

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Червяковская Мария Владимировна

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

1.4.2. Аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в лаборатории физических и химических методов исследования ФГБУН Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук

- Научный руководитель** – доктор геолого-минералогических наук, академик РАН, **Вотяков Сергей Леонидович**
- Официальные оппоненты** – **Васильева Ирина Евгеньевна**, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск, главный научный сотрудник Аналитического отдела Группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов;
- Ганеев Александр Ахатович**, доктор физико-математических наук, профессор, ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург, руководитель группы спектрометрии;
- Палесский Станислав Владиславович**, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, старший научный сотрудник Лаборатории изотопно-аналитической геохимии

Защита состоится «08» февраля 2023 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4284>

Автореферат разослан «___» _____ 20___ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенов
Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 ($ZrSiO_4$), типичного акцессорного минерала магматических, метаморфических и осадочных горных пород, концентратора Hf, U, Th и лантаноидов, минерала-геохронометра и геотермобарометра. Геохронометрические и термобарометрические исследования циркона базируются на данных по его микроэлементному составу и значениям изотопных отношений $^{206}Pb/^{238}U$, $^{207}Pb/^{235}U$, $^{208}Pb/^{232}Th$, $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{176}Hf/^{177}Hf$ и $^{176}Lu/^{177}Hf$. Последние используются для U-Pb-датирования минерала и расчета модельного Hf-возраста источника вещества; отношение $^{176}Hf/^{177}Hf$, 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 $^{176}Hf/^{177}Hf$, несущее информацию о возрастной гетерогенности источников магм, и модельный возраст минерала T_{DM} [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 низкзатратный 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-МС-анализа 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 элементной погрешности измерения, коррекция содержания изотопов Pb на используемом МС [4, 5]. 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, 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 низкокзатратный 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 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 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 оптико-спектроскопических 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 МС NexION 300S и многоколлекторном МС 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 авторадикационной дозы $D_{\text{эк}}$). 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 МС NexION 300S и многоколлекторном МС 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 МС 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 ОС: для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ - 0.07-0.59 и 0.38-1.4; для $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ - 0.7-2.3 и 0.62-4.4 и для $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ - 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 различных пород Урала и Русской платформы, кимберлитовых трубок и алмазонасных 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 внутрिलाбораторных 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 MC 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 ИГТ 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), предоставленных коллегами-геологами Агашевым А.М., Желонкиным Р.Ю., Земнуховым А.Л., Каллистовым Г.А., Краснобаевым А.А., Осиповой Т.А., 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 де-

струкции, 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 экспресс-оценку 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 алмазносных россыпей Якутии), подтверждающие достоверность и правильность полученных данных для проб, различающихся генезисом, условиями посткристаллизационной эволюции, текстурой зерен (от гомогенных до существенно полигенных и полихронных), возрастом (от 65 до 3500 млн. лет), составом (содержанием $206\text{Pb} = 0.3\text{-}900$, $\text{U} = 3\text{-}5000$, $\text{Th} = 0.5\text{-}7500$ ppm), степенью радиационной деструкции (от высококристаллических до практически аморфных с дозой α -облучения от 0.002 до $52 \cdot 10^{18}$ α -расп/г).

Степень достоверности и 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).

Публикации. 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.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы №АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН и гранта РФФИ №17-05-00618 и 20-05-00403 с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие которого осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-680).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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.

Глава 2. Аппаратура и техника эксперимента

В главе 2 представлено описание аппаратуры, техники эксперимента, использованных реактивов, рабочих растворов, газов, ОС циркона, методики анализа состава минерала с использованием микрозонда Cameca SX100 и СЭМ Jeol JSM6390LV, а также методики определения параметров спектров КРС на конфокальном спектрометре КРС LabRAM HR800 Evolution с возбуждением от He-Ne лазера и спектров КЛ на СЭМ Jeol JSM6390LV с приставкой Horiba H-CLUE iHR500. В главе представлены технические характеристики многоколлекторного МС Neptune Plus и квадрупольного МС NexION 300S, а также ЛА-приставки NWR 213, на которых реализованы авторские методики определения микроэлементного состава и изотопных отношений в цирконе; кратко описана методика выделения зерен акцессорных цирконов из горных пород и их подготовка для ЛА-ИСП-МС-анализа.

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

3.1. ЛА-ИСП-МС методика определения микроэлементного состава

В разделе представлены этапы разработки ЛА-ИСП-МС-методики определения микроэлементного состава циркона и ряда силикатных минералов на МС NexION 300S с ЛА-приставкой NWR 213. Стабильное введение аэрозоля от ЛА-приставки в МС без использования специальных устройств-гомогенизаторов достигается путем оптимизации параметров ЛА и МС на сертифицированных ОС; автором диссертации использован ряд международных ОС циркона, а также стандартные стекла NIST SRM 612 и 610; последние использованы для корректировки дрейфа прибора при абляции «в линию» (длина ~ 700 мкм; скорость 70 мкм/с; 4 прохода лазера за время абляции) (при абляции стекол в точку за непродолжительное время образуется глубокий кратер и происходит расфокусировка лазерного пучка). Для корректировки дискриминации ионов по массе и фракционирования использовался метод внутреннего стандарта (содержание SiO₂ масс.% для силикатных минералов). Выполнены оценки уровня сигнала, чувствительности и метрологические показатели измерения стандартных стекол при различном диаметре кратера d (рис.1); проанализирован дрейф чувствительности МС за время одной измерительной сессии (последняя снижается за 8 ч для всех элементов в

$K_d=1.05\div 1.62$ раза); приведено сопоставление авторских результатов определения состава ОС циркона с литературными данными. Обоснован вывод, что методика позволяет выполнять анализ РЗЭ и других элементов в цирконе и силикатных минералах при их содержании выше 0.1 ppm.

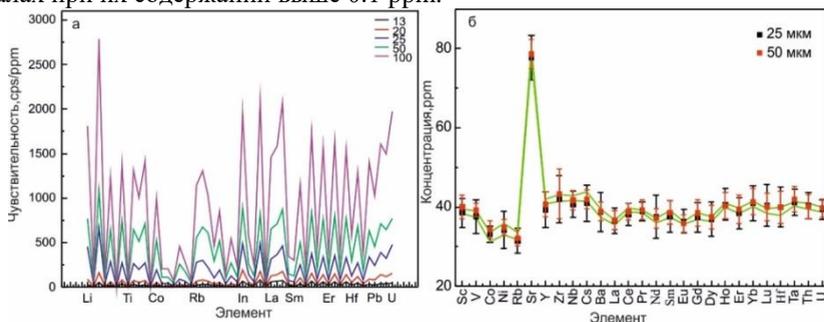


Рис.1. Показатели чувствительности методики в стеклах NIST SRM 610 (а) и 612 (б) при $d=13, 20, 25, 50, 100$ мкм (а) и отклонение результатов от «истинного» значения, согласно [8] (б)

3.2. Определение изотопных отношений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и Pb/U-датирование циркона

В разделе представлены этапы разработки ЛА-ИСП-МС-методики определения U-Pb-изотопного состава в цирконе на MC Neptune Plus и NexION 300S с ЛА-приставкой NWR 213, а также процедура обработки аналитических данных. Определены оптимальные параметры МС и ЛА-приставки для измерения изотопных отношений. Выполнен анализ неопределенности измерения изотопных отношений. Представлена сравнительная характеристика использования МС и приставки для ЛА в конфигурациях (Neptune + NWR 213) и (NexION + NWR 213). Отработана схема определения изотопных отношений с последующим расчетом U-Pb-возраста. Оценен вклад элементного фракционирования по значению показателя η (тангенс угла наклона линии регрессии, нормированный на значение точки ее пересечения с осью ординат), который характеризует относительное изменение изотопного отношения во время ЛА; исследованы зависимости показателя η от параметров абляции (диаметра, частоты повторения импульсов, плотности энергии лазерного излучения) (рис.2). Продемонстрированы метрологические характеристики методики (рис.3).

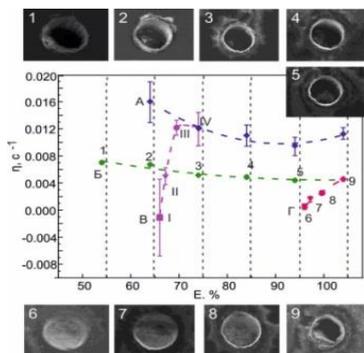


Рис.2. Вариации параметра элементного фракционирования (η , с^{-1}) для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в ОС Mud Tank и формы кратеров в зависимости от плотности энергии излучения E (1-9) и частоты повторения импульсов (I-IV - 4, 5, 10, 20 Гц): а, в - $d=25$; б, г - $d=50$ мкм. Цветные пунктиры – тренды изменения; погрешность – 2σ ; конфигурация Neptune Plus+NWR 213.

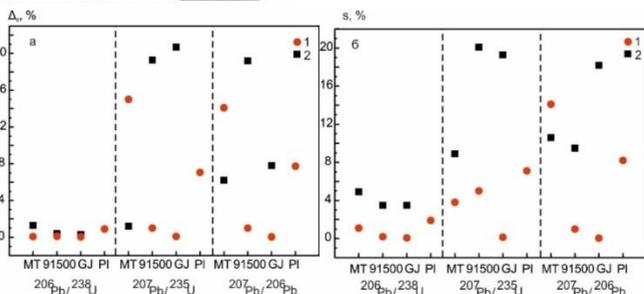


Рис.3. Значения показателя правильности измерения ($\pm\Delta_c$, %, А) и стандартного отклонение (повторяемость) результатов измерения (s , %, Б) для изотопных отношений Pb/U и Pb/Pb в ОС циркона в конфигурациях NexION 300S + NWR 213 (1) и Neptune Plus + NWR 213 (2). Число кратеров – 3; MT – Mud Tank; PI – Plesovice.

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

В разделе представлены этапы разработки ЛА-ИСП-МС-методики определения Lu-Hf-изотопного состава в цирконе, реализованной на ИСП-МС Neptune Plus с ЛА-приставкой NWR 213.

С использованием ОС циркона проведена оптимизация операционных параметров МС и ЛА-приставки, отработка процедуры корректировки эффектов фракционирования, дискриминации ионов по массе и изобарических помех. Выполнен анализ неопределенности единичного измерения значения отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, которая составила 0.002-0.008 % в виде 2σ (при $d=50$ мкм); неопределенность измерения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ выше в 1.5-2 раза при $d=25$ мкм. Проведено однофакторное планирование эксперимента: получено, что при соотношении Lu/Hf = 1/50 и более, методику применять не рекомендуется из-за некорректной компенсации изобарного влияния; при соотношении Yb/Hf в диапазоне 1/1000-1/10 отклонение значения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ от истинного не наблюдается.

С целью увеличения локальности последовательного изучения U-Pb и Lu-Hf изотопных систем представлена сравнительная характеристика применения двух подходов: из соседних участков зерна (подход 1) и из одной точки (подход 2); в табл.1 представлены полученные метрологические характеристики, которые свидетельствуют о возможности использования обоих подходов без значительной потери в качестве получаемых данных; но при малом объеме однородного фрагмента зерна возможна реализация лишь подхода 2.

Таблица 1. Значения U-Pb-возраста (млн. лет) и $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в ОС циркона

ОС циркона	d, мкм	N	Подход 1			Подход 2		
			Возраст, $\pm\sigma$,	N	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}\pm\sigma$	N	Возраст, $\pm\sigma$,	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}\pm\sigma$
Mud Tank	25	12	735 \pm 4	9	0.282509 \pm 7	5	735 \pm 7	-
	50	29	733 \pm 3	11	0.282504 \pm 4	5	-	0.282534 \pm 7
GJ-1	25	57	600 \pm 1	24	0.282032 \pm 6	5	601 \pm 4	-
	50	64	601 \pm 1	14	0.282071 \pm 4	5	-	0.282063 \pm 7
91500	25	16	1067 \pm 4	11	0.282307 \pm 10	5	1062 \pm 8	-
	50	45	1064 \pm 3	9	0.282334 \pm 4	5	-	0.282293 \pm 6
Plesovice	25	16	335 \pm 1	9	0.282475 \pm 8	5	338 \pm 2	-
	50	16	334 \pm 3	5	0.282492 \pm 6	5	-	0.282462 \pm 7

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

Представлены результаты апробации методик на серии международных ОС циркона GJ-1, Plesovice, 91500, Temora-2, Mud Tank. Определен микроэлементный состав 18 зерен ОС (50 определений; d=25 или 50 мкм): содержание U и Th в ОС Mud Tank, 91500, Temora-2, GJ-1, Plesovice - 17.7 \pm 0.4 и 9.6 \pm 0.3; 87 \pm 11 и 36 \pm 10; 150 \div 10 и 80 \div 6; 393 \pm 12 и 12.0 \pm 0.3; 755 \pm 37 и 93 \pm 9 ppm, соответственно. Определен U-Pb-изотопный состав и выполнены датировки 20 зерен ОС циркона (1200 определений) (табл.2); за период 04.2017-02.2021 гг. показатели повторяемости результатов измерения отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (в виде стандартного отклонения результатов s) составляют при d=25 мкм 0.07-0.59 и 0.7-2.3 %, соответственно, а при d=50 мкм - 0.38-1.4 и 0.44-4.2 % (табл.2); аналитический параметр конкордантности возрастных определений близок к 100 %.

Таблица 2. Значения U-Pb-возраста ОС циркона (млн. лет) и стандартное отклонение (повторяемость) результатов измерения (s, %) при различном d (мкм) (измерения за период 04.2017-02.2021 гг.; конфигурация NexION 300S+ NWR 213)

ОС	d	N	Возраст по отношениям и конкордии, ($\pm 2\sigma$, %)			s, %	
			$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	Конкордия	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$
Mud Tank	50	134	732 \pm 4	734 \pm 9	732 \pm 4	0.38	4.4
	25	306	600 \pm 1	603 \pm 2	600.5 \pm 0.5	0.16	0.70
GJ-1	50	313	600.4 \pm 0.9	601.7 \pm 1.5	601.0 \pm 0.5	0.63	0.62
	25	126	1065.0 \pm 3.5	1070 \pm 7	1065 \pm 3	0.59	2.0
91500	50	266	1064 \pm 3	1069 \pm 5	1065 \pm 3	0.50	2.7
	25	125	337.0 \pm 0.9	338.5 \pm 2.2	337.2 \pm 0.9	0.54	2.3
Plesovice	50	118	336.7 \pm 0.9	338.5 \pm 1.6	336.7 \pm 0.9	1.4	4.2
	25	11	418.0 \pm 3.5	413 \pm 7	417.6 \pm 3.5	0.07	1.3

Определен Lu-Hf-изотопный состав 25 зерен ОС (550 определений); за период 05.2017-02.2020 гг. показатель повторяемости результатов измерения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ составляет 0.007-0.02 и 0.006-0.01 % при $d=25$ и 50 мкм, соответственно (табл.3); расчетные значения параметра $\varepsilon\text{Hf}(t)=4.0\div 11.9$, $4.9\div 8.4$, $-14.6\div -10.6$, $-4.6\div -1.6$, $4.4\div 8.9$ и модельного Hf-возраста источника $T_{\text{DM}} = 833-1145$, $708-854$, $1598-1750$, $1017-1130$ и $1233-1405$ млн. лет для ОС Mud Tank, Temora-2, GJ-1, Plesovice, и 91500, соответственно.

Таблица 3. Значения отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в ОС циркона и стандартное отклонение (повторяемость) результатов измерения (s , %) при различном значении d (мкм) (измерения за период 05.2017-02.2020 гг.)

ОС	d	N	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} \pm 2\sigma$	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	23	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

Полученные результаты по микроэлементному и U-Pb, Lu-Hf-изотопному составу ОС циркона согласуются в пределах неопределенности с литературными данными.

Спектроскопия КРС и КЛ. Анализ зональности и внутренней текстуры зерен циркона, как правило, выполняется на качественном уровне по их BSE- и КЛ-изображениям [1]. В работе выполнен количественный анализ спектров КРС и КЛ зерен ОС циркона с локальностью 1 мкм (рис. 4а-б); проанализированы вариации положения и FWHM моды асимметричных валентных колебаний $\nu_3(\text{SiO}_4) \text{ B}_{1g}$ (рис.5), выполнены оценки значений накопленной радиационной D_a и эквивалентной дозы $D_a^{\text{ЭК}}$ (табл.4, рис.6); последняя характеризует степень повреждения кристаллической фракции циркона, сохраненную им в процессе термической истории, и позволяет сопоставлять пробы разного генезиса и возраста. Показано, что в ряду Mud Tank → 91500 → Temora-2 → GJ-1 → Plesovice фиксируется рост степени радиационного повреждения. Проанализированные ОС могут корректно использоваться при ЛА-ИСП-МС-анализе проб слабой и средней степени повреждения.

Впервые получены спектры КЛ ОС циркона в диапазоне 200-800 нм (1.5- 6.2 эВ) (рис.4); интегральная яркость свечения варьирует по пробам более чем на порядок; спектры носят сложный суперпозиционный характер; выделяется большое число составляющих широких полос, которые объединены нами в три группы - в ближней УФ (A_i), сине-зеленой (B_i) и желтой областях (C_i) с максимумами при 4.3-5.0, 2.6-3.5 и 2.1-2.3 эВ; соответствующие им центры свечения как примесной, так и собственной «матричной» природы [9]. Предложено использовать тройную A_i - B_i - C_i диаграмму (рис.6) для дискриминации проб циркона по люминесцентным свойствам; установлено, что положение ОС циркона на ней значимо различается.

Таким образом, подтверждена правильность разработанных ЛА-ИСП-МС-методик на выборке гомогенных (монокристаллических) ОС цирконов, что продемонстрировано по показателям повторяемости результатов измерения изотопных отношений за 4-летний период; показано, что ОС значительно различаются не только по спектрам КРС и степени радиационного повреждения структуры, но и по спектрам КЛ, что предлагается использовать как основу для их экспресс оценки и выбора ОС, соответствующего по свойствам матрице исследуемой пробы при ЛА-ИСП-МС-анализе.

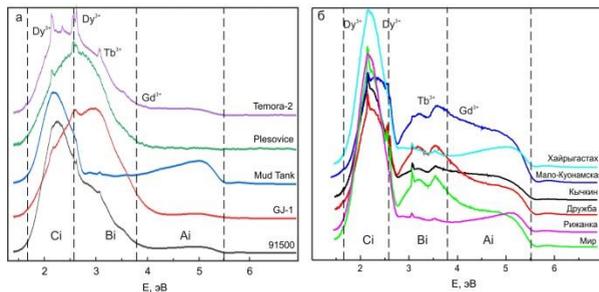


Рис.4. Спектры КЛ ОС (а) и зерен циркона из кимберлитов Якутии (б). Пунктиры – условные границы полос A_i , B_i и C_i .

Таблица 4. Расчетные значения доз D_α и $D_\alpha^{ЭК}$ ($\cdot 10^{18}$ α -расп/г), FWHM (см^{-1}) моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ и площади полос A_i - B_i - C_i в спектрах КЛ ОС циркона (%)

ОС	D_α	$D_\alpha^{ЭК}$	FWHM	Площадь полос КЛ		
				A_i	B_i	C_i
Mud Tank	0.074±0.002	0.030±0.007	2.3±0.1	25±4	8±2	67±6
91500	0.5±0.1	0.113±0.006	3.7±0.1	1.4±0.3	49±12	49±12
GJ-1	1.19±0.04	0.29±0.01	3.7±0.1	2±1	73±8	25±8
Plesovice	1.3±0.1	0.5±0.1	10±2	0	72±7	28±7
Temora-2	0.34	0.25±0.04	5.9±0.7	9±2	38±6	53±7

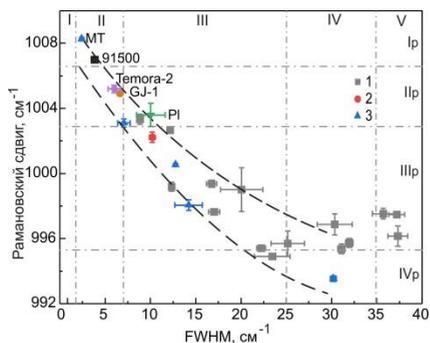


Рис.5. Соотношение FWHM и рамановского сдвига моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ в ОС и в зернах циркона Чл-484 Челябинского массива. I – кристаллический; II-IV – слабо-, средне-, сильно-поврежденный и V – аморфный циркон; пунктир – область «калибровочных» значений [10]. Степень конкордантности: 1 – высокая; 2 – средняя; 3 – низкая.

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

Представлены результаты практической апробации методик на представительной выборке зерен циркона из кимберлитовых трубок Мир, Амакинская, Интернациональная, Рижанка, Мало-Куонамская, Хайрыгастах, Дружба и алмазоносных россыпей Якутии. Изученные зерна цирконов кимберлитов размером более 1 мм, округлой или неправильной формы, прозрачные или светло-желтого (светло-коричневого) цвета; зерна из россыпей неправильной формы размером более 1 мм, зачастую с закругленными (оплавленными) гранями, характерной для мантийных кимберлитовых цирконов. Оптико-спектроскопические характеристики (рис.4б, ба), а также значение эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{ЭК}$, не превышающее $0.004-0.066 \cdot 10^{18}$ α -расп/г, свидетельствуют о том, что цирконы кимберлитов относятся к высококристаллическим разновидностям; наиболее близки по свойствам ОС циркона 91500, Temora-2 и Mud Tank. Зерна из россыпей также характеризуются высокой кристаллическостью (доза $D_{\alpha}^{ЭК}$ не превышает $0.004-0.066 \cdot 10^{18}$ α -расп/г); наиболее близки по свойствам ОС циркона Temora-2, Mud Tank, 91500 и GJ-1.

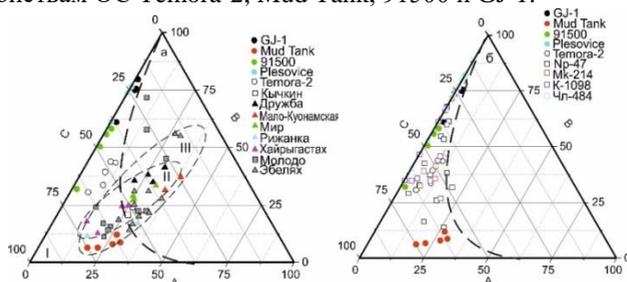


Рис.6.Соотношение интегральных площадей полос $A_1-B_1-C_1$ в спектрах КЛ ОС (зона I) и зерен циркона из кимберлитов (зона II), из россыпей р. Молодо и Эбелях Якутии (зона III) (а), из уральских геологических объектов (в)

5.1. Цирконы из кимберлитов Якутской алмазоносной провинции

Определен микроэлементный состав 42 зерен циркона из разных трубок; установлено, что распределение РЗЭ типично для мантийных цирконов; характерно низкое содержание U, Th и тяжелых РЗЭ (Lu <2.5 ppm), положительная Се-аномалия, слабая (или отсутствие) Еu-аномалии; содержание Та >0.5 ppm; квалифицируются как мантийные кимберлитовые разновидности.

Результаты U-Pb-датировок ($d=50$ мкм) цирконов из различных кимберлитовых полей и трубок свидетельствуют о значимых возрастных различиях проб: конкордантные значения возраста составляют 363.5 ± 4.0 , 365 ± 17 , 359 ± 15 (трубки Мир, Интернациональная, Амакинская); 418.8 ± 4.7 , 426 ± 9.1 (трубки Хайрыгастах, Дружба); 231.8 ± 3.1 млн. лет (трубки Рижанка, Мало-Куонамская) (рис.7а-б); полученные датировки согласуются с таковыми по цирконам и другим минералам-геохронометрам спутникам алмазов. Датировки фиксируют многоэтапность кимберлитового магматизма Якутии.

Определен Lu-Nf изотопный состав 21 зерна циркона ($d=50$ мкм); расчетные значения $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ и модельного Hf-возраста источника T_{DM} цирконов из различных полей и трубок значимо варьируют: для зерен из трубок Мир, Амакинская, Рижанка, Хайрыгастах, Дружба, реки Кычкин и Интернациональная параметры $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ и T_{DM} составляют: (5.6-9.6; 5.6; 9.3-11.2; 3.8-5.9; 1.6-5.0; 6.9; -16.5) и (598-685; 666; 429-499; 788-869; 828-911; 527, 1554-1611 млн. лет), соответственно. Они фиксируют вариации Lu-Nf изотопного состава мантии и в пределах неопределенности согласуются с данными по подобным зернам мантийных цирконов из кимберлитов Якутии [11, 12]. Полученная точность результатов анализа позволяет получить необходимое разрешение по времени для анализа древних геологических событий. Отдельные зерна циркона из кимберлитов предложено использовать для ЛА-ИСП-МС-анализа как внутрилабораторные ОС при изучении высококристаллических проб.

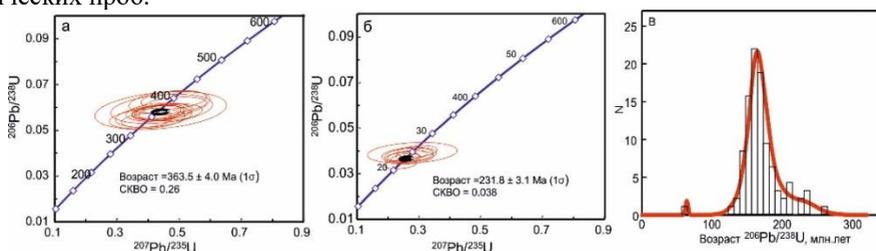


Рис. 7. Диаграммы $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} - ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ с конкордией для зерен циркона из трубок Мир (а), Рижанка (б) и гистограмма распределения значений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -возраста в цирконах р. Молодо (в)

5.2. Цирконы алмазонасытых россыпей Якутии

Определен микроэлементный состав 10 зерен циркона россыпи р. Молодо и 39 зерен р. Эбелях: характерно низкое содержание U, Th и тяжелых РЗЭ, положительная Ce-аномалия, слабая (или отсутствие) Eu-аномалии, что типично для мантийных цирконов.

Результаты U-Pb-датировок ($d=50$ мкм) цирконов из россыпей свидетельствуют о значимых возрастных различиях проб: 90 % из 58 зерен циркона россыпи р. Молодо (рис. 7в) имеют юрский возраст 140-198 млн. лет (при максимуме распределения 165 млн. лет); 10 % - триасовый 208-239 млн. лет; также обнаружено по одному зерну циркона силурийского (444 ± 13), пермского (257 ± 7) и верхне-мелового возраста (64 ± 2 млн. лет). 62 % из 90 зерен циркона россыпи р. Эбелях 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 1.9-1.7 млрд. лет; дискордантные данные составляют 36 %; корреляции степени дискордантности с радиационной дозой не фиксируется. Полученные авторские датировки, в целом, согласуются с результатами, представленными в работе [12]. Датировки фиксируют многоэтапность кимберлитового магматизма Якутии.

Определен Lu-Nf изотопный состав циркона из россыпей р. Молодо (10 зерен) и Эбелях (51 зерно) ($d=50$ мкм); расчетные значения параметра $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ и модельного

Hf-возраста T_{DM} зерен значимо варьируют: $\epsilon Hf_{(t)}$ составляет 4.7-10.2 (для зерен триасового возраста), 4.7-9.0 (юрского), 5.7-10.1 (пермского), 9.2 (девонского) и -10.1 (протерозойского) и T_{DM} составляет 463-664 (зерна триасового возраста), 447-636 (юрского), 490-655 (пермского), 632 (девонского) и 2449 млн. лет (протерозойского). 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 [11, 12].

Таким образом, подтверждена правильность разработанных ЛА-ИСП-МС-методик на представительной выборке гомогенных (монокронных) зерен цирконов из кимберлитов и алмазоносных россыпей, различающихся условиями посткристаллизационной эволюции, степенью механической и химической абразии в аллювии, U-Pb-возрастом от 140 до 561 млн. лет, содержанием ^{206}Pb от 0.3 до 23, U от 3.3 до 166, Th от 0.5 до 320 ppm, но при этом имеющих высокую степень кристалличности структуры (низкое значение эквивалентной дозы $D_{\alpha}^{ЭК}$).

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 главе представлены результаты практической апробации методик на выборке полигенных (полихронных) зерен циркона из различных пород Урала (19 зерен циркона K1098 из лептинитов Талдыкского блока Мугуджар; 58 зерен циркона Чл-484 из диорита Челябинского массива; 14 зерен циркона Нр-47 из гранита заключительной фазы Неплюевского плутона; 91 зерно циркона Мк-214 из высокобарических гранатитов Миндякского лерцолитового массива) и Русской платформы (10 зерен циркона 8043 из гранодиоритов Таловской интрузии, Воронцовский террейн; 15 зерен циркона LK-104 из неорархейских риолитов и гранитов Курского блока; 14 зерен циркона 3554 из метапелитовых гранулитов Курско-Бесединского домена Курского блока; 10 зерен циркона 1544 из атаманского комплекса гранитов Курского блока). Все изученные зерна по оптическим данным, КЛ- и BSE-изображениям полигенны; часто трещиноватые, содержат минеральные и флюидные включения; характеризуются сложной внутренней текстурой, часто фиксируются ядра (с ростовой зональностью) и внешние незональные каймы (оболочки) (рис.8-9). Их оптико-спектроскопические характеристики и степень радиационной деструкции широко варьируют: распространены зерна (зоны в зернах) от слабо-поврежденных до полностью аморфных с $D_{\alpha}^{ЭК}$ от 0.07 до $7.5 \cdot 10^{18}$ α -расп/г.

Изучен микроэлементный, U-Pb- и Lu-Hf-изотопный состав; выполнены датировки зерен циркона: содержание ^{206}Pb варьирует от 13 до 1063, U - от 0.02 до 5000, Th - от 0.04 до 5500 ppm; U-Pb-возраст для уральских объектов варьирует от 203 до 575 млн. лет (для цирконов Русской платформы - от 2.05 до 3.53 млрд. лет); степень радиационной деструкции проб - от слабой до полной аморфизации с накопленной радиационной дозой D_{α} для уральских объектов - от 0.2 до $12 \cdot 10^{18}$ α -расп/г (для цирконов Русской платформы - от 1.1 до $52 \cdot 10^{18}$ α -расп/г); значение параметра $\epsilon Hf_{(t)}$ составляет для уральских объектов от +0.5 до +9.7 (для цирконов

Русской платформы от -15.5 до +5.4) и модельного Hf-возраста источника T_{DM} для уральских объектов - от 612 до 930 млн. лет (T_{DMC} от 2.32 до 4.34 млрд. лет для цирконов Русской платформы). Полученные аналитические данные удовлетворительно согласуются с полученными в мировых лабораториях (табл.5), и с геологическими представлениями об изученных объектах. Таким образом, подтверждена правильность разработанных ЛА-ИСП-МС-методик на представительной выборке полигенных (полихронных) зерен цирконов.

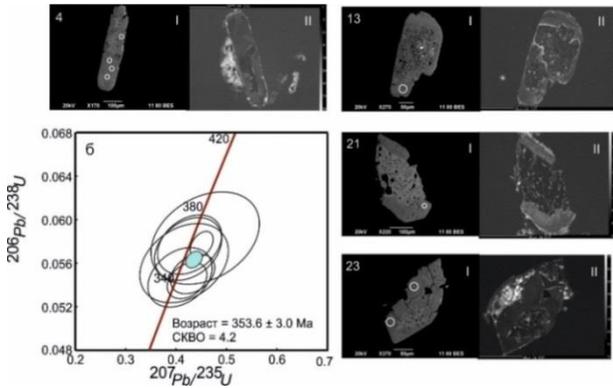


Рис.8. BSE- и КЛ-изображения серии зерен циркона К1098 Галдыкского блока Мугоджар и диаграмма $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ – $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ с конкордией для одного из кластеров оболочки

Таблица 5. Значения U-Pb-возраста (млн. лет) циркона NP-47 Неплюевского плутона.

Точка	ЛА-ИСП-МС-данные ($\pm 1\sigma$)			SHRIMP-данные ($\pm 1\sigma$)		
	Конкордия	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	Конкордия	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$
3_1	368 ± 6; СКВО = 0.0003	351 ± 16	288 ± 75	360 ± 2; СКВО = 0.041	362 ± 5	372 ± 30
4_2		378 ± 13	355 ± 63		363 ± 5	364 ± 12
8_1		371 ± 18	349 ± 89		366 ± 5	352 ± 24
6_1		368 ± 12	375 ± 58		353 ± 5	356 ± 11
14_1		388 ± 18	444 ± 65		355 ± 5	354 ± 13
16_1		346 ± 19	369 ± 64		363 ± 5	369 ± 15

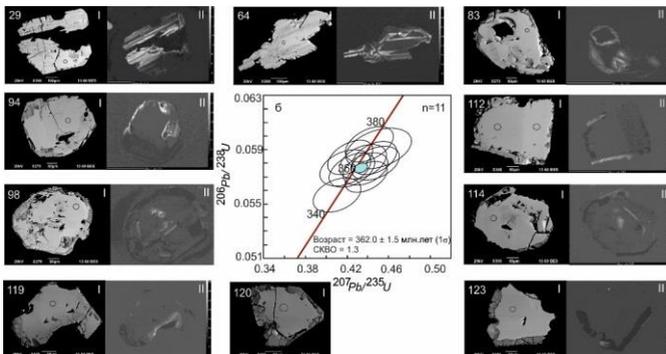


Рис.9. BSE- и КЛ-изображения серии зерен циркона Чл-484 Челябинского массива и диаграмма $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ – $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ с конкордией

Заключение

1) Исследована зависимость элементного фракционирования, аналитического сигнала, точность определения содержания микроэлементов 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 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ с последующим расчетом U-Pb-возраста циркона; представлена сравнительная характеристика методик U-Pb-датирования цирконов с использованием МС Neptune Plus и NexION 300S; показана перспективность использования последнего. Выполнена оптимизация процедуры обработки изотопных Lu-Hf-данных с использованием ОС 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 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ (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 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$; МС NexION), 0.7-2.3 и 0.62-4.4 (для $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$; МС NexION), 0.007-0.02 и 0.006-0.01 % (для $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$; МС 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.

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

7) По вариациям положения и ширины моды асимметричных валентных колебаний $\nu_3(\text{SiO}_4)$ V_{1g} на спектрах КРС выполнен расчет значений эквивалентной авторadiационной дозы $D_a^{\text{ЭК}}$; показано, что в ряду ОС циркона Mud Tank → 91500 → Temora-2 → GJ-1 → Plesovice фиксируется рост степени авторadiационного повреждения; перечисленные пробы могут быть корректно использованы как

внешние ОС при ЛА ИСП-МС-анализе слабо- и средне-поврежденных авторадацией 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 $^{206}\text{Pb} = 0.3-900$, $\text{U} = 3-5000$, $\text{Th} = 0.5-7500$ ppm), степенью радиационной деструкции - эквивалентной авторадационной дозы $D_a^{\text{ЭК}}$ (от высококристаллических до аморфных) и др. Показано, что исследованные образцы могут быть проанализированы с использованием предложенных ЛА-ИСП-МС методик, причем авторадационное 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1) Зайцева, М.В. (Червяковская, М.В.). Методические аспекты U/Pb датирования цирконов на многоколлекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus с приставкой для лазерной абляции NWR 213 / **М.В. Зайцева (М.В. Червяковская)**, А.А. Пупышев, Ю.В. Шапова, С.Л. Вотяков // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20. – № 2. – С. 121-137. (1.96 п.л. / 0.49 п.л.) (Scopus)

2) Зайцева, М.В. (Червяковская, М.В.). U-Pb датирование цирконов с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexION 300S и приставки для лазерной абляции NWR 213 / **М.В. Зайцева (М.В. Червяковская)**, А.А. Пупышев, Ю.В. Шапова, С.Л. Вотяков // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20. – № 4. – С. 294-306. (1.50 п.л. / 0.38 п.л.) (Scopus)

3) Червяковская, М.В. Изучение Lu/Hf изотопного состава цирконов с помощью многоколлекторного масс-спектрометра с индуктивносвязанной плазмой Neptune Plus и приставки для лазерной абляции NWR 213 / **М.В. Червяковская**, С.Л. Вотяков, В.С. Червяковский // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 212-221. (1.16 п.л. / 0.39 п.л.) (Scopus)

Монографии

4) Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Монография / Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, Д.А. Замятин, **М.В. Червяковская**, Панкрушина Е.А. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2020. – 424 с. (49.29 п.л./9.86 п.л.)

Публикации в других изданиях

5) Осипова, Т.А. U-Pb возраст и анализ Lu-Hf-изотопной системы циркона гранитоидов заключительных фаз Неплюевского плутона (Южный Урал) / Т.А. Осипова, **М.В. Зайцева (М.В.Червяковская)**, С.Л. Вотяков // Доклады РАН. 2018. Т. 481, № 5. С. 534-538. (0.37 п.л. / 0.12 п.л.) (Scopus, WoS)

6) 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 (M.V. Chervyakovskaya)**, E.H. Korish, N.S. Bazikov, R.A. Terentiev // Precambrian Research. – 2019. – V. 322. – P. 170-192. (2.39 п.л. / 0.30 п.л.) (Scopus, WoS)

7) Осипова, Т.А. Циркон из высокомагнезиального диорита Челябинского массива (Южный Урал): морфология, геохимические особенности, петрогенетические аспекты / Т.А. Осипова, Г.А. Каллистов, **М.В. Зайцева (М.В.Червяковская)** // Геодинамика и тектонофизика. – 2019. – Т. 10. – № 2. – С. 289-308. (1.16 п.л. / 0.39 п.л.) (Scopus, WoS)

8) 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.V. Serov, A.V. Tolstov, E.V. Agasheva, S.L. Votyakov // Lithos. – 2020. – V. 364-365. – P. 1-10. (1.54 п.л. / 0.26 п.л.) (Scopus, WoS)

9) Савко, К. А. С. 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. Сер: Геология. – 2020. – № 3. – С. 30–44. (1.37 п.л. / 0.23 п.л.) (WoS)

10) Савко, К. А. Петротип неархейского 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. Сер.: Геология. – 2020. – № 2. – С. 20-43. (1.97п.л. / 0.28п.л.) (WoS)

11) Savko, K.A. A buried Paleoproterozoic core of the Eastern Sarmatia, Kursk block: U-Pb, Lu-Hf and Sm-Nd isotope mapping and paleotectonic application / K.A. Savko, A.V. Samsonov, A.N. Larionov, **M.V. Chervyakovskaya**, E.H. Korish, Yu.O. Larionova, N.S. Bazikov, S.V. Tsybulyaev // Precambrian Research. – 2021. – V. 353. – № 106021. – С. 1-24. (2.94 п.л. / 0.37 п.л.) (Scopus, WoS)

12) Шмелев, В.Р. Орбикулярные перидотиты Полярного Урала: новые свидетельства магматической импрегнации в офиолитах / В.Р. Шмелев, В.Г. Котельников, **М.В. Червяковская** // Доклады РАН. – 2021. – Т. 498. – № 1. – С. 76-80. (0.37 п.л. / 0.12 п.л.) (Scopus, WoS)

13) Червяковская, М.В. Локальный анализ микроэлементного состава силикатных минералов на масс-спектрометре NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213: методические аспекты / **М.В. Червяковская**, В.С. Червяковский, С.Л. Вотяков // Геодинамика и тектонофизика. – 2022. – Т. 13, 2s – №. 0605– С. 1-8. (0.94 п.л. / 0.21 п.л.) (Scopus, WoS)

14) Вотяков, С.Л. Катодоллюминесценция и спектроскопия комбинационного рассеяния света как основа для выбора референсных образцов при ЛА-ИСП-МС-анализе циркона / С.Л. Вотяков, **М.В. Червяковская**, Ю.В. Щапова, Е.А. Панкрушина, Г.Б. Михалевский, В.С. Червяковский // Геодинамика и тектонофизика. – 2022. – Т. 13, 2s – №. 0603– С. 1-14. (1.25 п.л. / 0.21 п.л.) (Scopus, WoS)

Результаты работы были также опубликованы в 34 тезисах всероссийских и международных конференций.

Список сокращений и формулы для расчета параметров эволюции Lu-Hf изотопной системы и авторадационных доз циркона

ЛА - лазерная абляция;

ИСП - индуктивно-связанная плазма;

МС – масс-спектрометр (масс-спектрометрия);

ТИМС - термо-ионизационная МС;

SHRIMP – ионный микрозонд с высоким массовым разрешением;

ТИМС - термо-ионизационная МС;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

BSE – обратно-рассеянные (отражённые) электроны;

КРС – комбинационное рассеяние света;

КЛ – катодоллюминесценция;

FWHM – ширина максимума спектральной линии на половине высоты;

ОС – образец сравнения;

РЗЭ – редкоземельные элементы; ppm – г/т;

СКВО – среднеквадратическое взвешенное отклонение;

d – диаметр кратера ЛА;

K_d – коэффициент дрейфа чувствительности;

CHUR (ch) - хондритовый однородный резервуар;

$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_i$ - первичное отношение изотопов, пересчитанное на U-Pb-возраст t;

T_{DM} , T_{DMC} – модельные Hf-возраста источника, рассчитанные с учетом выплавления магмы из деплетированной мантии и по двухстадийной модели, основанной на выплавлении магмы из континентальной коры

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}} \right)_t &= \left(\frac{^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}} \right)_{meas} - \left(\frac{^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}} \right)_{meas} \cdot (e^{\lambda t} - 1); \varepsilon Hf_0 = \\ &= \left[\frac{\left(\frac{^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}} \right)_{meas}}{\left(\frac{^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}} \right)_{ch}} - 1 \right] \cdot 10^4; \\ \varepsilon Hf_t &= \left[\frac{\left(\frac{^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}} \right)_t}{\left(\frac{^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}} \right)_{ch}} - 1 \right] \cdot 10^4, \text{ где } \left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{ch}^t = \left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{ch} - \left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{ch} \cdot \\ &\cdot (e^{\lambda t} - 1) \end{aligned}$$

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

$$T_{DM} = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left[\frac{\left(\frac{^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}} \right)_{meas} - \left(\frac{^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}} \right)_{DM}}{\left(\frac{^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}} \right)_{meas} - \left(\frac{^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}} \right)_{DM}} + 1 \right] t - \text{U-Pb-возраст. } D_\alpha \text{ и } D_\alpha^{\text{ЭК}} (\alpha\text{-расп/г}) - \text{расчетные накопленная и эквивалентная дозы: } D_\alpha = 8 \times U[\exp\left(\frac{t}{\tau_{238}}\right) - 1] + 7 \times U[\exp\left(\frac{t}{\tau_{235}}\right) - 1] + 6 \times \text{Th}[\exp\left(\frac{t}{\tau_{232}}\right) - 1], \text{ где } ^{238}\text{U}, ^{235}\text{U}, ^{232}\text{Th}, \tau_{238}, \tau_{235}, \tau_{232} - \text{содержание и периоды полураспада изотопов [13]; } D_\alpha^{\text{ЭК}} = -\ln\left(\frac{A_1 - \text{FWHM}}{A_2}\right) / B_{\text{FWHM}}, \text{ где FWHM - ширина колебательной моды } \nu_3(\text{SiO}_4); \text{ эмпирические константы } A_1 = 34.96 \text{ см}^{-1}; (A_1 - A_2) = 1.8 \text{ см}^{-1}; B_{\text{FWHM}} = 5.32 \cdot 10^{-19} \alpha\text{-расп/г [14].}$$

Список цитируемой литературы

- 1 Hanchar J. M., Hoskin P. W. O. (Eds.) Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington. Min. soc. of America, Geoch. soc. – 2003. – V. 53. – 500 p.
- 2 Machado N., Simonetti A. U-Pb dating and Hf isotopic composition of zircon by laser-ablation-MC-ICP-MS // LA-ICPMS in the Earth sci.: Principles and applications. – 2001. – V. 29. – P. 121-146.
- 3 Kooijman E., Berndt J., Mezger K. U-Pb dating of zircon by laser ablation ICP-MS: recent improvements and new insights // Europ. J. Min. – 2012. – V. 24. – P. 5–21.
- 4 Chang Z., Vervoort J., McClelland W.C., Knaack C. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS // Elect. J. of the Earth Sci. – 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. // № CN11264942A. 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 Norman M.D., Pearson N.J., Sharma A., Griffin W.L. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses // *Geost. Geoanal. Res.* – 2007. – V. 20, № 2. – P. 247-261.
- 9 Kempe U., Grunner T., Nasdala L., Wolf D. Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonian Granulite Complex, Germany. *Cathodolum.* in *Geosci. Berlin-Heidelberg. Springer.* – 2000. – P. 415–455.
- 10 Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Wenzel T., Kober B. Metamictization of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // *Cont. Min. Petr.* – 2001. – V. 141, № 2. – P. 125-144.
- 11 Griffin W.L., Pearson N.J., Belousova E., Jackson S.E., O'reilly S.Y., Van Achterberg E., Hee S.R. The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites // *Geoch. Cosmoch. Acta.* – 2000. – V. 64. – P. 133–147.
- 12 Sun J., Tappe S., Kostrovitsky S.I., Liu Ch-Zh., Skuzovatov S. Yu., Wu Fu-Yuan Mantle sources of kimberlites through time: A U-Pb and Lu-Hf isotope study of zircon megacrysts from the Siberian diamond fields // *Chem. Geol.* – 2018. – V. 479. – P. 228–240
- 13 Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W.J. Alpha-decay event damage in zircon // *Am. Min.* – 1991. – V. 76. – № 9-10. – P. 1510–1532.
- 14 Váczi T., Nasdala L. Electron-beam-induced annealing of natural zircon: a Raman spectroscopic study // *Phys. Chem. Min.* – 2017. – V. 44, № 6. – P. 389-401.