

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^{1*}, А.А. Пупышев², Ю.В. Щапова^{1,2}, С.Л. Вотяков¹

¹Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620016, Российская Федерация, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Российская Федерация, Екатеринбург, ул. Мира, 19

*Адрес для переписки: Зайцева Мария Владимировна, E-mail: zaitseva.mv1991@gmail.com

Поступила в редакцию 23 мая 2016 г., после исправления – 6 июня 2016 г.

Представлена методика анализа изотопного состава Pb и U в цирконах и процедура обработки данных, реализованные на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus (фирма Thermo Scientific), оборудованном одним центральным неподвижным коллектором Фарадея и восемью подвижными, и приставке для лазерной абляции NWR 213 (фирма ESI). Определены оптимальные параметры для измерения изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb: расходы плазмообразующего, вспомогательного и пробоподающего потоков газа Ar, транспортирующего газа He, мощность радиочастотного генератора, конфигурация коллекторов Фарадея, временные параметры регистрации сигнала. Выполнен анализ неопределенности измерения изотопных отношений, изучен вклад эффекта фракционирования на результаты измерения при различных операционных параметрах приставки для лазерной абляции, проведена корректировка дискриминации ионов по массе и оценено присутствие нерадиогенного свинца в стандартах цирконов. Даны рекомендации по выбору стандартов при исследовании цирконов. Отработана схема определения изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb с последующим расчетом возраста цирконов. Показаны различия эффектов элементного фракционирования в цирконах Mud Tank, 91500 и GJ-1, используемых в качестве стандартов, обусловленные различиями в степени их радиационного повреждения. По разработанному алгоритму рассчитан возраст этих стандартов (по конкордии для циркона Mud Tank значение возраста составило 735 ± 12 млн. лет (СКВО = 1.2, $2\sigma = 2\%$), для циркона 91500 – 1054 ± 17 млн. лет (СКВО = 1.05, $2\sigma = 2\%$) и для циркона GJ-1 – 606 ± 31 млн. лет (СКВО = 0.38, $2\sigma = 5\%$)); показано удовлетворительное согласие с полученными ранее данными.

Ключевые слова: лазерная абляция, кратер, масс-спектрометрия, изотопные отношения, датирование U/Pb, цирконы, элементное фракционирование, дискриминация ионов по массе.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 2, pp. 121-137

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.2.008

Methodological aspects of U/Pb dating of zircons using multicollector mass spectrometer with inductively coupled plasma NEPTUNE PLUS with NWR 213 attachment for laser ablation

Maria V. Zaitceva^{1*}, Alexander A. Pupyshv², Julia V. Shchapova^{1,2}, Sergey L. Votyakov¹

¹The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IGG UB RAS), ul. Akademika Vonsovskogo, 15, Ekaterinburg, 620016, Russian Federation

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin» (UrFU), ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

Submitted 23 May 2016, received in revised form 06 June 2016

A new U/Pb technique of zircons dating by mass spectrometry with inductively coupled plasma and laser ablation has been developed using the Neptune Plus mass spectrometer (Thermo Scientific) with a set of Faraday collectors (including 8 mobile collectors and the central immobile one) and NWR213 (ESI) attachment for laser ablation. The proposed technique consists of Pb, U isotopic composition analysis and the subsequent data processing procedure. The optimum parameters for measuring Pb/U, Pb/Th and Pb/Pb isotopic ratios have been determined. These parameters include the costs of plasma and auxiliary Ar gas flows, He carrier gas, radiofrequency generator power, Faraday collector configuration, and the temporal parameters of signal registration. The uncertainty analysis of the measurement of isotope ratios has been fulfilled, and the contribution of the fractionation effect on the measurement results with various operating parameters of ablation has been examined. Also, the correction of discrimination ions by mass has been performed, and the presence of common lead in standards of zircon has been estimated. The recommendations on the choice of standards for research of zircons have been given. The developed scheme for determining Pb/U, Pb/Th and Pb/Pb isotope ratios of zircon with subsequent calculation of the age has been presented. The differences in effects of elemental fractionation in zircons Mud Tank, 91500 and GJ-1 due to differences in the degree of radiation damage has been shown. The age of standard natural zircons including Mud Tank, 91500 and GJ-1 have been calculated using a new algorithm for data processing; satisfactory agreement with earlier data has been shown.

Keywords: laser ablation, crater, mass spectrometry, isotope ratios, dating U/Pb, zircon, elemental fractionation, discrimination ions by mass.

Введение

Абсолютная геохронология, основанная на анализе процессов накопления дочерних изотопов в геологических образцах при распаде нестабильных материнских изотопов (^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{147}Sm и др.), – одна из основополагающих дисциплин в современных науках о Земле. U/Pb метод датирования урансодержащих минералов, использующий при расчете возраста изотопные отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, наиболее глубоко разработан как с аналитической, так и с материаловедческой стороны. В последние годы отмечен всплеск работ по исследованию и датированию различных геологических объектов на основе изотопных данных для циркона [1-5], монацита [6-9], титанита [10-12], рутила [13, 14] и, в меньшей степени, ксенотима, перовскита, бадделеита [15, 16] и других минералов.

Из-за высокой механической, химической и радиационной стойкости («способности» к сохранению изотопной информации), развитого изоморфизма урана, низкого содержания нерадиогенного свинца в цирконе наиболее широко распространено U/Pb датирование этого минерала. Основополагающие геохронологические работы по циркону основаны на анализе растворов проб с использованием термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС). Развитие приборной и методической базы (возможности анализа твердых проб с использованием микропучков – лазерной абляции (ЛА) и ионной бомбардировки (вторичная ионная масс-спектрометрия – ВИМС), а также масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой) создало основу для новой дисциплины – «локальной» геохронологии. В последние годы в этом направлении опубликовано большое число работ (см. обзор в [5, 17]) Несмотря на то, что точность определения возраста

в методе ТИМС более высокая, этот трудоемкий и времязатратный метод, требующий использования ультрачистых реагентов и работы в особо-чистых помещениях при пробоподготовке, менее востребован, чем более низкокзатратный метод ЛА (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.

Исследования последних десятилетий были направлены на выбор наиболее доступного аналитического оборудования и развитие методик для решения задач U/Pb геохронологии. Несмотря на проблемы, связанные с элементным и изотопным фракционированием во время измерения, метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) в настоящее время широко используется для датирования: он допускает достаточно высокое пространственное разрешение при относительно низкой себестоимости и времени анализа. Развитие и усовершенствование аналитического оборудования позволяет использовать для датирования различные типы масс-спектрометров в сочетании с различными приставками для ЛА.

Несмотря на широкое развитие метода ЛА-ИСП-МС, на каждом типе оборудования остаются необходимыми как этап выбора и настройки параметров измерения, так и этап отработки алгоритма обсчета результатов измерения для получения достоверных значений возраста минералов и улучшения аналитических характеристик методики.

Цель работы – отработка ЛА-ИСП-МС-методики определения изотопных отношений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$,

$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ в минерале цирконе (ZrSiO_4) на спектрометре Neptune Plus (Thermo Scientific) с ЛА приставкой NWR 213 (ESI), оптимизация процедуры обработки экспериментальных данных, тестовые определения возраста цирконов с оценкой метрологических характеристик методики на основе использования международных стандартов.

1. Аппаратура и образцы для анализа

Для U/Pb датирования использовали следующее оборудование: многоколлекторный масс-спектрометр двойной фокусировки с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus (Thermo Scientific) (восемь моторизованных коллекторов и центральный неподвижный коллектор, точность установки коллекторов 3 мкм; динамический диапазон 50 В; диапазон масс, одновременно перекрываемый коллекторной системой, составляет 15 % от центральной массы); приставка 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), синхронизированная со спектрометром. Использовали следующие газы: He (марка А, ТУ 0271-135-31323949-2005) для транспортировки материала пробы после абляции из ячейки приставки для лазерной абляции и Ar (марка 5.6, ТУ 2114-005-53373468-2006) для транспортировки пробы в горелку масс-спектрометра (МС). При изучении внешнего вида кратеров после абляции использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-6390LV фирмы Jeol (максимальное увеличение до 300 000 раз).

В качестве образцов для анализа использовали: стандартное синтетическое стекло NIST SRM 612 (Standard Reference Material of the National Institute of Standards and Technology, USA) [18]; природ-

ные цирконы Mud Tank (из карбонатитов, Австралия [19]), GJ-1 ([20], 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 [21, 22]). В стандарте NIST SRM 612 сертифицированные содержания Pb, U и Th составляют 38.57, 37.38 и 37.79 ppm соответственно; опорные значения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ – 17.095, 15.511, 0.9073, 37.005 и 2.1647 соответственно [18]. Данные по составу природных цирконов представлены в табл. 1. Перед анализом поверхность образцов, смонтированных в шашки из эпоксидной смолы, шлифовали, полировали и обрабатывали 0.5 н HNO₃ (3 % мас.) для удаления загрязнений.

2. Операционные параметры измерения

2.1. Масс-спектрометр

Нестабильные изотопы урана и тория ^{235}U , ^{238}U и ^{232}Th , содержащиеся в минерале-геохронометре, в результате цепочки ядерных реакций преобразуются в стабильные изотопы ^{207}Pb , ^{206}Pb и ^{208}Pb , соответственно. Измерение сигналов материнских и дочерних изотопов позволяет провести определение абсолютного возраста минерала на основе анализа трех независимых изотопных систем. Однако для проведения датирования в ЛА-ИСП-МС-методике кроме измерения сигналов от отмеченных изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{235}U и ^{238}U необходимо также измерение сигнала от нерадиогенного изотопа ^{204}Pb , как правило, с наложенным на него сигналом от изотопа ^{204}Hg . Заметим, что сигналы от изотопов ртути возникают вследствие наличия ее паров даже в особо чистых инертных газах, в частности, в He-5.0 (99.999 % об.) [24]; вследствие этого для учета эффекта наложения сигналов от ^{204}Pb

Таблица 1

Содержание U, Pb и Th и значения изотопных отношений в цирконах

Table 1

U, Pb and Th values and isotope ratios in zircons

Циркон	Возраст, млн. лет ⁽¹⁾	U, ppm ⁽²⁾	Pb, ppm	Th, ppm	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (2σ) ⁽³⁾	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (2σ) ⁽³⁾	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2σ) ⁽³⁾	Метод определения
Mud Tank	732 ± 5 ⁽⁴⁾	6.1-36.5	0.73-4.39	–	–	–	–	ЛА-ИСП-МС [19]
	727 ± 3 ⁽⁴⁾	–	–	–	–	–	0.06366 ± 0.003247 (2OCO)	ЛА-ИСП-МС [23]
91500	1062.4 ± 0.4 ⁽⁵⁾ ; 1063.5 ± 0.5 ⁽⁶⁾	55-82	13-17	28.61 ± 0.07	0.17917 ± 0.00016	1.8502 ± 0.0016	0.07488 ± 0.00002	ТИМС [21]
GJ-1	600.4 ± 0.7 ⁽⁵⁾ ; 602.1 ± 0.7 ⁽⁶⁾	212-422	19-37	9-12	0.09761 ± 0.00011	0.8093 ± 0.0009	0.06014 ± 0.00001	ТИМС [20]

Примечание: ⁽¹⁾ – миллион лет (млн. лет); ⁽²⁾ – ppm (parts per million — частей на миллион); ⁽³⁾ – среднеквадратичное отклонение (2σ); ⁽⁴⁾ – возраст по конкордии; ⁽⁵⁾ – возраст, рассчитанный по изотопному отношению $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ по уравнению радиоактивного распада; ⁽⁶⁾ – возраст, рассчитанный по изотопному отношению $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ по уравнению радиоактивного распада; «–» – нет данных; ОСО – относительное стандартное отклонение

и ^{204}Hg необходимо также измерение сигнала изотопа ^{202}Hg с последующим расчетом сигнала ^{204}Hg по соотношению $^{204}\text{Hg} = ^{202}\text{Hg}/4.350370$. Таким образом, на масс-спектрометре необходимо реализовать перекрытие масс от 202 до 238 а.е.м.

Для повышения точности датировок измерения всех изотопных сигналов должны быть выполнены на многоколлекторном масс-спектрометре одновременно. В использованной нами модели прибора перекрыть интервал масс от 202 до 238 а.е.м., необходимый для одновременного измерения сигналов от ^{202}Hg до ^{238}U , не представляется возможным. С описанной проблемой аналитики сталкивались и ранее при изотопно-геохимических исследованиях; ее решение достигалось либо установкой дополнительной системы ионных счетчиков, либо на основе специального приема «квазиодновременного» измерения изотопов, в рамках которого каждый индивидуальный повторяющийся период измерения (цикл измерений) состоит из нескольких последовательных серий измерения (линий), разделенных временем перестройки магнита масс-спектрометра. Например, в работах [25-27] описано одновременное измерение всех необходимых изотопов на масс-спектрометре Neptune с помощью дополнительной системы ионных счетчиков (MIC – Multi Ion Counting). Напротив, в работе [26] для одновременного измерения Hf и Pb на масс-спектрометре 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 магнита между сериями равным 1-1.5 с. 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 [28] для одновременного измерения изотопов Pb и Hf.

В использованной нами модели масс-спектрометра Neptune установить дополнительную систему ионных счетчиков не представлялось возможным; вследствие этого нами был использован прием квазиодновременных измерений изотопов ^{202}Hg , ($^{204}\text{Pb} + ^{204}\text{Hg}$), ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U , а также ^{203}Tl и ^{205}Tl , (необходимость определения последних обусловлена использованием этих изотопов в качестве внутреннего стандарта при измерении изотопных отношений Pb в стандартном синтетическом стекле NIST SRM 612). Применяли следую-

щую квазиодновременную схему 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 ^{238}U на центральном коллекторе; третья линия – измерение сигнала изотопа ^{232}Th на центральном коллекторе. Временные параметры измерения задавали, исходя из минимизации времени единичного измерения. Для предложенной схемы измерения сигналов изотопов использовали время интегрирования сигналов для каждой линии измерения – 0.066 с, время переключения магнита между линиями – 0.5 с; количество интегрирований – 1 для каждой линии, число циклов – 70. Для данной схемы время одного цикла измерения составляет $(0.066 + 0.5) \cdot 3 = 1.698$ с, а общее время измерения MC составляет $1.698 \cdot 71 = 118.86$ с (время работы лазера при этом составляет 100 с, но в процессе исследования количество циклов измерения MC было увеличено относительно времени работы ЛА для получения полного аналитического сигнала, поскольку материал образца после абляции достигает MC не мгновенно, что обусловлено конечностью величины скорости потока газа-носителя в системе, соединяющей приставку ЛА с MC). При измерении изотопных отношений Pb в стекле NIST SRM 612 корректировку по внутреннему стандарту Tl проводили по линейному закону, используя соотношение $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2.3871 \pm 0.0013$ [29]. Значение сигнала изотопа ^{235}U рассчитывали из полученного значения сигнала изотопа ^{238}U , используя естественную распространенность изотопов $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.7$.

Оптимизированные значения операционных параметров MC представлены в табл. 2; они получены при минимизации времени и погрешности измерения сигналов изотопов, а также при достижении максимума сигнала 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 проводили в режиме «взятия в вилку» (в этом случае временной дрейф эффекта дискриминации ионов по массе контролируется измерением стандартного образца после каждого измерения изучаемого образца, а изотопные отношения исследуемого образца рассчитываются интерполяцией между предыдущим и последующим измерением стандарта [30]) – чередования контрольного (холостого, *blank*) опыта, стандартов и образцов в течение измерительной сессии – в следующей последовательности: blank_1 , NIST_1 , blank_2 , 91500_1 , MudTank_1 , GJ-1_1 , blank_3 , NIST_2 , blank_4 , 91500_2 , MudTank_2 , GJ-1_2 и т.д. blank_n , NIST_n (см. табл. 1).

Таблица 2

Оптимизированные значения операционных параметров масс-спектрометра Neptune Plus и приставки для лазерной абляции NWR 213 (коллектор – детектор Фарадея)

Table 2

Optimized values of operating parameters of Neptune Plus mass spectrometer and NWR 213 attachment for laser ablation (Faraday detector is used as a collector)

Оборудование	Параметр	Значение			
Масс-спектрометр Neptune Plus	Мощность радиочастотного генератора	~ 1000 Вт			
	Конфигурация коллекторов для измерения изотопов	Коллектор	Линия 1	Линия 2	Линия 3
		L3	^{202}Hg		
		L2	^{203}Tl		
		L1	^{204}Pb		
		C	^{205}Tl	^{238}U	^{232}Th
		H1	^{206}Pb		
		H2	^{207}Pb		
	H3	^{208}Pb			
	Время интегрирования сигналов	0.066 с			
	Время переключения магнита между линиями	0.5 с			
	Количество интегрирований	1			
	Число циклов	70			
	Общее время измерения	119 с			
Расход плазмообразующего потока Ar	15.00 дм ³ /мин				
Расход вспомогательного потока Ar	0.968 дм ³ /мин				
Расход пробоподающего потока Ar	1.0 дм ³ /мин				
Длина соединительной трубки МС и ЛА	1.5 м				
Приставка для лазерной абляции NWR 213	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 He	400 см ³ /мин			
	Время работы лазера	100 с			
	Предабляция	5 с			
	Образец и траектория движения лазерного луча	NIST SRM 612: растр, скорость движения луча 70 мкм/с Mud Tank, GJ-1, 91500: абляция в точке			

2.2. Приставка лазерной абляции

В большинстве работ последнего десятилетия [4, 20, 24, 31-33] стабильные результаты ЛА-ИСП-МС датирования цирконов получены для лазерных кратеров диаметром 30-40 мкм. Нами на примере циркона Mud Tank изучено влияние диаметра кратера абляции (20-100 мкм), частоты повторения импульсов (5-20 Гц), плотности энергии лазерного излучения (2-60 Дж/см² или 50-100 %) на уровень аналитического сигнала и величину эффекта элементного фракционирования (см. раздел 3.2) для выбора оптимального режима работы лазера. На рис. 1 представлены рассмотренные режимы траектории движения лазерного пучка по образцу. Оптимизация перечисленных параметров (см. табл. 2), 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

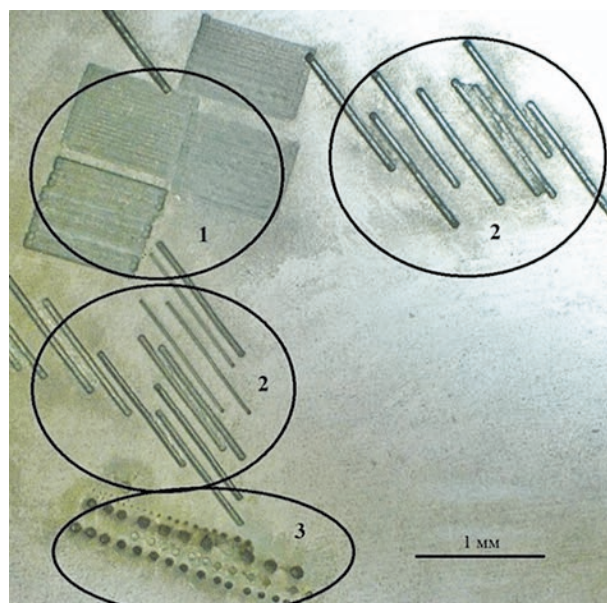


Рис. 1. Траектория движения лазерного луча по образцу: 1 – растр; 2 – линия; 3 – точка

Fig. 1. The trajectory of the laser beam movement over the sample: 1 – raster, 2 – line, 3 – spot

плотности энергии) и недопустимости образования слишком глубоких кратеров, снижающих пространственное разрешение и увеличивающих элементное фракционирование (что 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 метода и предотвращения сильного элементного фракционирования в процессе абляции, которое увеличивается с уменьшением параметра диаметр/глубина кратера. Известно также, что повышение воспроизводимости и снижение неопределенности результатов согласно [23, 24, 34–39] достигается за счет уменьшения объема ячейки лазерной абляции.

Для удаления загрязнений и унификации условий измерения использовали режим «преабляции» – 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 (см. табл. 2)), во время которого поток транспортирующего газа с веществом уда-

ляется в вытяжное отверстие; абляция по приведенному выше режиму начинается через 40 с после завершения преабляции. Применение режима преабляции приводит к уменьшению неопределенности значений изотопных отношений, наиболее существенному для циркона GJ–1 по сравнению с Mud Tank и 91500.

3. Результаты измерений

3.1. Уровень сигнала холостого опыта, прецизионность и правильность определения изотопных отношений в стандарте NIST SRM 612

Перед измерением цирконов проверяли правильность разработанной схемы на примере измерения изотопных отношений свинца в стандартном стекле NIST SRM 612, для которого известны точные значения изотопных отношений свинца [18], 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 МС и ЛА.

В первую очередь при получении результатов измерения на оптимизированных операционных параметрах МС и ЛА оценили значение сигнала холостого опыта (контрольного опыта), который состоит из суммы сигналов рассматриваемых изотопов элементов в используемых транспортировочных газах – He и Ar, и рассмотрели изменение сигнала изотопов элементов в стандартном стекле в зависимости от длительности абляции. На рис. 2 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 содержание нерадиогенного Pb. Для снижения сигнала Hg возможно применение специальных фильтров в системах подачи газов [24, 31, 40].

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 (рис. 2). Расчет изотопных отношений $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в стандарте NIST SRM 612 проводили путем вычитания сигнала фона из соответствующего сигнала изотопа свинца и корректировки на масс-дискриминацию по внутреннему стандарту – отношению $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ [29].

Средневзвешенные значения отношений $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ по 12 независимым повторным изме-

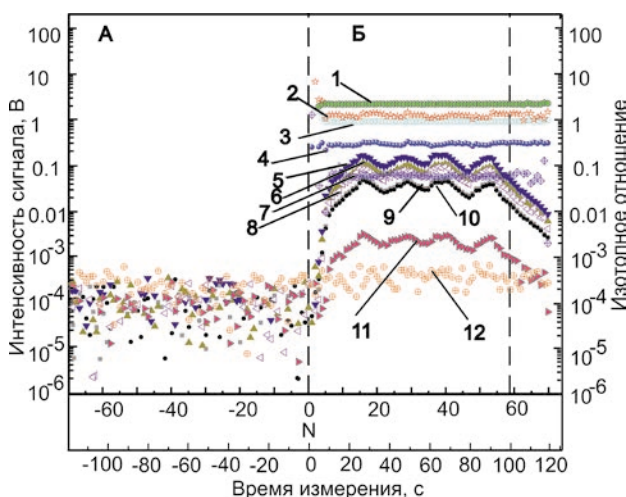


Рис. 2. Типичные сигналы от изотопов ^{202}Hg (12), (^{204}Pb + ^{204}Hg) (11), ^{206}Pb (9), ^{207}Pb (10), ^{208}Pb (6), ^{232}Th (5), ^{238}U (8) и рассчитанные на их основе отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (7), $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (3), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (1), $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2), $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (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

Fig. 2. Typical signals from isotopes ^{202}Hg (12), (^{204}Pb + ^{204}Hg) (11), ^{206}Pb (9), ^{207}Pb (10), ^{208}Pb (6), ^{232}Th (5), ^{238}U (8) and estimated respective ratios $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (7), $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (3), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (1), $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2), $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (4) in a control (blank) experiment (A) and standard NIST SRM 612 (B) depending on the cycle of N ($-60 \div 0$ for blank; $0 \div 60$ for standard) measurement and time of measurement. Dotted line near zero (60th) cycle is the moment of laser switch on (off)

Таблица 3

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

Table 3

Values of lead isotope ratios in standard glass NIST SRM 612, standard deviation of the measurement results (s , %) and precision of measurement ($\pm \Delta_c$, %)

Изотопное отношение	Опорное значение [18]	Измеренное значение ($\pm 2\sigma$)	s , %	$\pm \Delta_c$, %
$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.059	0.0574 ± 0.0009	5	3
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.9073	0.890 ± 0.002	0.4	2
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.1647	2.141 ± 0.009	0.5	0.6
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.511	15.2 ± 0.2	4	2
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	37.005	36.6 ± 0.6	4	1

рениям представлены в табл. 3, 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 [18]. Из приведенных данных видно, что показатели прецизионности и правильности определения изотопных отношений, в которые входит изотоп ^{204}Pb ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), хуже таковых, не содержащих изотопа ^{204}Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), что может быть связано с неполным устранением вклада сигнала изотопа ^{204}Hg на сигнал изотопа ^{204}Pb в результате повышенного содержания ртути. 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 .

Для изотопных отношений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ метрологические характеристики близки к полученным ранее для NIST SRM 612 в схожих условиях измерения [18]. Анализ полученных нами результатов измерения стандартного стекла NIST SRM 612 свидетельствует о том, что принятая схема измерений обеспечивает удовлетворительные характеристики определения изотопных отношений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в синтетическом стандарте, что позволяет перейти к анализу природных цирконов.

3.2. Аналитические сигналы и изотопные отношения в стандартах циркона; элементное фракционирование

При проведении лазерной абляции проб проявляются эффекты фракционирования компонентов пробы. Данные эффекты необходимо учитывать и устранять для получения истинных значений изотопных отношений в минералах. 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 пространственного заряда, различными действиями ионизации для элементов, нестехиометрическим испарением и конденсацией из-за различной летучести элементов. Неустановившееся фракционирование вызвано лазером. Лазерное излучение вызывает испарение образца, при этом отношение «глубина/ширина» кратера возрастает со временем, и конденсация на стенке кратера увеличится. Это приводит к испарению большего количества летучего элемента Pb, приводящего к увеличению отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ [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, интенсивности окраски и др., см., например, [24, 41]), так и от длины волны излучения лазера, диаметра кратера, типа транспортирующего газа и его потока (см., например, [1, 20, 42-44]). 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 [45].

Для корректного определения изотопных отношений необходимо введение адекватных корректирующих поправок на элементное фракционирование (см., например, [20, 35, 42]). 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

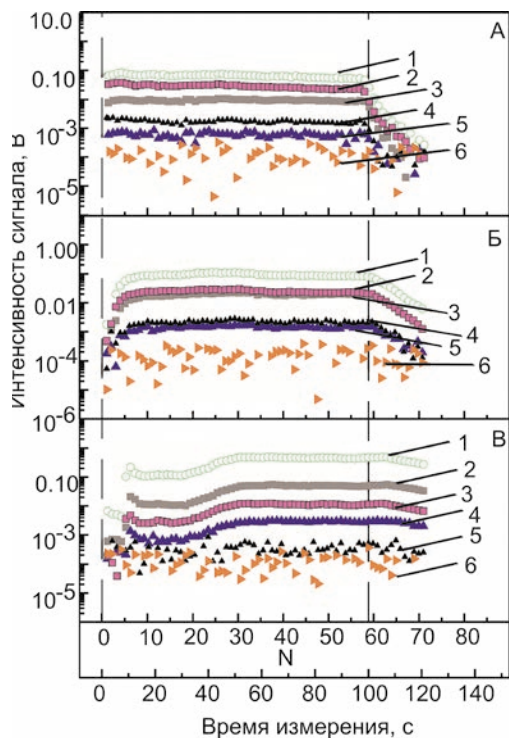


Рис. 3. Типичные сигналы от изотопов ^{206}Pb (3), ^{207}Pb (5), ^{208}Pb (4), ^{238}U (1), ^{232}Th (2), ($^{204}\text{Pb} + ^{204}\text{Hg}$) (6) в цирконе Mud Tank (A), 91500 (Б) и GJ-1 (B) в зависимости от цикла измерения N и времени измерения

Fig. 3. Typical signals from isotopes ^{206}Pb (3), ^{207}Pb (5), ^{208}Pb (4), ^{238}U (1), ^{232}Th (2), ($^{204}\text{Pb} + ^{204}\text{Hg}$) (6) in zircon Mud Tank (A), 91500 (B) and GJ-1 (B) depending on the cycle N of measurement and time of measurement

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 ионов («mass-bias») и дрейф операционных параметров [1, 23, 46, 47]. Разновидностью данного метода является корректировка путем введения, зависящего от времени абляции корректирующего коэффициента [1, 20]. 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 [35] или разделение времени абляции на небольшие периоды с введением эмпирических коэффициентов корректировки для каждого периода.

Для оценки эффекта элементного фракционирования провели измерение имеющихся стандартных цирконов при операционных параметрах, представленных в табл. 2. На рис. 3 представлены типичные сигналы изотопов Pb, U и Th в образцах циркона Mud Tank, GJ-1 и 91500, полученные в рамках принятой схемы измерения (см. табл. 2). Во всех цирконах, как и в стандарте NIST SRM 612,

проявляются флуктуации аналитических сигналов во 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 [48]), в то время как для образца GJ-1 – в течение 25-30 циклов. Вероятно,

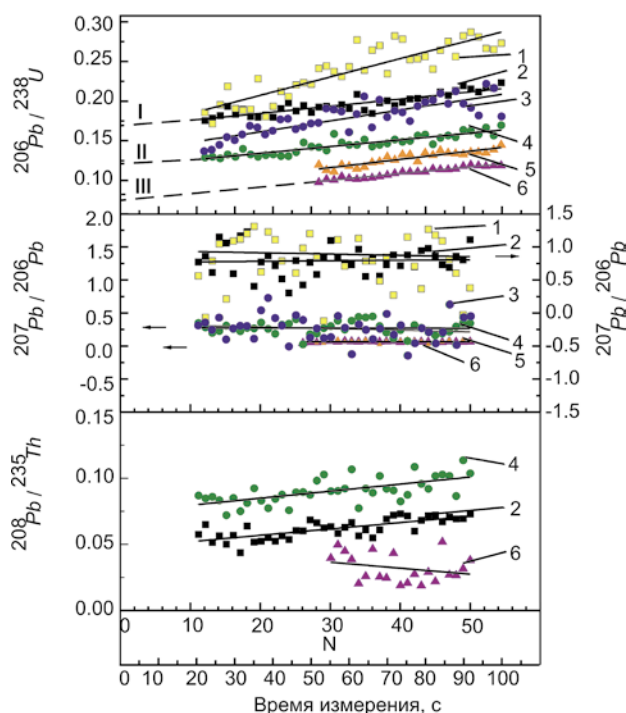


Рис. 4. Типичные зависимости отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (A), $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Б), $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (B) в цирконах 91500 (1, 2), Mud Tank (3, 4), и GJ-1 (5, 6) от цикла измерения N и времени измерения при диаметре кратера 25 и 50 мкм, соответственно. Показана линейная аппроксимация изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 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

Fig. 4. Typical correlations between $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (A), $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (B), $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (C) ratios in zircons 91500 (1, 2) Mud Tank (3, 4) and GJ-1 (5, 6), and cycle N of measurement and time of measurement at a crater diameter of 25 and 50 microns, respectively. A linear approximation of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ isotope ratio at the beginning of laser ablation at a crater diameter of 50 microns in zircons 91500, Mud Tank and GJ-1 (I, II and III) has been shown. Isotope ratios are presented after subtracting the blank signal

Таблица 4

Соответствие значения плотности энергии лазерного излучения в Дж/см² от устанавливаемого в программном обеспечении приставки для ЛА значения % энергии от максимальной мощности лазера

Table 4

The correspondence of laser energy density in J/cm² to the energy value set in the software of the attachment for laser ablation (% of the maximum laser power)

% от максимальной энергии лазера	Плотность энергии, Дж/см ²
100	55-60
90	45-53
80	30-33
70	18-22
60	8-13
50	2-5

данные различия во временной зависимости интенсивности сигналов обусловлены различной эффективностью испарения образцов и элементарным 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 варьирует по пробам и составляет 10-30 циклов (20-50 с). Резервом повышения точности измерения изотопных отношений является переход на менее инерционную ячейку меньшего объема [23, 34, 38, 39].

На рис. 4 представлены типичные зависимости отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 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 основе полученных данных в дальнейшем использовали метод пересечения («intercept-method») при определении отношений Pb/U и Pb/Th, в рамках которого вносили поправки на инструментальные эффекты масс-дискриминации ионов (дрейфа) и оценивали неопределенность измерения изотопных отношений, как стандартное отклонение значения точки пересечения линии регрессии с осью ординат. Отметим, что для отношения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ наблюдается незначительная зависимость от времени абляции (см. рис. 4); это позволило нам рассчитать значение этого отношения как среднее за время абляции; аналогичный подход использован в [4].

Количественным параметром (далее η) эффекта элементарного фракционирования в разных

пробах (при заданных условиях измерения) может служить тангенс угла наклона линии регрессии, нормированный на значение точки ее пересечения с осью ординат [24]; величина η характеризует относительное изменение изотопного отношения во время абляции.

На примере циркона Mud Tank нами изучено влияние диаметра кратера абляции (20-100 мкм), частоты повторения импульсов (5-20 Гц), плотности энергии лазерного излучения (2-60 Дж/см² или 50-100 %, см. табл. 4) на уровень аналитического сигнала и величину эффекта элементарного фракционирования. В табл. 4. приведено соответствие значения плотности энергии лазерного излучения в Дж/см² устанавливаемого в программном обеспечении приставки для ЛА значения энергии от максимальной мощности лазера (в %).

На рис. 5 для циркона Mud Tank представлена зависимость параметра η от плотности энергии лазерного излучения при различных значениях ча-

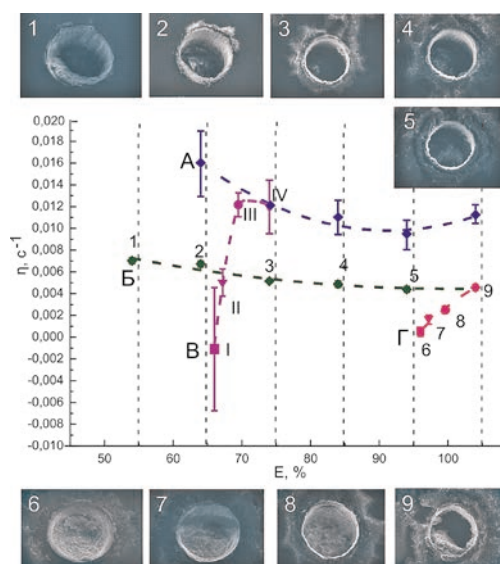


Рис. 5. Величина параметра элементарного фракционирования (η , с⁻¹) для измеренного изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в цирконе Mud Tank от энергии лазерного излучения (E , %) и частоты повторения импульсов (I – 4 Гц; II – 5 Гц; III – 10 Гц; IV – 20 Гц) при: А, В – диаметре кратера 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

Fig. 5. The value of elemental fractionation (η) for the measured $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ isotopic ratio in zircon Mud Tank and the energy of laser ablation (E , %) and the pulse repetition rate (I – 4 Гц; II – 5 Гц; III – 10 Гц; IV – 20 Гц), depending on: А, В – crater diameter of 25 mkm; Б, Г – crater diameter of 50 mkm. 1–9 – the appearance of craters after ablation parameters to appropriate parameters for LA. Dashed lines show the illustration of trend. The error is 2 σ . The appearance of craters in data parameters of measurement obtained with a scanning electron microscope JSM-6390LV

Таблица 5

Характеристики элементного фракционирования при лазерной абляции цирконов с различным диаметром кратера d и расчетные параметры их авторадационного повреждения

Table 5

The characteristics of elemental fractionation during laser ablation of zircons with different crater diameter d and estimated parameters of autoradiation damage

№	Циркон	Изотопное отношение, экстраполированное к моменту начала абляции ⁽¹⁾			Параметр элементного фракционирования η ⁽²⁾			Доза, 10^{18} α -расп./г ⁽³⁾	Степень повреждения, смещ/ат ⁽⁴⁾
		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$		
		$d = 25$	$d = 50$	$d = 50$	$d = 25$	$d = 50$	$d = 50$		
1	Mud Tank	0.116 ± 0.002	0.109 ± 0.001	0.055 ± 0.002	0.0133 ± 0.0006	0.0085 ± 0.0003	0.005 ± 0.001	0.09	0.005
2	91500	0.160 ± 0.003	0.158 ± 0.001	0.077 ± 0.001	0.013 ± 0.002	0.0058 ± 0.0003	0.0059 ± 0.0006	0.35	0.022
3	GJ-1	0.0806 \pm 0.0008	0.0824 \pm 0.0006	0.037 ± 0.005	0.0123 ± 0.0003	0.0076 ± 0.0002	-0.0008 ± 0.0062	0.86	0.052

Примечание: ⁽¹⁾ – усредненное по пяти единичным измерениям (для $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ – по трем) значение точки пересечения с осью ординат (погрешность 1σ) линии регрессии изотопных отношений от времени в процессе абляции (см. рис. 3); ⁽²⁾ – усредненная по пяти единичным измерениям (для $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ – по трем) величина тангенса наклона линии регрессии, нормированная на значение точки ее пересечения с осью ординат (погрешность 1σ); ⁽³⁾ – расчетные значения накопленной дозы, полученные по содержанию U, Th и возрасту цирконов (см. табл. 1) в соответствии с [50]; ⁽⁴⁾ – расчетные данные количества атомных смещений в пересчете на один атом, полученные по значениям накопленной дозы с учетом модельных значений пороговых энергий смещения атомов циркона в процессе α -распада U и Th [49]

стоты следования импульсов для диаметров кратера 25 и 50 мкм при измерениях изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. 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 (рис. 5) позволяет предположить, что в случае использования ультранизких частот следования импульсов имеет место испарение малого объема материала пробы по сравнению с высокими частотами (10 и 20 Гц), что нецелесообразно для образцов с низким содержанием урана и тория. 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 урана и свинца.

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 внешний вид 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.

Для оценки влияния структурного состояния образца на характеристики элементного фракционирования (значения параметра η), полученные при данных операционных параметрах для изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ в цирконах Mud Tank, GJ-1 и 91500, они были сопоставлены со степенью радиационной деструкции проб; последняя рассчитана на основе данных рамановской спектроскопии, согласно [49] (табл. 5). При диаметре 50 мкм эффект фракционирования для отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ наиболее выражен в цирконе Mud Tank; он несколько уменьшается при переходе к пробе GJ-1 и минимален в 91500. При диаметре 25 мкм значение параметра η существенно выше; значимых различий во фракционировании между пробами не выявляется. Для отношения $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ различия параметра η между образцами незначительны. Принято считать [24], что эффективность испарения и элементное фракционирование растут с ростом степени авторадационного повреждения цирконов. Полученный нами наибольший эффект фракционирования в образце Mud Tank, имеющем

относительно низкую степень радиационного повреждения, следует приписать выбранным условиям измерения, оптимизированным для данного образца с низкими содержаниями урана и свинца. По-видимому, для цирконов с более высокой степенью радиационного повреждения (91500 и, особенно, GJ-1) данные условия являются чрезмерно «жесткими», в чем можно убедиться по внешнему виду кратеров; при уменьшении плотности энергии лазерного излучения и частоты следования импульсов вид кратеров приближается к идеальному (рис. 6).

Отметим, что указанное соотношение между значениями η трех образцов циркона воспроизводится при заданных параметрах приставки ЛА и МС в различные дни работы (рис. 7). Вариации параметра фракционирования могут приводить к сложности при корректировке изотопных отношений по их экстраполированным значениям при использовании образцов (и/или операционных параметров), дающих сильно отличающиеся значения параметра элементного фракционирования.

Таким образом, целесообразно использовать в качестве стандартов образцы с минимальными различиями их структурного состояния (авторадиационной деструкции) и проводить измерения при операционных параметрах, обеспечивающих минимальные различия параметра элементного фракционирования. Для корректировки изотопных отношений в образце Mud Tank в качестве оптимального стандарта целесообразно использовать образец 91500 и наоборот при плотности энергии лазерного излучения 20-22 Дж/см²; имеет смысл снижение плотности энергии лазерного излучения до 11-13 Дж/см² при измерении изотопных отношений в цирконе GJ-1 с использованием в качестве стандартного образца циркон 91500.

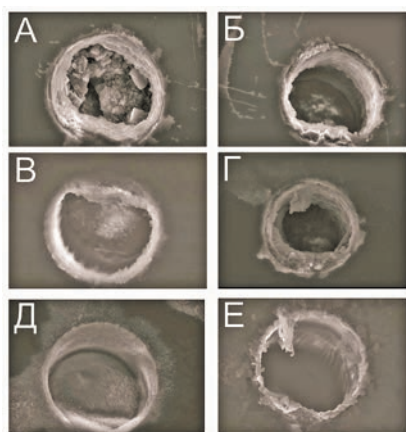


Рис. 6. Кратеры в цирконах Mud Tank (А, Б), 91500 (В, Г), GJ (Д, Е) после абляции при параметрах лазерной установки 11 Дж/см², 10 Гц, 50 мкм (А, В, Д) и 21 Дж/см², 20 Гц, 50 мкм (Б, Г, Е)

Fig. 6. Craters in zircons Mud Tank (A, B), and 91500 (B, Г), and GJ (Д, Е) after ablation at laser system settings of 11 J/cm², 10 Hz, 50 microns (A, B, Д) and 21 J/cm², 20 Hz, 50 microns (Б, Г, Е)

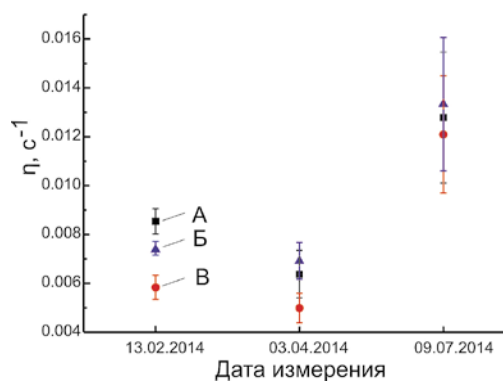


Рис. 7. Величина параметра элементного фракционирования (η , с⁻¹) для измеренного изотопного отношения ²⁰⁶Pb/²³⁸U цирконах 91500 (В), GJ (Б) и Mud Tank (А) при идентичных параметрах лазерной установки (50 мкм, 20 Гц, 18-23 Дж/см²) в различные дни измерения: (1) средневзвешенное значение по пяти результатам 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

Fig. 7. The value of elemental fractionation (η) for the measured ²⁰⁶Pb/²³⁸U isotopic ratio in zircons 91500 (B), GJ (B) and Mud Tank (A) in identical laser system parameters (50 mkm, 20 Hz, 18-23 J/cm²) at various measurement days: (1) the weighted average value of five measurement results, (2) the weighted average of three measurement results, (3) the weighted average of two measurement results in increasing idle time of magnet by 1 second. The error is 2σ

3.3. Корректировка эффектов дискриминации ионов по массе и дрейфа прибора

Данную корректировку при измерении изотопных отношений проводили 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. Нами были проведены взаимные корректировки результатов по всем имеющимся стандартным образцам (см. табл. 6): циркон Mud Tank по 91500 (при параметрах лазерной приставки – 20-22 Дж/см², 20 Гц, 50 мкм), циркон 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), циркон 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 нами в принятых условиях измерения.

Таблица 6

Показатель правильности результатов измерения ($\pm \Delta_c$, %), относительное стандартное отклонение результатов (повторяемость) измерения (s , %) и отклонение 2σ , полученное по средневзвешенному значению изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в стандартных образцах циркона (N – количество измерений)

Table 6

The precision of measurement results ($\pm \Delta_c$, %), the relative standard deviation (repeatability) of measurement (s , %) and deviation 2σ , obtained by the weighted average of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ isotopic ratio in standard zircon samples (N = number of measurements)

Образец	Стандарт	N	$\pm \Delta_c$, %	s , %	2σ , %	Литература
Mud Tank	91500	3	2	1.6	2.3	Наши данные
	GJ-1	26	–	–	2.4	[23]
	GJ-1	73	–	4.9	–	[20]
91500	Mud Tank	3	2	1.6	2.3	Наши данные
	GJ-1	3	0.4	3.5	9	Наши данные
	GJ-1	83	–	3.7	–	[20]
	б/с	59	–	4.1	–	[31]
	б/с	11	–	–	1.8	[47]
	б/с	49	–	–	0.4	[1]
	б/с	32	–	–	1.7	[51]
	GJ-1	30	–	–	2.5	[23]
GJ-1	Mud Tank	3	1	0.8	3.8	Наши данные
	91500	3	0.3	3.5	7.3	Наши данные
	б/с	73	–	1.9	–	[20]
	б/с	20	–	–	0.7	[20]
	б/с	12	–	–	1.3	[52]

Примечание: «–» – нет данных; б/с – данные без применения стандартного образца

Отметим, что дополнительным резервом повышения прецизионности в условиях повторяемости и правильности измерения является анализ более значимых выборок по числу кратеров.

3.4. Оценка содержания нерадиогенного свинца

Сложность выделения сигнала ^{204}Pb на фоне интенсивного сигнала ^{204}Hg не позволяет с удовлетворительной точностью провести корректировку содержания нерадиогенного Pb по изотопу ^{204}Pb . В настоящей работе для оценок содержания нерадиогенного Pb применяли метод корректировки по Андерсону [53, 54] с использованием программы ComPbCorr#3_18 [53]. Ее алгоритм основан на построении трехмерной диаграммы в координатах $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$; 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 цирконов Mud Tank, 91500 и GJ-1 установлено, что содержание нерадиогенного Pb в них пренебрежимо мало. Заметим, что по данным ТИМС содержание нерадиогенного Pb в цирконе 91500 относительно общего содержания Pb находится на уровне 0.1-0.5 % мас. или 0.05-0.6 % мас. [20, 21], а в цирконе GJ-1 – на уровне 0.01–0.04 % мас. [20].

3.5. Расчет возраста стандартных образцов циркона

Расчет возраста цирконов Mud Tank, 91500 и GJ-1 был проведен по уравнению радиационного распада на основе скорректированных значений изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ для каждого из числа изученных кратеров (см. табл. 7). На рис. 8 представлена диаграмма $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ от $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ для цирконов Mud Tank, 91500 и GJ-1.

Заметим, что данные работы [20] позволили сделать 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 нами 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 [20, 21].

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

Для расчета изотопных отношений использовали схему, включающую:

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

Таблица 7

Значение возраста стандартных цирконов при оптимизированных значениях операционных параметров, рассчитанное по разработанному алгоритму расчета изотопных отношений, по изотопным отношениям $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и по конкордии (N – количество измерений, СКВО – среднее квадратичное взвешенное отклонение)

Table 7

The age of standard zircons at optimized operating parameters, calculated by the developed algorithm of isotope ratios, by $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ isotope ratios and by Concordia (N = number of measurements, MSWD - middle square weighted deviations)

Образец	Стандарт	N	Значение возраста, млн. лет ($\pm 2\sigma$, %)		
			$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	Конкордия
Mud Tank	91500	7	737 \pm 14 (2 %)	737 \pm 42 (6 %)	735 \pm 12 (СКВО = 1.2, 2 %)
91500	Mud Tank	7	1052 \pm 20 (2 %)	1053 \pm 60 (6 %)	1054 \pm 17 (СКВО = 1.05, 2 %)
GJ-1	91500	7	599 \pm 23 (4 %)	543 \pm 47 (9 %)	606 \pm 31 (СКВО = 0.38, 5 %).

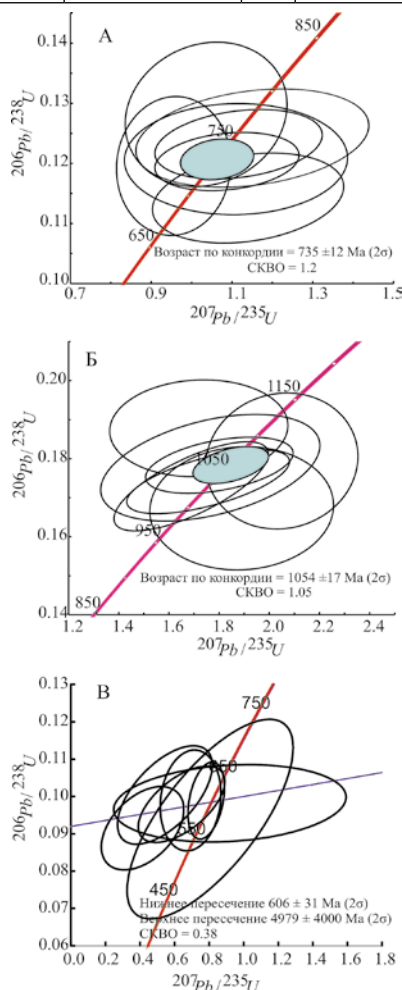


Рис. 8. Диаграмма $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ для циркона Mud Tank (А, стандарт 91500), 91500 (Б, стандарт Mud Tank) и GJ (В, стандарт 91500). Незалитый эллипс – значения изотопных отношений, соответствующие единичному измерению кратера; синий эллипс – средневзвешенные значения; красная линия – конкордия; погрешность – 2σ . СКВО – среднеквадратичное взвешенное отклонение

Fig. 8. $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ diagram for Mud Tank zircon (A, 91500 standard), 91500 (B, Mud Tank standard) and GJ (B, 91500 standard). Unfilled ellipse designates isotope ratio values corresponding to the single measurement of the crater; blue ellipse is weighted average; red line means Concordia; error is 2σ . MSWD - middle square weighted deviations

- построение диаграммы рассеяния рассчитанных изотопных отношений в образце и стандарте с исключением результатов, выпадающих за границы интервала с доверительной вероятностью 95 % (программа STATISTICA);
- определение экстраполированного значения изотопного отношения в точках пересечения линии регрессии с осью ординат («intercept-method») (STATISTICA);
- определение коэффициента R , характеризующего отклонение измеренных значений изотопных отношений в стандарте от принятого опорного значения;
- умножение полученных изотопных отношений в образце на соответствующий коэффициент R стандарта;
- определение содержания нерадиогенного изотопа свинца (программа ComPbCorr#3_18);
- расчет возраста цирконов по конкордии и независимо для изотопных отношений по уравнениям распада (программа Excel 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 [55].

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.

Выводы

В работе представлены этапы разработки ЛА-ИСП-МС-методики анализа изотопного состава Pb и U в цирконах и процедура обработки данных, реализованные в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик» при ИГГ УрО РАН на ИСП-МС Neptune Plus с приставкой для ЛА NWR 213. Определены оптимальные параметры МС для измерения изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb: расходы плазмообразующего, вспомогательного и пробподающего 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. Оработана 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 по конкордии составило 735 ± 12 млн. лет (СКВО = 1.2, $2\sigma = 2\%$), 1054 ± 17 млн. лет (СКВО = 1.05, $2\sigma = 2\%$) и 606 ± 31 млн. лет (СКВО = 0.38, $2\sigma = 5\%$), соответственно, что согласуется в пределах неопределенности со значениями, полученными в других лабораториях.

Результаты, представленные в работе (разработанный алгоритм обработки данных по измерению изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb, рекомендации по выбору стандартных образцов цирконов для датирования, влияние операционных параметров приставки для ЛА на значение параметра элементного фракционирования) могут быть использованы при отработке методик датирования минералов и на других типах МС.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-17-10283, а также гранта РФФИ № 14-05-00172 в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик».

Acknowledgement

The study was performed as part of RSF grant № 16-17-10283 and RFBR grant № 14-05-00172 at the «Geoanalitik» Analytical Center of UB RAS.

ЛИТЕРАТУРА

- Horn I., Rudnick R. L., McDonough W.F. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U-Pb geochronology // *Chemical Geology*. 2000. V. 167. P. 405-425.
- Mattinson J.M. Zircon U-Pb chemical abrasion (“CA-TIMS”) method: Combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages // *Chemical Geology*. 2005. V. 220. P. 47-66.
- Parrish R.R., Noble S.R. Zircon U-Th-Pb geochronology by isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS) // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2003. V. 53. P. 183-213.
- U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS/ Z. Chang [et. al.] // *Electronic Journal of the Earth Sciences*. 2006. V. 7, № 5. P. 1-14.
- Kosler, J., Sylvester P.J. Present trends and the future of zircon in geochronology: Laser ablation ICP-MS // Ed. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin / *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America. 2003. V. 53. P. 243-275.
- Parrish R.R. U-Pb dating of monazite and its application to geological problems // *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1990. V. 27. P. 1431-1450.
- Probing the depth of the India-Asia collision: U-Th-Pb monazite chronology of granulites from NW Bhutan / C.J. Warren [et. al.] // *Tectonics*. 2011. V. 30, № 2.
- Simultaneous in situ determination of U-Pb and Sm-Nd isotopes in monazite by laser ablation ICP-MS / D.J. Goudie [et. al.] // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2014. V. 15, № 6. P. 2575-2600.
- Kosler, J., Tubrett M.N., Sylvester P.J. Application of laser ablation ICP-MS to U-Th-Pb dating of monazite // *Geostand. Geoanal. Res.* 2001. V. 25. P. 375-386.
- Frost B.R., Chamberlain K.R., Schumacher J.C. Sphene (titanite): Phase relations and role as geochronometer // *Chemical Geology*. 2002. V. 172. P. 131-148.
- In situ U-Pb dating of titanite by LA-ICPMS / J.F. Sun [et. al.] // *Chin. Sci. Bull.* 2012. V. 57. P. 2506-2516.
- Campaign-style titanite U-Pb dating by laser-ablation ICP: Implications for crustal flow, phase transformations and titanite closure / K.J. Spencer [et. al.] // *Chemical Geology*. 2013. V. 341. P. 84-101.
- U/Pb rutile dating in granulite-facies rocks by LA-ICP-MS / T. Zack [et. al.] // *American Geophysical Union. Fall Meet. Suppl. Abstract V34C-05*. 2007. V. 82.
- In situ U-Pb rutile dating by LA-ICP-MS: 208Pb correction and prospects for geological applications / T. Zack [et. al.] // *Contrib Mineral Petrol.* 2011. V. 162, № 3. P. 515-530.
- Heaman L.M., Le Cheminant A.N. Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO₂) // *Chemical Geology*. 1993. V. 110. P. 95-126.
- Ireland T.R., Williams I.S. Considerations in zircon geochronology by SIMS // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2003. V. 53. P. 215-241.
- Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues / ed. by P. Sylvester. *Mineralogical Association of Canada*, 2008. 364 p.

18. Jochum K.P., Stoll B. Reference materials for elemental and isotopic analysis. in: 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.
19. Black L.P., Gulson B.L. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory // *J. Aust. Geol. Geophys.* 1978. V. 3. P. 227-232.
20. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology / S.E. Jackson [et. al.] // *Chemical Geology.* 2004. V. 211. P. 47-69.
21. Three Natural Zircon Standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, Trace Element and REE Analyses / M. Wiedenbeck [et. al.] // *Geostandards Newsletter.* 1995. V. 19, № 1. P. 1-23.
22. Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal / M. Wiedenbeck [et. al.] // *Geostandards and Geoanalytical Research.* 2004. V. 28, № 1. P. 9-39.
23. Frei D., Gerdes A. Precise and accurate in situ U-Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS // *Chemical Geology.* 2009. V. 261. P. 261-270.
24. Kooijman E., Berndt J., Mezger K. U-Pb dating of zircon by laser ablation ICP-MS: recent improvements and new insights // *Eur. J. Mineral.* 2012. V. 24. P. 5-21.
25. Cocherie A., Robert M. Laser ablation coupled with ICP-MS applied to U-Pb zircon geochronology: A review of recent advances // *Gondwana Research.* 2008. V. 14. P. 597-608.
26. 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 [et. al.] // *Chemical Geology.* 2009. V. 261. P. 244-260.
27. In Situ U-Pb Zircon Dating Using Laser Ablation-Multi Ion Counting-ICP-MS (LA-MIC-ICP-MS). Application Note: 30021 (AN30021_E 10/11G) / C. Bouman [et. al.] // Thermo Fisher Scientific. 2004-2011. 6 p.
28. Schwieters J., Bouman C., Deerberg M. 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) // Thermo Fisher Scientific. 2009. 4 p.
29. Rosman K. J. R., Taylor P. D. P. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry.* 1998. V. 70, № 1. P. 217-235.
30. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2006. 132 с.
31. Orihashi Y., Nakai S., Hirata T. 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 // *Resource Geology.* 2008. V. 58, № 2. P. 101-123.
32. Korh A. E. Ablation behaviour of allanites during U-Th-Pb dating using a quadrupole ICP-MS coupled to a 193 nm excimer laser // *Chemical Geology.* 2014. V. 371. P. 46-59.
33. Steely A. N., Hourigan J. K., Juel E. Discrete multi-pulse laser ablation depth profiling with a single-collector ICP-MS: Sub-micron U-Pb geochronology of zircon and the effect of radiation damage on depth-dependent fractionation // *Chemical Geology.* 2014. V. 372. P. 92-108.
34. Common-Pb corrected in situ U-Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS / M. S. A. Horstwood [et. al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. № 18. P. 837-846.
35. Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction / Ch. Paton [et. al.] // *Geochemistry Geophysics Geosystems.* 2010. V. 11. P. 1-36.
36. Cocherie A., Robert M. LA-MC-ICP-MS applied to U-Pb zircon geochronology // *Mass spectrometry handbook.* 2012. Part 31. P. 675-705.
37. Isotopic and Elemental Imaging of Geological Materials by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / J.D. Woodhead [et. al.] // *Geostandards and Geoanalytical Research.* 2007. V. 31, № 4. P. 331-343.
38. U-Pb zircon geochronology with an integrated LA-ICP-MS microanalytical workstation: achievements in precision and accuracy / L.A. Solaris [et. al.] // *Geostandards and Research Geoanalytical.* 2010. V. 34, № 1. P. 5-18.
39. Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell / W. Muller [et. al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. P. 209-214.
40. Hirata T., Iizuka T., Orihashi Y. Reduction of mercury background on ICP-mass spectrometry for in situ U-Pb age determinations of zircon samples // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 696-701.
41. Machado N., Simonetti A. U-Pb dating and Hf isotopic composition of zircon by laser ablation-MC-ICP-MS (chapter 9) // Ed. P. Sylvester/ Mineralogical Association of Canada. 2001. P. 121-146.
42. Pearson N. J., Griffin W. L., O'Reilly S. Y. Mass fractionation correction laser ablation multicollector ICP-MS: implications for overlap corrections and precise and accurate IN SITU isotope ratio measurement / Ed. by Sylvester P. Mineralogical Association of Canada. 2008. V. 40. P. 93-116.
43. Вотяков С.Л., Адамович А.А. О процессах лазерного испарения и использования водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов // *Литосфера.* 2011. № 4. С. 56-69.
44. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook / Ed. by Simon M. Nelms // Blackwell Publishing Ltd. 2005. 598 p.
45. 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.
46. Sylvester P.J., Ghaderi M. Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic glass standard // *Chemical Geology.* 1997. V. 141. P. 49-65.
47. U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies – a comparison of LA-ICPMS and SIMS techniques / J. Kosler [et. al.] // *Chem. Geol.* 2002. V. 182, № 2-4. P. 605-618.
48. Analysis of Pb/U Ratios in Zircons Using Laser Ablation Coupled with XSERIES 2 ICP-MS. Application Note: 40789 (AN40789_E 01/08C) // Thermo Fisher Scientific. 2008. 2 p.
49. Вотяков С.Л., Шапова Ю.В., Хиллер В.В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микронзондового датирования / Под ред. Н.П. Юшкина. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН. 2011. 340 с.
50. Alpha-decay event damage in zircon / T. Murakami [et. al.] // *American Mineralogist.* 1991. V. 76. P. 9-10. P. 1510-1532.
51. Small-volume U-Pb zircon geochronology by laser ablation-multicollector-ICP-MS / S. Johnston [et. al.] // *Chemical Geology.* 2009. V. 259. P. 218-229.
52. Gerdes A., Zeh 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 // *Chemical Geology.* 2009. V. 261. P. 230-243.

53. Andersen T. Appendix A3: COMPBCORR – Software for common lead correction of U-Th-Pb analyses that do not report ^{204}Pb // Ed. by Sylvester P. / Mineralogical Association of Canada. 2008. V. 40. P. 1-18.
54. Andersen T. Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report ^{204}Pb // *Chemical Geology*. 2002. V. 192. P. 59-79.
55. 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.

REFERENCES

1. Horn I., Rudnick R.L., McDonough W.F. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 2000, vol. 167, pp. 405-425. doi: 10.1016/S0009-2541(99)00168-0
2. Mattinson J.M. Zircon U-Pb chemical abrasion (“CA-TIMS”) method: Combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages. *Chemical Geology*, 2005, vol. 220, pp. 47-66. doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.03.011
3. Parrish R.R. and Noble S.R. Zircon U-Th-Pb geochronology by isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, vol. 53, pp. 183-213. doi: 10.2113/0530183
4. Chang Z., Vervoort J., McClelland W.C., Knaack C. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS. *Electronic Journal of the Earth Sciences*, 2006, vol. 7, no. 5, pp. 1-14. V. 7, № 5. P. 1-14. doi: 10.1029/2005GC001100
5. Kosler, J., Sylvester P.J. Present trends and the future of zircon in geochronology: Laser ablation ICP-MS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America*. 2003, vol. 53, pp. 243-275. doi: 10.2113/0530243
6. Parrish R.R. U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1990, vol. 27, pp. 1431-1450. doi: 10.1139/e90-152
7. Warren C.J., Grujic D., Kellett D.A., Cottle J., Jamieson R.A., Ghalley K.S. Probing the depth of the India-Asia collision: U-Th-Pb monazite chronology of granulites from NW Bhutan. *Tectonics*, 2011, vol. 30, no. 2. doi: 10.1029/2010TC002738
8. Goudie D.J., Fisher C.M., Hanchar J.M., Crowley J.L., Ayers J.C. Simultaneous in situ determination of U-Pb and Sm-Nd isotopes in monazite by laser ablation ICP-MS. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2014, vol. 15, no. 6, pp. 2575-2600. doi: 10.1002/2014GC005431
9. Kosler, J., Tubrett M.N., Sylvester P.J. Application of laser ablation ICP-MS to U-Th-Pb dating of monazite. *Geostand. Geoanal. Res.*, 2001, vol. 25, pp. 375-386. doi: 10.1111/j.1751-908X.2001.tb00612.x
10. Frost B.R., Chamberlain K.R., Schumacher J.C. Sphene (titanite): Phase relations and role as geochronometer. *Chemical Geology*, 2002, vol. 172, pp. 131-148. doi: 10.1016/S0009-2541(00)00240-0
11. Sun J.F., Yang J.H., Wu F.Y., Xie L.W., Yang Y.H., Liu Zh.Ch., Li X.H. In situ U-Pb dating of titanite by LA-ICPMS. *Chin. Sci. Bull.*, 2012, vol. 57, pp. 2506-2516. doi: 10.1007/s11434-012-5177-0
12. Spencer K.J., Hacker B.R., Kylander-Clark A.R.C., Andersen T.B., Cottle J.M., Stearns M.A., Poletti J.E., Seward G.G.E. Campaign-style titanite U-Pb dating by laser-ablation ICP: Implications for crustal flow, phase transformations and titanite closure. *Chemical Geology*, 2013, vol. 341, pp. 84-101. doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.11.012
13. Zack T., Luvizotto G.L., Barth M. and Stockli D. U/Pb rutile dating in granulite-facies rocks by LA-ICP-MS. *American Geophysical Union. Fall Meet. Suppl. Abstract V34C-05*, 2007, vol. 82.
14. Zack T., Stockli E.D.F., Luvizotto G.L., Barth M. G., Belousova E., Wolfe M.R., Hinton R.W. In situ U-Pb rutile dating by LA-ICP-MS: ^{208}Pb correction and prospects for geological applications. *Contrib Mineral Petrol.*, 2011, vol. 162, no. 3, pp. 515-530. doi: 10.1007/s00410-011-0609-4
15. Heaman L.M. and Le Cheminant A.N. Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO_2). *Chemical Geology*, 1993, vol. 110, pp. 95-126. doi: 10.1016/0009-2541(93)90249-1
16. Ireland T.R. and Williams I.S. Considerations in zircon geochronology by SIMS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, vol. 53, pp. 215-241. doi: 10.2113/0530215
17. Sylvester P. (ed). *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada, 2008. 364 p.
18. Jochum K.P., Stoll B. Reference materials for elemental and isotopic analysis. In: *LA-ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada, 2008, vol. 40, pp. 147-168.
19. Black L.P., Gulson B.L. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. *J. Aust. Geol. Geophys.*, 1978, vol. 3, pp. 227-232.
20. Jackson S.E., Norman J.P., William L.G., Belousova E.A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*, 2004, vol. 211, pp. 47-69. doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.06.017
21. Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., Vonquadt A., Roddick, J.C., Spiegel W. Three Natural Zircon Standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, Trace-Element and REE Analyses. *Geostandards Newsletter*, 1995, vol. 19, no. 1, pp. 1-23. doi: 10.1111/j.1751-908X.1995.tb00147.x
22. Wiedenbeck M., Hanchar J.M., Peck W.H., Sylvester P., Valley J., Whitehouse M., Kronz A., Morishita Y., Nasdala L. Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, vol. 28, no. 1, pp. 9-39. doi: 10.1111/j.1751-908X.2004.tb01041.x
23. Frei D., Gerdes A. Precise and accurate in situ U-Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS. *Chemical Geology*, 2009, vol. 261, pp. 261-270. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.07.025
24. Kooijman E., Berndt J., Mezger K. U-Pb dating of zircon by laser ablation ICP-MS: recent improvements and new insights. *Eur. J. Mineral.*, 2012, vol. 24, pp. 5-21. doi: 10.1127/0935-1221/2012/0024-2170
25. Cocherie A., Robert M. Laser ablation coupled with ICP-MS applied to U-Pb zircon geochronology: A review of recent advances. *Gondwana Research*, 2008, vol. 14, pp. 597-608. doi: 10.1016/j.gr.2008.01.003
26. Kemp A.I.S., Foster G.L., Schersten A., Whitehouse M.J., Darling J., Storey C. 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. *Chemical Geology*, 2009, vol. 261, pp. 244-260. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.06.019
27. Bouman C., Cocherie A., Wiese M., Schwieters J., Robert M. *In Situ U-Pb Zircon Dating Using Laser Ablation-Multi Ion Counting-ICP-MS (LA-MIC-ICP-MS)*. Application Note: 30021 (AN30021_E 10/11G). Thermo Fisher Scientific, 2004-2011, 6 p.
28. Schwieters J., Bouman C., Deerberg M. *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)*. Thermo Fisher Scientific, 2009, 4 p.
29. Rosman K.J.R., Taylor P.D. P. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 1998, vol. 70, no. 1, pp. 217-235. doi: 10.1063/1.556031
30. Pupyshev A.A., Sermiagin B.A. *Diskriminatsiia ionov po masse pri izotopnom analize metodom mass-spektrometrii s induktivno sviazannoi plazmoi* [Discrimination ions according to mass at isotopic analysis by mass spectrometry with inductively coupled plasma]. Yekaterinburg, Ural State Technical University, 2006. 132 p. (in Russian).
31. Orihashi Y., Nakai S., Hirata T. 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. *Resource Geology*, 2008, vol. 58, no. 2, pp. 101-123. doi: 10.1111/j.1751-3928.2008.00052.x
32. Korh A.E. Ablation behaviour of allanites during U-Th-Pb dating using a quadrupole ICP-MS coupled to a 193 nm excimer laser. *Chemical Geology*, 2014, vol. 371, pp. 46-59. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.01.021
33. Steely A.N., Hourigan J.K., Juel E. Discrete multi-pulse laser ablation depth profiling with a single-collector ICP-MS: Sub-micron U-Pb geochronology of zircon and the effect of radiation damage on depth-dependent fractionation. *Chemical Geology*, 2014, vol. 372, pp. 92-108. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.02.021
34. Horstwood M.S.A., Foster G.L., Parrish R.R., Noble S.R., Nowell G.M. Common-Pb corrected in situ U-Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom*, 2003, no. 18, pp. 837-846. doi: 10.1039/B304365G
- 44 *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Blackwell Publishing Ltd, 2005. 598 p.
35. Paton Ch., Woodhead J.D., Hellstrom J.C., Hergt J.M., Greig A., Maas R. Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2010, vol. 11, pp. 1-36. doi: 10.1029/2009GC002618
36. Cocherie A., Robert M. LA-MC-ICP-MS applied to U-Pb zircon geochronology. *Mass spectrometry handbook*. Part 31, 2012, pp. 675-705. doi: 10.1002/9781118180730.ch31
37. Woodhead J.D., Hellstrom J., Hergt J.M., Greig A., Maas R. Isotopic and Elemental Imaging of Geological Materials by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, vol. 31, no 4, pp. 331-343. doi: 10.1111/j.1751-908X.2007.00104.x
38. Solari L.A., Gomez-Tuena A., Bernal J.P., Perez-Arvizu O., Tanner M. U-Pb Zircon Geochronology with an Integrated LA-ICP-MS Microanalytical Workstation: Achievements in Precision and Accuracy. *Geostandards and Research Geoanalytical*, 2010, vol. 34, no. 1, pp. 5-18. doi: 10.1111/j.1751-908X.2009.00027.x
39. Muller W., Shelley M., Miller P., Broudec S. Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell. *J. Anal. At. Spectrom*, 2009, vol. 24, pp. 209-214. doi: 10.1039/B805995K
40. Hirata T., Iizuka T., Orihashi Y. Reduction of mercury background on ICP-mass spectrometry for in situ U-Pb age determinations of zircon samples. *J. Anal. At. Spectrom*, 2005, vol. 20, pp. 696-701. doi: 10.1039/B504153H
41. Machado N., Simonetti A. U-Pb dating and Hf isotopic composition of zircon by laser ablation-MC-ICP-MS (chapter 9). *Mineralogical Association of Canada*, 2001, pp. 121-146.
42. Pearson N.J., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Mass fractionation correction laser ablation multiplecollector ICP-MS: implications for overlap corrections and precise and accurate IN SITU isotope ratio measurement. *Mineralogical Association of Canada*, 2008, vol. 40, pp. 93-116.
43. Votjakov S.L., Adamovich A.A. [On the processes of laser ablation and use of water standards in the LA-ICP-MS analysis of a number of minerals]. *Litosfera* [Lithosphere], 2011, no. 4, pp 56-69 (in Russian).
44. Nelms S.M. (ed). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Blackwell Publishing Ltd, 2005. 598 p.
45. 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.
46. Sylvester P.J., Ghaderi M. Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic glass standard. *Chemical Geology*, 1997, vol. 141, pp. 49-65. doi: 10.1016/S0009-2541(97)00057-0
47. Kosler J., Fonneland H., Sylvester P., Tubrett M., Pedersen R.B. U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies – a comparison of LA-ICPMS and SIMS techniques. *Chem. Geol*, 2002, vol. 182, no. 2-4, pp. 605-618. doi: 10.1016/S0009-2541(01)00341-2
48. *Analysis of Pb/U Ratios in Zircons Using Laser Ablation Coupled with XSERIES 2 ICP-MS. Application Note: 40789 (AN40789_E 01/08C)*. Thermo Fisher Scientific, 2008, 2 p.
49. Votjakov C.L., Shhapova Ju.V., Hiller V.V. *Kristallokhimiia i fizika radiatsionno-termicheskikh effektov v riade U-Th-soderzhashchikh mineralov kak osnova dlia ikh khimicheskogo mikrozonovogo datirovaniia* [Crystal chemistry and physics of radiation-thermal effects in a number of U-Th-containing minerals as a basis for their chemical microprobe dating]. Ekaterinburg, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, 2011. 340 p. (in Russian).
50. Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W.J. Alpha-decay event damage in zircon. *American Mineralogist*, 1991, vol. 76, no. 9-10, pp. 1510-1532
51. Johnston S, Gehrels G., Valencia V., Ruiz J. Small-volume U-Pb zircon geochronology by laser ablation-multicollector-ICP-MS. *Chemical Geology*, 2009, vol. 259, pp. 218-229. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.11.004
52. Gerdes A., Zeh 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. *Chemical Geology*, 2009, vol. 261, pp. 230-243. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.03.00510.1002/2014GC005431
53. Andersen T. Appendix A3: COMPBCORR – Software for common lead correction of U-Th-Pb analyses that do not report 204Pb. *Mineralogical Association of Canada*, 2008, vol. 40, pp. 1-18.
54. Andersen T. Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report 204Pb. *Chemical Geology*, 2002, vol. 192, pp. 59-79. doi: 10.1016/S0009-2541(02)00195-X
55. Horstwood M. S. A. Data reduction strategies, uncertainly assessment and resolution of LA-(MC-)ICP-MS isotope data. *Mineralogical Association of Canada*, 2008. vol. 40, pp. 283-304.