	29	7.1	25	338	126	130	235	137
Sm	15	9.4	27	181	86	77	144	81
Eu	2.7	1.2	5.2	28	12	12	23	16
Gd	29	45	101	277	151	122	208	124
Tb	5.9	15	26	53	23	23	47	34
Dy	64	192	319	421	194	187	395	312
Но	25	77	116	122	66	57	120	88
Er	131	357	489	563	339	268	532	373
Tm	37	73	96	142	95	71	140	83
Yb	386	598	763	1597	1058	807	1477	798
Lu	84	119	140	309	219	179	285	139
Hf	12085	7942	7296	9848	9031	6819	12838	11327
Та	1.8	1.4	1.6	33	34	18	44	5.0
²⁰⁸ Pb	8.4	4.7	5.1	28	27	21	24	6.3
²⁰⁶ Pb	134	91	86	709	575	238	422	138
Th	187	71	111	293	430	190	313	149
U	442	246	258	2177	1676	677	1363	517
Th/U	0.42	0.29	0.43	0.13	0.26	0.28	0.23	0.29
Ce/Ce*	28	13	5.6	8.4	5.9	6.5	10	5.7
Eu/Eu*	0.13	0.06	0.10	0.12	0.11	0.12	0.14	0.16

Зерно	Соде	ржание	, ppm		Изот	опные отног	пения	Bo	зраст,	млн.лет	
точка	²⁰⁶ Pb	U	Th	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵	σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸	σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵	σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸	σ
				U		<u> </u>		U		U	
5 1	78	202	113	0.66	0.13	0.0810	0.0052	517	80	508	21
5.2	20	74	24	0.00	0.15	0.0820	0.0052	432	102	508	31
5_2	29 50	156	24	0.55	0.13	0.0820	0.0064	432 500	102	308	30 25
5_5	59	150	71	0.64	0.11	0.0802	0.0043	500	00	497	25
5_4	64	169	/6	0.60	0.12	0.0806	0.0050	480	//	500	30
5_5	90	239	117	0.61	0.11	0.0794	0.0043	483	67	493	26
18_2	85	267	123	0.50	0.03	0.0625	0.0014	409	22	391	8
4_1	175	602	308	0.48	0.05	0.0601	0.0022	396	37	376	13
4_2	238	673	279	0.58	0.04	0.0731	0.0016	464	24	455	10
4_4	119	429	236	0.43	0.04	0.0577	0.0018	361	30	361	11
4_8	135	516	288	0.41	0.04	0.0547	0.0018	348	30	343	11
4_9	130	487	263	0.42	0.06	0.0560	0.0024	353	42	351	15
4_10	136	500	247	0.42	0.04	0.0573	0.0019	359	31	359	12
4_11	228	848	355	0.37	0.04	0.0565	0.0017	316	27	354	11
10_1	52	157	59	0.55	0.05	0.0669	0.0020	444	32	418	12
11_7	103	372	197	0.57	0.05	0.0585	0.0017	458	31	366	11
13_1	111	459	113	0.39	0.05	0.0532	0.0023	337	40	334	14
13_2	94	444	116	0.63	0.11	0.0469	0.0032	498	68	295	20
13_11	85	346	123	0.46	0.07	0.0583	0.0028	383	49	365	17
18_1	193	603	294	0.48	0.02	0.0627	0.0009	397	12	392	5
21_11	80	287	137	0.42	0.03	0.0544	0.0011	357	19	341	7
23_1	153	547	187	0.43	0.03	0.0550	0.0012	365	20	345	7
23_5	186	633	227	0.45	0.02	0.0577	0.0008	378	10	361	5
29_4	183	680	173	0.40	0.02	0.0527	0.0009	338	13	331	5
30_1	221	694	320	0.54	0.03	0.0625	0.0011	440	17	391	6
30_2	163	429	200	0.60	0.03	0.0743	0.0013	476	19	462	8
30_3	91	260	90	0.61	0.04	0.0681	0.0016	486	26	425	9
12_1	84	279	111	0.53	0.03	0.0653	0.0014	430	22	407	8
12_2	100	309	119	0.62	0.04	0.0706	0.0017	492	26	440	10
12_3	73	225	82	0.59	0.03	0.0707	0.0014	467	21	440	8
12_5	54	192	53	0.48	0.03	0.0615	0.0013	396	21	384	8
12_6	58	189	47	0.54	0.05	0.0679	0.0021	435	34	424	12
4 3	143	495	257	0.43	0.04	0.0602	0.0018	362	30	377	11
						Ядро				<u> </u>	
4 5	595	2017	493	0.52	0.03	0.0617	0.0013	428	20	386	8
7.2	511	1718	554	0.46	0.04	0.0636	0.0018	385	27	398	11
7_3	305	1031	279	0.48	0.05	0.0634	0.0020	399	32	396	12
7_5	413	1412	532	0.53	0.04	0.0628	0.0018	429	29	393	11
7_7	517	1721	634	0.49	0.04	0.0645	0.0018	403	28	403	11
11_2	355	1303	475	0.47	0.03	0.0559	0.0014	391	22	350	8
11_5	383	1280	302	0.49	0.03	0.0625	0.0013	407	19	391	8

Таблица 9А – U-Рb-датировки зерен циркона К1098

г

Продолжение	таблицы	9A
-------------	---------	----

Зерно	Соде	ржание	, ppm		Изот	опные отног	пения	Возраст, млн.лет			
точка	²⁰⁶ Pb	U	Th	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵	σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	σ	$207 Pb/^{235}$	σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	σ
12_4	495	1534	420	0.46	0.05	0.0610	0.0022	383	37	382	13
21_8	560	1923	408	0.48	0.02	0.0612	0.0008	400	11	383	5
33_3	596	2355	513	0.48	0.02	0.0578	0.0010	396	14	362	6
33_4	494	2015	516	0.45	0.02	0.0561	0.0010	378	14	352	6
33_5	443	1907	517	0.42	0.02	0.0533	0.0010	353	15	334	6
36_1	408	1753	733	0.56	0.03	0.0536	0.0010	451	18	336	6
36_2	413	1808	783	0.48	0.03	0.0527	0.0010	395	17	331	6
7_1	460	1407	495	0.53	0.05	0.0698	0.0021	431	31	435	13
7_4	501	1660	486	0.50	0.04	0.0647	0.0019	408	29	404	11
7_6	397	1360	460	0.52	0.05	0.0627	0.0020	424	33	392	12
11_6	433	1588	508	0.46	0.03	0.0573	0.0013	384	20	359	8
4_6	593	2045	365	0.55	0.04	0.0607	0.0015	446	25	380	9
33_1	347	1487	364	0.49	0.02	0.0529	0.0009	405	15	332	6
4_7	182	645	292	0.50	0.05	0.0591	0.0019	411	32	370	11
11_4	233	765	286	0.48	0.03	0.0632	0.0015	400	22	395	9
13_3	151	838	463	0.57	0.04	0.0404	0.0012	455	29	255	8
13_6	118	577	229	0.61	0.06	0.0470	0.0017	482	37	296	10
13_7	162	839	394	0.61	0.05	0.0444	0.0015	481	34	280	9
13_8	148	731	471	0.54	0.05	0.0469	0.0015	437	32	295	9
13_9	137	766	361	0.49	0.05	0.0417	0.0016	405	36	263	10
13_10	173	935	541	0.73	0.07	0.0436	0.0016	558	40	275	10
29_1	165	642	277	0.53	0.02	0.0504	0.0007	433	13	317	4
29_2	181	929	1024	0.62	0.02	0.0382	0.0005	492	13	242	3
29_3	191	1168	790	0.53	0.02	0.0321	0.0004	430	11	203	3
36_4	198	1053	658	0.68	0.04	0.0436	0.0011	526	25	275	7
36_5	215	1148	720	0.72	0.05	0.0436	0.0012	552	29	275	8

D=				3	ерно, то	чка			
Элемент	14-2	33-2	106	114-3	52	1-2_4	1-2_5	3-5_1	3-6_1
Al	12	н.о.	н.о.	52	203	183	11703	13148	1583
Ti	2	н.о.	4	2	23	28	29	1894	1356
Fe	Н.О.	60	Н.О.	43	27	270	410	27794	6383
Sr	н.о.	Н.О.	н.о.	Н.О.	Н.О.	8.9	152	64.6	179
Y	695	1773	1832	1034	233	632	408	308	1193
Nb	0.4	1.6	5.9	2.8	1.1	0.8	1	9.8	13.8
Ba	н.о.	Н.О.	1.8	2.7	8	15.6	154	202	670
La	0.063	0.37	0.73	2.7	7.6	30.7	6.9	218	822
Ce	13	42	71	75	56	142	49	1041	3681
Pr	0.29	1.51	0.59	1.81	7.7	22.0	7.2	181	543
Nd	6.4	14.0	9.2	9.6	44.6	101	34.1	826	2030
Sm	4.8	16.1	9.4	9.46	9.62	17.5	7.45	82.7	158
Eu	3.42	6.57	4.43	4.78	2.67	6.33	2.47	21.8	29.8
Gd	21.9	86.0	40.7	26.5	10.2	24.7	12.7	48.3	82.8
Tb	5.72	18.92	13.41	7.55	1.86	5.37	3.26	5.34	14.09
Dy	59.5	173	153	86.7	20.3	58.1	37.9	39.6	111
Но	19.2	62.58	58.01	34.89	6.89	19.55	12.3	11.0	38.04
Er	96.3	260	269	145	32.4	90.1	54.7	43.8	163
Tm	23.2	63.9	59.7	34.4	8.87	19.1	12.1	8.28	38.4
Yb	220	576	554	359	76	207	135	88.7	403
Lu	42.0	108	117	72.1	17.6	42.7	29.1	16.3	75.2
Hf	6784	7599	10062	8308	7947	5262	7882	788	8508
Та	0.36	0.91	2.07	1.48	0.45	0.26	0.19	0.39	0.78
Th	693	3685	4728	5523	856	1736	2978	507	2098
U	1118	4199	4947	4853	909	1664	2368	729	2463
Th/U	0.6	0.9	1	1.1	0.9	1	1.3	0.7	0.9

Таблица 10А – Микроэлементный состав центральной и краевой части типичных

зерен циркона Чл-484

Domito	Содержание, ррт			Изотопные отношения				Возраст, млн.лет			
зерно, точка	²⁰⁶ Pb	²³² Th	^{238}U	$\frac{207}{Pb}/$	1σ	²⁰⁶ <i>Pb</i> /	1σ	²⁰⁷ <i>Pb/</i>	1σ	$\frac{206}{238}$ Pb/	1σ
11	222	011	740	²³³ U	0.00	^{230}U	0.0000	2350	10	²³⁰ U	
	222	211	/42	0.81	0.02	0.0654	0.0008	600	12	408	<u> </u>
14-2	225	093	5145	0.45	0.02	0.0554	0.0008	574	11	247	<u> </u>
24-1	261	018	1242	0.83	0.02	0.0555	0.0007	022 260	0	257	4
29-2	201	918	540	0.44	0.01	0.0370	0.0008	509 692	9	200	5
33-1	123	2695	349	0.90	0.05	0.0620	0.0009	220	14	210	3
33-2	/04	2005	4199	0.58	0.01	0.0493	0.0007	530	9	202	4
40-2	140	384	500	0.60	0.03	0.0028	0.0013	J17 195	$\frac{21}{20}$	222	0 7
52	97	409 856	000	0.01	0.03	0.0592	0.0011	403	20	265	6
56.2	193	800	909 750	0.70	0.03	0.0383	0.0010	516	10	400	6
50-2	1/9	124	739	0.00	0.02	0.0040	0.0010	270	14	400	0
60	199	750	900	0.43	0.02	0.0391	0.0010	269	13	214	5
72.1	197	139	900	0.44	0.02	0.0349	0.0009	551	13	260	5
72-1	042 600	4/02	2077	0.72	0.02	0.0520	0.0008	225	12	209	5
72-2	009	10/1	3077	0.39	0.01	0.0530	0.0008	244	10	221	5
77-1	090	5901 655	4349	0.40	0.01	0.0528	0.0008	344 129	21	277	3 0
77.2	100	1250	020	0.34	0.03	0.0002	0.0013	430 540	21 16	377	0
774	269	1452	900	0.72	0.03	0.0525	0.0008	549	10	329	5
//-4	569	1435	1001	0.81	0.03	0.0530	0.0010	544	19	227	5
82	308 724	2003	2770	0.71	0.02	0.0550	0.0008	259	14	357	5
03 95 1	1125	2033	5462	0.42	0.01	0.0384	0.0008	216	10	227	5
04	222	1802	1464	0.41	0.01	0.0537	0.0008	255	10	261	5
94	742	2020	2454	0.42	0.02	0.0577	0.0009	333	12	301	5
90-1	743	<i>292</i> 0 <i>16</i> 05	2219	0.40	0.01	0.0543	0.0008	500	11	227	5
90-2	1025	2221	1267	0.79	0.03	0.0504	0.0008	390	10	272	5
90	1055	<u> </u>	4307	0.44	0.02	0.0535	0.0009	371	11	372	5
100	402	1700	1807	0.38	0.02	0.0535	0.0009	325	12	330	5
112-1	18/16	0588	7956	0.38	0.02	0.0528	0.0009	323	10	360	5
112-1	525	2052	2327	0.42	0.01	0.0575	0.0008	3/9	10	3/19	5
112-2	881	3303	3834	0.41	0.02	0.0580	0.0008	380	10	363	5
114-2	1108	5523	4853	0.43	0.01	0.0576	0.0008	369	10	361	5
119	1339	<i>1</i> 288	5783	0.45	0.01	0.0584	0.0008	375	10	366	5
120	1143	5621	4968	0.45	0.01	0.0580	0.0008	375	11	363	5
120	650	2808	2819	0.13	0.02	0.0581	0.0008	367	11	364	5
127-2	317	1169	1378	0.59	0.02	0.0580	0.0009	473	14	363	5
132-1	1440	9252	6378	0.50	0.02	0.0569	0.0009	410	12	356	5
132-2	1393	10081	6600	0.30	0.02	0.0532	0.0008	341	11	334	5
132-3	1223	5460	5717	0.42	0.02	0.0539	0.0008	354	12	338	5
143-1	861	3715	4002	0.44	0.02	0.0542	0.0008	372	12	340	5
143-2	1298	7700	6144	0.44	0.02	0.0532	0.0008	368	12	334	5
151	1815	2115	8863	0.41	0.02	0.0516	0.0008	347	12	324	5
154-2	727	2942	3322	0.43	0.02	0.0551	0.0009	365	14	346	6
166-1	1564	13461	7639	0.47	0.02	0.0515	0.0009	392	15	324	5
166-2	833	3214	3958	0.41	0.02	0.0530	0.0009	351	14	333	6
173-1	1370	3496	6437	0.40	0.02	0.0536	0.0010	345	14	336	6
180-1	318	1824	1483	0.81	0.04	0.0540	0.0010	605	23	339	6

Таблица 11А – U-Pb-изотопные данные для зерен циркона Чл-484

200110	Соде	ржание,	ppm	Изото	пные с	тношени	1Я	Возраст, млн.лет			
зерно, точка	²⁰⁶ Pb	²³² Th	^{238}U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ	$^{206}Pb^{\prime}$ ^{238}U	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ
180-2	366	1272	1759	0.47	0.03	0.0523	0.0010	389	18	329	6
193	457	1494	2162	0.46	0.03	0.053	0.001	381	20	334	7
218-2	245	3723	1130	0.74	0.05	0.055	0.001	560	27	343	7
1-2_1	278	1106	1435	0.40	0.02	0.047	0.001	340	15	299	5
1-2_4	376	1736	1663	0.58	0.02	0.057	0.001	464	15	355	5
1-2_5	522	2977	2368	0.62	0.02	0.056	0.001	492	14	349	5
3-5_1	141	507	728	0.58	0.04	0.051	0.001	467	23	320	7
3-6_1	459	2098	2462	0.48	0.02	0.049	0.001	399	17	308	6
3-7_3	344	1651	1832	0.40	0.02	0.049	0.001	340	16	311	6
3-7_4	323	1258	1666	0.58	0.03	0.052	0.001	463	20	320	6
4-4_1	670	2278	3179	0.39	0.02	0.054	0.001	333	16	340	7
4-4_2	954	4567	4533	0.40	0.02	0.054	0.001	342	16	338	7
5-7_1	152	673	543	0.70	0.05	0.071	0.002	537	32	443	12

Продолжение таблицы 11А

Примечание. Результаты для зерен, в которых не обнаружен нерадиогенный Рb.

	1	I	I	ſ	1		
Зерно, точка	U-Рb- возраст, млн. л.	$(2\sigma)^{176}Yb/^{177}Hf$	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf (2σ)	$^{176}Hf/^{177}Hf$ (2 σ)	$^{176}Hf/^{177}Hf_{t}$	$\mathcal{E}Hf_{(t)}$	<i>Т</i> _{DM,} млн.лет
11	408	0.0172(13)	0.00073(3)	0.282625(29)	0.282619	3.6	881
24-1	347	0.0579(34)	0.00196(6)	0.282665(61)	0.282652	3.4	852
33-2	310	0.0405(36)	0.00149(4)	0.282650(42)	0.282641	2.2	862
48-2	393	0.0062(3)	0.00027(2)	0.282641(24)	0.282639	3.8	855
52	365	0.0166(8)	0.00066(3)	0.282627(26)	0.282622	2.7	880
56-2	400	0.0222(26)	0.00093(4)	0.282657(37)	0.282265	4.5	841
64-2	370	0.0268(33)	0.00111(3)	0.282675(28)	0.282668	4.5	817
69	344	0.0263(1)	0.00104(3)	0.282651(31)	0.282645	3.1	850
72-1	369	0.0229(4)	0.00089(3)	0.282657(34)	0.282651	3.5	854
72-2	333	0.0205(2)	0.00091(5)	0.282599(54)	0.282593	1.0	922
77-1	331	0.0451(21)	0.00169(3)	0.282627(28)	0.282616	1.8	901
77-2	377	0.0092(6)	0.00039(3)	0.282624(28)	0.282622	3.1	868
85-1	337	0.0514(26)	0.00196(4)	0.282610(43)	0.282598	1.3	930
106	336	0.0383(10)	0.00148(3)	0.282624(27)	0.282614	1.8	902
108	332	0.0430(4)	0.00170(3)	0.282624(26)	0.282614	1.7	904
114-3	361	0.0255(6)	0.00104(3)	0.282607(25)	0.282600	1.9	913
132-1	356	0.0225(6)	0.00094(3)	0.282625(29)	0.282619	2.2	896
132-3	338	0.0496(6)	0.00191(3)	0.282634(26)	0.282622	2.1	896
193	334	0.0225(1)	0.00095(3)	0.282605(27)	0.282599	1.2	914
1-2_1	299	0.0140(2)	0.00044(17)	0.282967(170)	0.282965	13.4	393
1-2_4	355	0.0244(4)	0.00075(9)	0.282758(93)	0.282753	7.1	692
1-2_5	349	0.0268(3)	0.00084(21)	0.282558(205)	0.282552	0.4	951
3-5_1	320	0.0172(3)	0.00056(10)	0.282682(99)	0.282678	3.7	797
3-6_1	308	0.0640(9)	0.00195(12)	0.282772(116)	0.282761	6.8	677
3-7_3	311	0.0566(22)	0.00174(14)	0.282606(143)	0.282596	0.6	929
3-7_4	320	0.0615(8)	0.00176(12)	0.282895(124)	0.282884	11.0	514
4-1_2	366	0.0442(2)	0.00128(9)	0.282741(90)	0.282732	6.6	727
4-4_1	340	0.0302(4)	0.00095(7)	0.282620(72)	0.282614	1.9	893
4-4_2	338	0.0209(8)	0.00069(8)	0.282748(83)	0.282743	6.4	707
5-7_1	443	0.0352(6)	0.00106(18)	0.282629(176)	0.282620	4.4	875

Таблица 12А – Результаты исследования Lu–Hf изотопной системы в зернах циркона Чл-

484

Таблица 13А – U-Рb-датировки циркона NP-47

		ЛА-ИСП-МС ¹		SHRIMP ²				
Зерно,	Vouvopuur	$^{206}Pb/^{238}U^{1},$	$^{207}Pb/^{235}U^{3},$	Конкорина	$^{206}Pb/^{238}U^{1},$	$^{207}Pb/^{235}U^{1}.$		
точка	конкордия,	млн. лет	млн. лет	Конкордия, $(\pm 1\sigma)$	млн. лет	млн. лет		
	млн. лет (±1б)	(±1σ)	(±1o)	MJH. JET (± 10)	(±1o)	(±1σ)		
3_1		351 ± 16	288 ± 75		362 ± 5	372 ± 30		
4_2	$368 \pm 6;$	378 ± 13	355 ± 63	260 ± 2	363 ± 5	364 ± 12		
8_1	CKBO =	371 ± 18	349 ± 89	$360 \pm 2;$	366 ± 5	352 ± 24		
6_1	0.0003	368 ± 12	375 ± 58	CKDO = 0.041	353 ± 5	356 ± 11		
14_1		388 ± 18	444 ± 65		355 ± 5	354 ± 13		
16_1		346 ± 19	369 ± 64		363 ± 5	369 ± 15		

Примечание. ¹ - авторские данные; ² - данные ВСЕГЕИ; ³ - возраст, полученный по

уравнениям радиоактивного распада.

Таблица 14А — Значения изотопных отношений ${}^{176}Yb/{}^{177}Hf$, ${}^{176}Lu/{}^{177}Hf$ и ${}^{176}Hf/{}^{177}Hf$ в зернах циркона NP-47

Кратер	d, мкм	-	ЛА-ИСП-МС	1	ЛА-ИСП-МС ²				
		$^{176}Yb/^{177}Hf$	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ <i>Hf</i> / ¹⁷⁷ <i>Hf</i>	¹⁷⁶ Yb/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ <i>Hf</i> / ¹⁷⁷ <i>Hf</i>		
		(2σ)	(2σ)	(2σ)	(Err)	(Err)	(Err)		
3_1	50	0.0128 (3)	0.00022(2)	0.28275(2)	0.00482(22)	0.0001275(11)	0.000757(6)		
3_1	25	0.0101(3)	0.00021(3)	0.28276(3)	0.00483(22)	0.0001273(11)	0.282737(0)		
4_1	25	0.0060(1)	0.00013(5)	0.28271(5)	0.00268(18)	0.0000844(14)	0.282709(57)		
11_1	25	0.0258(7)	0.00066(3)	0.28269(3)	0.01324(54)	0.0004899(43)	0.282675(3)		
13_1	50	0.0613(8)	0.00146(2)	0.28270(2)	0.00779(27)	0.0002877(8)	0.282576(5)		
13_2	50	0.0166(3)	0.00043(2)	0.28268(2)	-	-	-		

Примечание: ¹ - авторские данные; ² - данные ВСЕГЕИ.

Таблица 15А —Значения изотопных отношений ${}^{176}Hf/{}^{177}Hf_i$, ϵ (Hf) и модельного возраста в зернах циркона NP-47

Кратер			ЛА-ИСП	I-MC ¹		ЛА-ИСП-МС ²					
	d, мкм	$^{176}Hf^{177}Hf_{i}$	ε Hf (+2 σ)	$\begin{array}{c} T_{DM} \\ (\pm 2\sigma) \end{array}$	T_{DMC}^{c} (±2 σ)	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf _i	εHf	T _{DM} млн пет	T _{DMC} млн.пет		
		(20)	(-20)	млн.лет	млн.лет						
3_1	50	0.282747(21)	6.8 ± 0.7	701 ± 28	923 ± 46	0 282757	7 4	696	806		
3_1	25	0.282761(30)	7.3 ± 1.1	681 ± 42	890 ± 68	0.262737	7.4	080	690		
4_1	25	0.282708(50)	6.0 ± 1.7	755 ± 68	995 ± 111	0.282709	5.6	752	1008		
11_1	25	0.282694(28)	3.7 ± 1.0	784 ± 40	1089 ± 65	0.282672	4.3	806	1090		
13_1	50	0.282696(16)	5.1 ± 0.5	797 ± 22	1068 ± 36	0.292574	2.4	0.40	1267		
13 2	50	0.282678(17)	4.5 ± 0.6	808 ± 23	1086 ± 38	0.282574	∠.4	940	1207		

Примечание: ¹ - авторские данные, рассчитанные с учетом всех полученных значений в

рамках измерительной сессии; ² - данные ВСЕГЕИ, рассчитанные по среднему измеренному значению.

Таблица 16А – Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его «конкордантности» Con (%) для типичных зон зерен циркона 8034, значение накопленной авторадиационной дозы D_α. Ddpa

Зерно, точка	U, ppm	Th, ppm	Возраст ¹ , млн. л.	σ	Con, %	σ	D _α . 10 ¹⁸ , α-pac π/Γ	Ddpa ²
6_1	187	143	2053	16	100	1.1	2.91	0.14
8_1	106	72	2052	20	100	1.2	1.62	0.08
4_1	102	69	2068	18	100	1.1	1.58	0.08
9_1	747	194	2046	12	100	0.8	10.61	0.51
2_1	239	190	2050	15	100	1.0	3.72	0.18
1_1	171	127	2052	20	99	1.2	2.65	0.13
5_1	305	258	2046	12	99	0.8	4.78	0.23
3_1	186	136	2050	13	101	0.9	2.87	0.14
7_1	116	9	2055	19	99	1.2	1.61	0.08
10_1	201	59	2051	16	99	1.0	2.88	0.14

<u>10_1</u> 201 59 2051 10 99 1.0 2.00 0.14 Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$, млн.лет. [Савко, Скрябин, 2012]; ² – степень радиационного повреждения.

Таблица 17А – Данные изотопного состава Hf в зернах циркона 8034

Зерно, точка	¹⁷⁶ Yb/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	$\pm 2\sigma$	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hfi	$\epsilon H f_{(t)}$	$\pm 2\sigma$	$T_{\rm DM}$	$T_{\rm DMC}$
1_1	0.027724	0.000867	0.281619	17	0.281585	3.8	0.6	2278	2423
2_1	0.038137	0.001097	0.281678	32	0.281635	5.4	1.1	2218	2324
3_1	0.037397	0.001153	0.281623	22	0.281578	3.6	0.8	2289	2439
4_1	0.043862	0.001315	0.281637	28	0.281586	3.9	1.0	2279	2424
5_1	0.072374	0.002147	0.281621	3	0.281537	2.1	1.1	2355	2547
6_1	0.019724	0.000621	0.281593	25	0.281568	3.2	0.9	2301	2460
7_1	0.028868	0.000885	0.281655	34	0.281621	5.1	1.2	2229	2343
8_1	0.033951	0.000986	0.281605	34	0.281566	3.4	1.2	2296	2452
9_1	0.022676	0.000744	0.281598	22	0.281569	3.3	0.8	2300	2459
10_1	0.038035	0.001111	0.281632	35	0.281589	4.0	1.2	2274	2416

Таблица 18А – Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его «конкордантности» Con (%) для типичных зон зерен циркона LK-104, значение накопленной авторадиационной дозы D_α, Ddpa

Зерно,	U,	Th,	Возраст ¹ ,		Con,		$D = 10^{18} \approx magr/r$	
точка	ppm	ppm	млн. л.	σ	%	σ	D_{α} . 10 ¹⁰ , α -pacil/1	Ddpa ²
15_1re	59	70	2468	42	117	1.8	1.30	0.06
5_1	92	51	2486	19	117	1.0	1.88	0.09
1_1	134	188	2607	16	105	1.0	3.34	0.16
9_1	173	175	2640	23	105	1.6	4.19	0.20
4_1	45	134	2569	28	104	1.5	1.32	0.06
13_1	406	248	2624	17	104	0.8	9.19	0.44
11_1	90	57	2603	18	102	1.2	2.01	0.10
8_1	63	71	2600	20	101	1.3	1.51	0.07
7_1	88	88	2619	20	101	1.2	2.10	0.10
15_1	55	37	2593	23	100	1.4	1.23	0.06
12_1	46	42	2605	29	100	1.7	1.07	0.05
10_1	156	140	2600	21	99	1.1	3.62	0.17
2_1	84	77	2617	33	99	1.6	1.98	0.09
1_1re	84	82	2614	16	99	1.1	1.99	0.09
3_1	49	96	2600	22	98	1.5	1.30	0.06
14_1	50	39	2602	23	98	1.5	1.14	0.05
6 1	139	67	2627	11	98	1.2	3.09	0.15

Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb. млн. лет. [180]; ² – степень

радиационного повреждения.

Точка	¹⁷⁶ Yb/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	$\pm 2\sigma$	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hfi	$\epsilon H f_{(t)}$	$\pm 2\sigma$	$T_{\rm DM}$	$T_{\rm DMC}$
1	0.1026	0.00190	0.281060	66	0.280965	-5.3	2.4	3120	3441
2	0.0922	0.00174	0.280984	75	0.280898	-7.7	2.6	3214	3594
3	0.0373	0.00075	0.280961	52	0.280923	-6.6	1.9	3157	3503
4	0.1022	0.00210	0.280959	186	0.280854	-7.9	6.2	3224	3608
5	0.1062	0.00208	0.281190	66	0.281086	-1.1	2.4	2962	3182
6	0.0884	0.00169	0.281228	116	0.281143	1.1	4.0	2868	3029
7	0.0536	0.00099	0.281146	79	0.281096	-0.6	2.8	2929	3129
8	0.0487	0.00097	0.281082	79	0.281033	-2.8	2.8	3016	3271
9	0.0778	0.00149	0.281002	68	0.280927	-6.6	2.4	3166	3517
10	0.0672	0.00121	0.281165	289	0.281105	0.5	10.5	2885	3057
10_1	0.0900	0.00176	0.281054	81	0.280966	-4.4	2.9	3084	3381
11	0.0508	0.00103	0.280913	43	0.280861	-8.9	1.5	3247	3649
12	0.0268	0.00056	0.281023	77	0.280995	-3.8	2.7	3047	3323
13	0.0277	0.00059	0.281046	66	0.281017	-3.7	2.3	3045	3320
14	0.0559	0.00108	0.281177	54	0.281123	0.4	1.9	2895	3073
15	0.0244	0.00053	0.280954	39	0.280928	-6.6	1.4	3152	3494

Таблица 19А – Данные изотопного состава Нf в зернах циркона LK-104

Таблица 20А – Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его «конкордантности» Con (%) для типичных зон зерен циркона 3554, значение накопленной авторадиационной дозы D_α, Ddpa

Зерно, точка	U, ppm	Th, ppm	Возраст ¹ , млн. л.	σ	Con, %	σ	D _α . 10 ¹⁸ , α-pacπ/г	Ddpa ²
12_1	1290	47	2857	8	111	1.6	31.78	1.52
19_1	1016	17	2836	4	103	1.6	24.55	1.17
2_1	1056	17	2840	6	102	1.7	25.61	1.22
10_1	1264	20	2850	4	102	1.7	30.88	1.47
17_1	1223	31	2846	4	100	1.7	29.82	1.42
9_1	159	82	3410	11	107	1.6	6.32	0.30
1_1	175	99	3339	8	104	1.7	6.62	0.32
21_1re	750	46	2827	11	108	1.6	18.13	0.86
21_1	1005	53	2824	4	104	1.6	24.22	1.16
4_1	1283	41	2836	4	102	1.6	31.11	1.48
21_1re2	1318	45	2827	6	101	1.7	31.76	1.51
14_1	1273	25	2828	8	100	1.7	30.60	1.46
6_1	1339	38	2833	8	99	1.7	32.36	1.54
8_1	2146	28	2849	3	100	1.7	52.36	2.50
13_1	151	75	3466	24	106	1.7	6.26	0.30
3_1	266	110	3334	10	101	1.7	9.86	0.47
18_1	140	75	3367	8	102	1.7	5.40	0.26
7_1	845	464	3384	3	103	1.6	33.09	1.58
15_1	130	71	3459	8	104	1.7	5.40	0.26
5_1	153	79	3466	8	102	1.7	6.36	0.30
11_1	136	68	3467	8	102	1.7	5.66	0.27
20_1	138	79	3536	16	101	1.8	6.11	0.29
16_1	151	85	3535	7	99	1.7	6.66	0.32

Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$ млн. лет. [182]; ² – степень радиационного повреждения.

№ точки	¹⁷⁶ Yb/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	$\pm 2\sigma$	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hfi	$\epsilon H f_{(t)}$	$\pm 2\sigma$	$T_{\rm DM}$	$T_{\rm DMC}$
16_1	0.0646	0.00176	0.280720	54	0.280600	3.3	1.9	3576	3665
20_1	0.0664	0.00188	0.280663	67	0.280535	1.0	2.4	3666	3812
5_1	0.0716	0.00197	0.280507	53	0.280376	-6.3	1.8	3887	4175
11_1	0.0808	0.00228	0.280635	53	0.280483	-2.6	1.9	3737	3941
13_1	0.0663	0.00188	0.280606	57	0.280481	-2.6	2.0	3743	3939
15_1	0.0573	0.00168	0.280625	49	0.280513	-1.4	1.6	3695	3864
3_1	0.0569	0.00152	0.280622	48	0.280524	-4.0	1.7	3685	3846
7_1	0.0463	0.00122	0.280642	38	0.280564	-2.6	1.3	3630	3755
18_1	0.0720	0.00182	0.280615	53	0.280498	-4.9	1.9	3724	3910
4_1	0.0759	0.00221	0.280673	84	0.280553	-14.6	3.0	3687	4220
6_1	0.0643	0.00186	0.280757	46	0.280656	-11.0	1.6	3538	3975
8_1	0.0736	0.00219	0.280725	56	0.280606	-12.7	2.0	3619	4099
14_1	0.1173	0.00368	0.280728	83	0.280528	-15.5	3.0	3756	4337
21_1	0.0768	0.00218	0.280705	61	0.280587	-13.4	2.1	3638	4143
21_1re	0.0787	0.00225	0.280779	44	0.280656	-11.0	1.6	3537	3988
21_1re2	0.0768	0.00240	0.280725	69	0.280595	-13.1	2.5	3616	4132

Таблица 21А – Данные изотопного состава Hf в зернах циркона 3554

Таблица 22А – Содержание U, Th, U-Pb-возраст, степень его «конкордантности» Con (%) для типичных зон зерен циркона 1544, значение накопленной авторадиационной дозы D_α. Ddpa

-								
Зерно,	U,	Th,	Возраст ¹ ,		Con,		D 10^{18} a pace/r	
точка	ppm	ppm	млн. л.	σ	%	σ	D_{α} . 10, u-pacii/1	Ddpa ²
3_2	2914	2012	1162	44	562	0.7	21.36	1.02
15_2	1386	888	2212	16	340	0.4	23.63	1.13
15_1	596	663	2355	9	177	0.3	12.05	0.57
1_1	144	81	2502	11	141	0.5	2.98	0.14
8_2	105	34	2548	13	120	0.6	2.15	0.10
3_1	147	103	2554	14	153	0.5	3.21	0.15
14_1	375	270	2585	8	112	0.4	8.40	0.40
16_1	864	574	2596	5	108	0.5	19.32	0.92
12_1	2006	1364	2610	3	100	0.2	45.43	2.17
10_1	130	74	2588	15	106	0.7	2.84	0.14
7_1	61	31	2590	14	100	0.9	1.32	0.06
5_1	184	112	2592	8	100	0.5	4.08	0.19
9_1	369	309	2604	7	103	0.8	8.50	0.41
2_1	105	50	2604	11	101	0.7	2.29	0.11
6_1	147	88	2605	9	101	0.5	3.29	0.16
13_1	1445	731	2609	3	101	0.3	31.89	1.52
9_2	173	84	2613	10	102	0.6	3.81	0.18
11_1	1901	1584	2620	3	100	0.3	44.30	2.11
4_1	76	42	2631	12	101	0.7	1.72	0.08
8_1	115	101	3181	7	102	0.5	4.01	0.19

 8_1 115
 101
 3181
 7
 102
 0.5
 4.01
 0.19

 Примечание: ¹ – возраст по изотопному отношению ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, млн. лет [183]; ² – степень

радиационного повреждения.

Зерно, точка	¹⁷⁶ Yb/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	±2σ	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hfi	$\varepsilon H f_{(t)}$	$\pm 2\sigma$	$T_{\rm DM}$	$T_{\rm DMC}$
9.1	0.269019	0.006477	0.281460	73	0.281137	0.8	2.6	2935	3119
7.1	0.011540	0.000380	0.281030	34	0.281011	-3.6	1.2	3048	3311
10.1	0.018081	0.000588	0.281005	50	0.280971	-5.0	1.8	3100	3402
9.2	0.077797	0.001992	0.281048	92	0.280948	-5.8	3.2	3143	3483
6.1	0.019651	0.000678	0.280984	73	0.280950	-5.8	2.6	3123	3449
4.1	0.017326	0.000592	0.280973	25	0.280943	-6.0	0.9	3138	3462
11.1	0.089424	0.002581	0.281052	33	0.280923	-6.8	1.2	3188	3556
2.1	0.020823	0.000676	0.280938	30	0.280904	-7.4	1.1	3186	3550
5.1	0.019403	0.000603	0.280921	37	0.280891	-7.9	1.3	3205	3577
13.1	0.129423	0.003436	0.280982	27	0.280810	-10.8	1.0	3368	3844
8.1	0.024737	0.000692	0.280713	24	0.280671	-2.5	0.8	3495	3682

Таблица 23А – Данные изотопного состава Hf в зернах циркона 1544