

Изучение Lu/Hf изотопного состава цирконов с помощью многоколлекторного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus и приставки для лазерной абляции NWR 213

***М.В. Червяковская, С.Л. Вотяков, В.С. Червяковский**

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

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

Поступила в редакцию 9 сентября 2021 г, после доработки – 14 сентября 2021 г.

Представлены оптимизированная процедура анализа изотопного состава Lu и Hf в цирконах, реализованная на многоколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Neptune Plus (Thermo Fisher) с приставкой для лазерной абляции NWR 213 (ESI), определения изотопных отношений Lu/Hf и Hf/Hf. На примере стандартных образцов циркона Mud Tank, GJ-1, 91500, Plesovice и Temora-2 выполнен анализ неопределенности единичного измерения отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, которая составила 0.002-0.008 % в виде 2σ (при диаметре кратера 50 мкм; при его уменьшении до 25 мкм неопределенность измерения отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ возрастает в 1.5-2 раза). При оптимизированных операционных параметрах масс-спектрометра и приставки для лазерной абляции с целью увеличения локальности последовательного изучения U/Pb и Lu/Hf изотопных систем представлена сравнительная характеристика применения двух подходов: из соседних кратеров (первый подход) и из одного (второй подход). Показаны метрологические характеристики разработанной методики изучения Lu/Hf изотопной системы в цирконе при последовательном измерении U/Pb и Lu/Hf изотопных систем. Проведено факторное планирование эксперимента для установления границ использования разработанной методики. Получено, что при соотношении Lu/Hf как 1/50 и более, методику применять не рекомендуется из-за некорректной компенсации изобарного влияния. Процедуры измерения и расчета изотопных отношений Lu/Hf изотопной системы в цирконе, представленные в работе, опробованы на зернах циркона (пробы NP-46 и NP-47) Неплюевского плутона (Южный Урал), полученные данные удовлетворительно согласуются с данными ЦИИ ВСЕГЕИ.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, лазерная абляция, Lu/Hf изотопная система, изотопные отношения, цирконы.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 3, pp. 212-221

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.3.005

Study of Lu/Hf isotopic composition of zircons using a Neptune Plus multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer with an NWR 213 laser ablation attachment

***M.V. Chervyakovskaya, S.L. Votyakov, V.S. Chervyakovskiy**

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

*Corresponding author: Maria V. Chervyakovskaya, E-mail: zaitseva.mv1991@gmail.com

Submitted 09 September 2021, received in revised form 14 September 2021

A technique of analyzing the isotopic composition of Lu and Hf and for determining the Lu/Hf and Hf/Hf isotopic ratios in zircons is presented using a Neptune Plus (Thermo Scientific) mass spectrometer with inductively coupled plasma with an NWR 213 (ESI) laser ablation attachment. On the example of Mud Tank, GJ-1, 91500, Plesovice and Temora-2 standard zircon samples, the uncertainty of a single measurement of the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$

ratio has been obtained in the range of 0.002-0.008% in the form of 2σ (with a crater diameter of 50 μm ; when it decreased to 25 μm the measurement uncertainty of the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio increased by 1.5-2 times). Under the optimum parameters of the NexION 300S with NWR213 with the aim of increasing the locality of the sequential study of U/Pb and Lu/Hf isotope systems, a comparative characteristic of the application of two approaches has been obtained: in adjacent grain areas (approach 1) and in one crater (approach 2). The metrological characteristics of analyzing the isotopic composition of Lu and Hf and for determining the Lu/Hf and Hf/Hf isotopic ratios in zircons have been determined. To establish the application limits of the developed technique, the factor planning of the experiment has been developed. It was established that with a Lu/Hf ratio of 1/50 or more, the technique is not recommended to be applied due to the incorrect allowance of the isobaric effect. The procedures for measuring and calculating the Lu/Hf isotopic ratios of the isotope system in zircon have been tested on zircon grains (samples NP-46 and NP-47) of the Nepliyuevsky pluton (South Urals). The data obtained was in satisfactory agreement with the data of the A. P. Karpinsky Russian Geological Research Institute (VSEGEI).

Keywords: mass spectrometry, laser ablation, Lu/Hf isotope system, isotope ratios, zircons.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ изотопной Lu/Hf системы в геологических объектах был впервые изучен в работе [1] с использованием термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС). Основным недостатком применения данного метода для измерения изотопов Lu/Hf системы в цирконе является трудоемкий процесс разложения минерала с использованием ультрачистых реактивов. Высокое содержание Hf в цирконе позволяет проводить анализ изотопной системы Lu/Hf в многокомпонентной системе циркона, несмотря на относительно низкую эффективность ионизации Hf, обеспечивая прецизионность измерения менее 0.005 % для отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$. Корректировка на фракционирование проведена по отношению $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ (для количественных изотопных отношений здесь используется обозначение курсивом) в стандартном растворе [2].

Впервые микроаналитическим методом *in situ* изотопный состав Hf в цирконе был исследован в работе [3] с использованием SHRIMP (чувствительного ионного микрозонда высокого разрешения) в Австралийском национальном университете. Измерение изотопов Hf проходило последовательно на электронном умножителе при диаметре пучка 25 мкм сфокусированным пучком ионов кислорода при 10 кВ. Были проведены корректировки изобарных помех ^{176}Yb и ^{176}Lu на ^{176}Hf , корректировка на фракционирование выполнена по отношению $^{178}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$. Из-за небольшого участка для анализа, низкой эффективности ионизации Hf и ограничений подсчета ионов, связанных с наличием только одного коллектора, прецизионность соотношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ на порядок ниже, чем при ТИМС, и составляет 0.05 %. Таким образом, данный метод не получил широкого применения.

Метод SIMS (ВИМС, вторичная ионная масс-спектрометрия) впоследствии использовался как способ для увеличения эффективности выхода ионного пучка для последующего анализа ТИМС, путем бомбардировки образцов, загруженных на нагретую нить Re с ионным пучком Ar 15 кВ [4].

С развитием локальных методов исследования зерен, метод ЛА-ИСП-МС (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией) стал перспективным для изучения решения большого числа геологических и геохимических задач, выдвинув,

таким образом, изучение Lu/Hf системы на передний край геохронологических и изотопных работ [5-14]. Эффекты фракционирования изотопов в процессе абляции/распылении и в масс-анализаторе отслеживаются с помощью внутренних и внешних стандартов. Использование многоколлекторного детектора (чашки Фарадея) в современных приборах компенсирует нестабильность плазмы таким образом, что прецизионность анализа ИСП-МС (масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой) приближается к прецизионности анализа ТИМС, а с использованием в качестве источника ввода пробы ЛА (лазерная абляция) анализ становится экспрессным. Развитие метода ИСП-МС анализа привело к улучшению методик химического разделения Lu и Hf [7], в результате чего могут быть проанализированы отдельные зерна циркона, содержащие 25 нг Hf.

Обычно для анализа *in situ* диаметр кратера абляции составляет 40-50 мкм и более. Аналитический объем, подвергнутый абляции, до 100 раз превышает объем, затраченный при методе ВИМС [5, 10]. Высокая температура индуктивно связанной плазмы (ИСП) приводит к меньшему количеству молекулярных помех, чем в спектрах ВИМС. При ЛА-ИСП-МС анализе необходимо проводить поправки на изобарные помехи изотопов ^{176}Yb и ^{176}Lu от изотопа ^{176}Hf . Достоинствами метода ЛА-ИСП-МС по сравнению с ИСП-МС из растворов являются: простая подготовка образцов, возможность профилирования по глубине зерна, быстрота анализа.

Hf в решетке циркона сохраняется намного легче, чем Lu, достигая высокой концентрации (до 3 % мас.); учитывая низкое значение отношения Lu/Hf, изотопный состав Hf в цирконе близок к первичным отношениям изотопов Hf во время его кристаллизации. Изотопный состав Hf в цирконе достаточно устойчив при многих геологических процессах; метамиктизация минерала и последующие процессы его изменения оказывают на Hf изотопную систему незначительное влияние. Изотопы Hf можно рассматривать как важный инструмент для изучения возраста источника и изотопной эволюции различных горных пород. Реконструкция начального состава изотопов Hf исходной породы иногда возможна даже в том случае, когда эта порода в значительной степени изменена или разрушена (переплавлена, метаморфически

преобразована и др.), и другие изотопные системы существенно нарушены, а циркон находится в новообразованной магматической, метаморфической или осадочной породе. Наиболее перспективен подход, объединяющий U/Pb-датирование отдельных зерен циркона с анализом их изотопного состава Hf.

Несмотря на широкое применение метода ЛА-ИСП-МС для изотопного анализа Hf, представляется актуальным разработка подходов, позволяющих уменьшить диаметр кратера абляции для увеличения локальности ЛА-ИСП-МС анализа без потери точности определения изотопных отношений Hf. В совместных ЛА-ИСП-МС определениях U/Pb-возраста и изотопного состава Hf используются различные подходы, основанные либо на последовательном анализе в одном кратере, либо на последовательном анализе в соседних кратерах, либо при выполнении квазиодновременного многоколлекторного анализа (см., например, [8, 15-17]). Основной проблемой является ограничение, связанное с неоднородностью зерен циркона и, достаточно часто, невозможностью размещения двух кратеров в пределах однородного участка зерна; как следствие, имеется вероятность того, что для анализа берутся домены разного возраста (измеренные отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ при этом относятся к материалу смешанного возраста и изотопного состава Hf, расчеты параметров ϵ (отклонение измеренного изотопного отношения относительно сравниваемого в десятитысячных долях – per ten thousand, ‰₀₀₀) ошибочны, и возрастные оценки – некорректны).

Для преодоления этого ограничения перспективны тщательные исследования микрофазовой неоднородности микроаналитическими методами поверхности зерна циркона – микронзондом, методом рамановской спектроскопии и др. При этом необходимо отметить, что преодоление описанного ограничения носит лишь частичный характер, поскольку трехмерная объемная неоднородность остается за пределами исследования.

Следует отметить, что при масс-спектрометрическом анализе для получения корректных изотопных данных по Hf необходим учет изобарных наложений от изотопов ^{176}Yb и ^{176}Lu на ^{176}Hf , что представляет достаточно сложной методической задачей. В работе [18] описаны существующие подходы для вычисления сигнала ^{176}Hf .

Целью данной работы является отработка ЛА-ИСП-МС-методики определения изотопных отношений Lu/Hf и Hf/Hf в минерале цирконе (ZrSiO₄) на многоколлекторном МС (масс-спектрометре) Neptune Plus с приставкой для ЛА NWR 213.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРОЦЕДУРА ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения выполнены на МС Neptune Plus (ThermoFisher) с приставкой ЛА NWR 213 (ESI), размещенном в помещении класса чистоты 7 ИСО в

ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург). Проведена оптимизация работы МС и ЛА приставки, подбор стандартов, отработка процедуры корректировки эффектов фракционирования, дискриминации ионов по массе и изобарных помех ^{176}Yb и ^{176}Lu на ^{176}Hf , оптимизация процедуры обработки экспериментальных данных с использованием образцов сравнения циркона: Mud Tank (из карбонатитов, Австралия [19]), GJ-1 [20] (образец предоставлен Национальным Центром геохимической эволюции и металлогении континентов GEMOC Университета Маккуори, Сидней, Австралия), 91500 (музейный образец из Kuehl Lake, Renfrew County, Ontario, Canada [21, 22]), Plesovice (из калиевой гранулитовой фации, южной части Bohemian Massif (Plešovice, Czech Republic) [23]), Temora-2 (из Middledale Gabbroic Diorite, восточная Австралия [24]). Исследовали отдельные кристаллы, вмонтированные в блоки («шашки») с использованием эпоксидной смолы. Для обработки Lu/Hf данных использовали макрос Hf-INATOR [25] в программе Excel. Оптимизацию операционных параметров МС (табл. 1) проводили до минимизации времени и погрешности измерения при достижении максимума сигналов изотопов Hf с использованием стандартного раствора JMC 475 (концентрация Hf = 200 ppb). Критерием при оптимизации операционных параметров ЛА приставки служила согласованность полученных значений изотопного отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в перечисленных выше стандартах с базой данных GeoREM при минимальной погрешности измерения.

В макросе Hf-INATOR [25] корректировку масс-фракционирования производили по соотношению:

$$R_{true} = R_{meas} \cdot (M_a/M_b)^\beta,$$

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

Изобарные помехи ^{176}Lu и ^{176}Yb на изотоп ^{176}Hf корректировали согласно следующим выражениям [25]:

$$^{176}\text{Hf} = (^{176}\text{Hf} + \text{Yb} + \text{Lu})_{meas} - \left[\frac{^{175}\text{Lu}_{meas} \cdot (^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu})_{true} / (^{176}\text{M}_{Lu}/^{175}\text{M}_{Lu})^{\beta_{Lu}}}{^{173}\text{Yb}_{meas} \cdot (^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb})_{true} / (^{176}\text{M}_{Yb}/^{173}\text{M}_{Yb})^{\beta_{Yb}}} \right]$$

где $\beta = \ln(R_{true}/R_{meas})/\ln(M_a/M_b)$. Отношение $(^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu})_{true}$ принимали равным 0.026549 по [26], а отношение $(^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb})_{true} = 0.79618$ по [27]. Использовали атомные массы по IUPAC [28]. Коэффициенты $\beta_{Lu} = \beta_{Hf}$ и β_{Yb} рассчитаны по [29].

Скорректированные на изобарные помехи изотопные отношения $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ и $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ рассчитывали следующим образом [25]:

$$\left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{corr} = \left[\frac{^{175}\text{Lu}_{meas} \cdot (^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu})_{true} / (^{176}\text{M}_{Lu}/^{175}\text{M}_{Lu})^{\beta_{Lu}}}{^{173}\text{Yb}_{meas} \cdot (^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb})_{true} / (^{176}\text{M}_{Yb}/^{173}\text{M}_{Yb})^{\beta_{Yb}}} \right] / \left[\frac{^{177}\text{Hf}_{meas}}{^{176}\text{M}_{Hf}/^{177}\text{M}_{Hf}} \right]^{\beta_{Hf}}$$

и

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

Таблица 1

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

Table 1

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

Параметр	Значение	
<i>MC Neptune Plus</i>		
Мощность радиочастотного генератора	~ 1000 Вт	
Конфигурация коллекторов для измерения изотопов	Коллектор	Изотоп
	L4	¹⁷¹ Yb
	L3	¹⁷³ Yb
	L2	¹⁷⁵ Lu
	L1	¹⁷⁶ Hf
	C	¹⁷⁷ Hf
	H1	¹⁷⁸ Hf
	H2	¹⁷⁹ Hf
	H3	¹⁸⁰ Hf
Время интегрирования сигналов, с	0.131	
Количество интегрирований	1	
Число циклов	500	
Расход плазмобразующего потока Ar, дм ³ /мин	15.00	
Расход вспомогательного потока Ar, дм ³ /мин	1.0	
Расход пробподающего потока Ar, дм ³ /мин	1.0	
Длина соединительной трубки МС и ЛА, м	1.5	
<i>ЛА-приставка NWR 213</i>		
Плотность энергии лазерного излучения, Дж/см ²	11-12	
Частота повторения импульсов, Гц	20	
Диаметр кратера, мкм	25 или 50	
Расход транспортирующего потока He, см ³ /мин	~500	
Время работы лазера, с	100	
Образец и траектория движения лазерного луча	Абляция в точке	

Зависящие от времени вариации земного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf описываются посредством сравнения с каменными метеоритами [30]. Параметры **CHUR** (chondritic uniform reservoir, однородный хондритовый резервуар) определяют кривую эволюции Hf, которая служит в качестве кривой сравнения для изотопного состава Hf в земных породах и минералах. Связь выражается с помощью параметра ϵHf_0 (относительное отклонение измеренного изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf от изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf в CHUR в настоящее время, 10⁻¹⁰ долей) и ϵHf_t (относительное

отклонение изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf на момент образования циркона от изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf в CHUR на момент образования циркона, ‰₀₀₀). Положительные значения ϵ указывают на то, что образец обогащен радиогенным изотопом ¹⁷⁶Hf по сравнению с хондритовым резервуаром и, по-видимому, произошел от источника, который имел более высокое отношение Lu/Hf, чем хондриты. Отрицательные значения ϵ вызваны недостатком ¹⁷⁶Hf и подразумевается происхождение из источника с более низким отношением Lu/Hf, чем в хондритовом резервуаре [30].

Параметры (¹⁷⁶Hf / ¹⁷⁷Hf)_t, ϵHf_0 , ϵHf_t , T_{DM} и T_{DMC} определяли как:

$$(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_t = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{meas}} - (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{meas}} \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

$$\epsilon Hf_0 = \left[\frac{(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{meas}}}{(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{ch}}} - 1 \right] \cdot 10^4$$

$$\epsilon Hf_t = \left[\frac{(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_t}{(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{ch}}} - 1 \right] \cdot 10^4$$

где

$$(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{ch}}^t = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{ch}} - (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{ch}} \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

$$T_{DM} = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left[\frac{(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{meas}} - (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{DM}}{(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{meas}} - (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{DM}} + 1 \right]$$

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

где

$$(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{DM}^t = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{DM} - (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{DM} \cdot (e^{\lambda t} - 1);$$

t – возраст, определенный по U/Pb изотопной системе; (¹⁷⁶Hf / ¹⁷⁷Hf)_t – первичное отношение изотопов Hf, пересчитанное на возраст ²⁰⁶Pb/²³⁸U млн. лет с использованием константы распада ¹⁷⁶Lu λ = 1.867 · 10⁻¹¹ г⁻¹ [31]; ϵHf_t – рассчитывали с использованием значений для CHUR (¹⁷⁶Lu / ¹⁷⁷Hf)_{ch} = 0.0332 и (¹⁷⁶Hf / ¹⁷⁷Hf)_{ch} = 0.282772 [7]; T_{DM} – модельный возраст источника, рассчитанный с учетом выплавления магмы из деплетированной мантии с использованием (¹⁷⁶Hf / ¹⁷⁷Hf)_{DM} = 0.28325 и (¹⁷⁶Lu / ¹⁷⁷Hf)_{DM} = 0.0384 [32]; T_{DMC} – модельный возраст источника по двухстадийной модели, основанной на выплавлении магмы из средней континентальной коры, которая была ранее образована из деплетированной мантии с использованием (¹⁷⁶Lu / ¹⁷⁷Hf)_{crustal} = 0.015.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При оптимизированных операционных параметрах МС и приставки для ЛА по форме сигнала после выключения лазера проведены оценки времени «инерционности» ячейки – времени удаления испарившейся пробы из абляционной ячейки («washout time»)

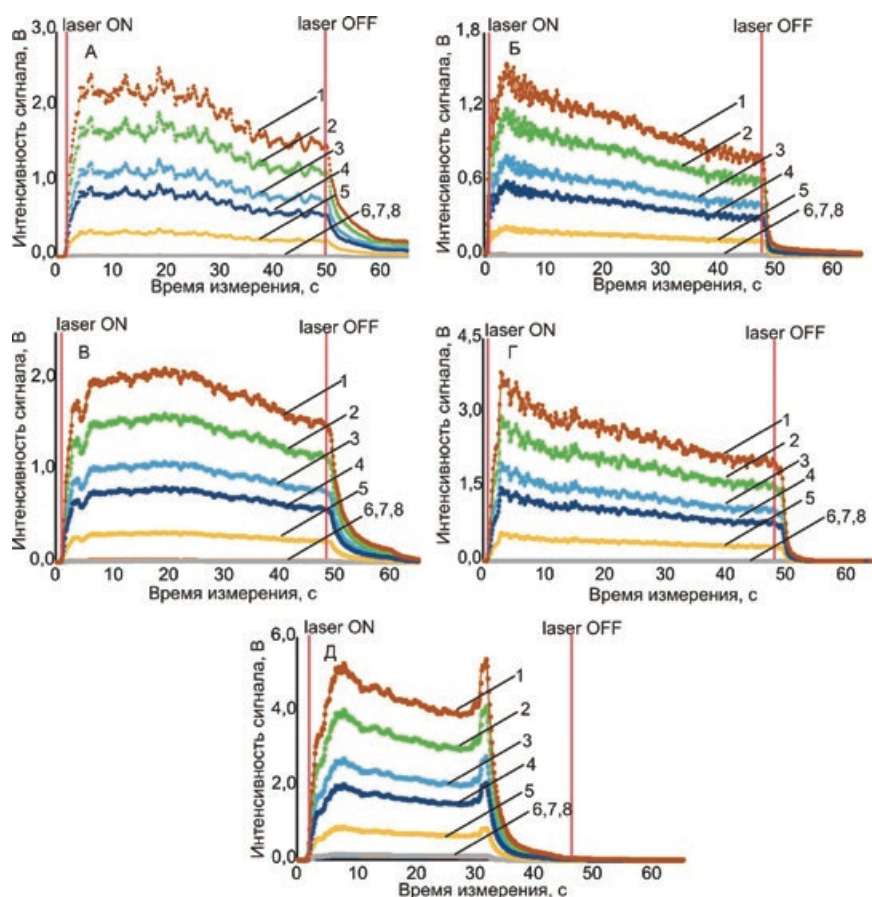


Рис. 1. Типичные сигналы от изотопов ^{171}Yb (6), ^{173}Yb (7), ^{175}Lu (8), ^{176}Hf (5), ^{177}Hf (3), ^{178}Hf (2), ^{179}Hf (4), ^{180}Hf (1) в стандартах циркона GJ-1 (А), Plesovice (Б), 91500 (B), Mud Tank (Г) и Temora-2 (Д) при диаметре кратера 25 мкм. Красные линии – момент включения (выключения) лазера.

Fig. 1. Typical signals from isotopes ^{171}Yb (6), ^{173}Yb (7), ^{175}Lu (8), ^{176}Hf (5), ^{177}Hf (3), ^{178}Hf (2), ^{179}Hf (4), ^{180}Hf (1) in zircon standards GJ-1 (A), Plesovice (Б), 91500 (B), Mud Tank (Г) and Temora-2 (Д) with the crater diameter of 25 μm. Red lines – the moment of switching on (off) the laser.

для стандартных образцов циркона при диаметрах кратера 25 и 50 мкм: для циркона GJ-1 «washout time» составляет ~15 с, для Mud Tank 5-10 с, для 91500 ~10 с, для Plesovice 10-12 сек, для Temora-2 ~11 с. На рис. 1 представлены типичные сигналы от изотопов Yb, Lu и Hf на стандартных образцах циркона GJ-1 и 91500 при диаметре кратера 25 мкм.

Неопределенность единичного измерения отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в виде 2σ лежит в интервале 0.002-0.008 % (все данные получены при диаметре кратера абляции 50 мкм; при его уменьшении до 25 мкм неопределенность измерения отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ возрастает в 1.5-2 раза). Неопределенность единичного определения значения $\epsilon(\text{Hf})$ в виде 2σ при диаметрах кратера 25 и 50 мкм варьирует для перечисленных выше стандартов и составляет 1-12 %. В табл. 2 представлены результаты измерения стандартных образцов циркона и значение стандартного отклонения (повторяемости) результатов измерения (s, %) разработанной методики изучения Lu/Hf изотопного состава (измерения за период 05.2017-02.2020 гг.).

Для установления границ использования разработанной методики (определения соотношения Yb/Hf и Lu/Hf, при котором наблюдаемая изобарная погрешность ^{176}Yb и ^{176}Lu на ^{176}Hf не корректируется в рамках данной методики измерения) проведено исследование с использованием однофакторного планирования эксперимента (рис. 2). Для этого были приготовлены модельные растворы: к раствору стандарта JMC 475 Hf с известным изотопным соотношением $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ добавлены необходимые количества Yb (или Lu) для получения соотношения по концентрации 1/1000, 1/800, 1/600, 1/400, 1/200, 1/100, 1/10. В результате получено, что при соотношениях Yb/Hf в диапазоне от 1/1000 до 1/10 отклонение значения изотопного соотношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ от истинного не обнаружено. При соотношениях Lu/Hf от 1/1000 до 1/50 отклонение значения изотопного соотношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ от истинного не найдено, а при отношении более 1/50 – установлено отклонение от истинного значения. Для чистоты эксперимента было проведено повторное измерение изотопного соотношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ при соотношении Lu/Hf = 1/80 в другой измерительной сессии, проведенной через

Таблица 2

$^{176}\text{Hf} / ^{177}\text{Hf}$ изотопное отношение в стандартах циркона и значение стандартного отклонения (повторяемости) результатов измерения (s , %) методики анализа Lu/Hf изотопного состава при различном d на стандартах циркона GJ-1, 91500, Mud Tank, Plesovice и Temora-2 (измерения за период 05.2017-02.2020 гг.)

Table 2

$^{176}\text{Hf} / ^{177}\text{Hf}$ isotopic ratio in zircon standards and the value of the standard deviation (repeatability) of the measurement results (s , %) of the Lu/Hf isotopic composition analysis method at various d on zircon standards GJ-1, 91500, Mud Tank, Plesovice and Temora-2 (measurements for the period 05.2017-02.2020)

Стандарт	d , мкм	N	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} \pm 2\sigma$	s , %
MudTank	25	42	$0.282511 \pm (4)$	0.01
	50	23	$0.282498 \pm (2)$	0.01
GJ-1	25	237	$0.282040 \pm (2)$	0.007
	50	23	$0.282027 \pm (2)$	0.006
91500	25	32	$0.282315 \pm (5)$	0.02
	50	29	$0.282296 \pm (3)$	0.006
Plesovice	25	50	$0.282481 \pm (3)$	0.01
	50	22	$0.282488 \pm (2)$	0.008
Temora-2	25	15	$0.282698 \pm (6)$	0.007

две недели после первой, с приготовлением нового модельного раствора, полученные результаты измерения согласуются между собой. Таким образом, не рекомендовано проводить изучение Lu/Hf изотопной системы при соотношениях концентраций Lu/Hf менее, чем в 50 раз.

Процедура измерения и обработки данных изотопного состава Lu/Hf апробирована на зернах циркона (пробы NP-46 и NP-47) Неплюевского плутона (Южный Урал). Образец NP-47 – мелкозернистый гранодиорит, прорывающий гранитоиды главных интрузивных фаз Неплюевского плутона. Образец NP-46 – среднезернистый габбродиорит. Анализ и сопоставление авторских данных и данных, по-

лученных в ЦИИ ВСЕГЕИ [33] по Lu/Hf изотопной системе (табл. 3), позволяет констатировать, что они удовлетворительно согласуются между собой.

С целью увеличения локальности последовательного изучения U/Pb и Lu/Hf изотопных систем без потери точности определения, были рассмотрены два подхода последовательного изучения U/Pb и Lu/Hf изотопных систем из соседних кратеров и из одного (рис. 3). Перед изучением изотопных систем U/Pb и Lu/Hf было проведено исследование поверхности цирконов для определения микрофазной неоднородности (изучали поверхности на электронном микроскопе и электронно-зондовом микроанализаторе). Это необходимо провести для выбора однородной поверхности для анализа. Изучение изотопной системы U/Pb аналогично для обоих рассматриваемых подходов. Анализ изотопной системы U/Pb и расчет возраста проведен согласно работе [34] на ИСП-МС NexION 300s (PerkinElmer) и приставке ЛА NWR 213 (ESI). После этого приставка ЛА была подключена к ИСП-МС Neptune Plus для изучения Lu/Hf изотопной системы. В первом подходе для анализа Lu/Hf изотопной системы выбирали чистую поверхность циркона, в той же зоне, где было проведено изучение U/Pb изотопной системы. Во втором подходе – кратер для Lu/Hf располагали непосредственно на кратер, где был проведен анализ U/Pb системы, но большим диаметром. Использование первого подхода ограничено особенностями текстуры (степенью неоднородности) зерна циркона и, как следствие, невозможностью размещения кратеров в пределах однородного фрагмента (высокой вероятностью анализа разновозрастных фрагментов). При этом нельзя исключить, что экспериментально анализируется материал смешанного возраста и смешанного изотопного состава Hf, что приводит к получению некорректных датировок и значений ϵHf . Данное ограничение частично снимается при использовании второго подхода. Отмечено, что ЛА-ИСП-МС анализу изотопных систем в цирконе

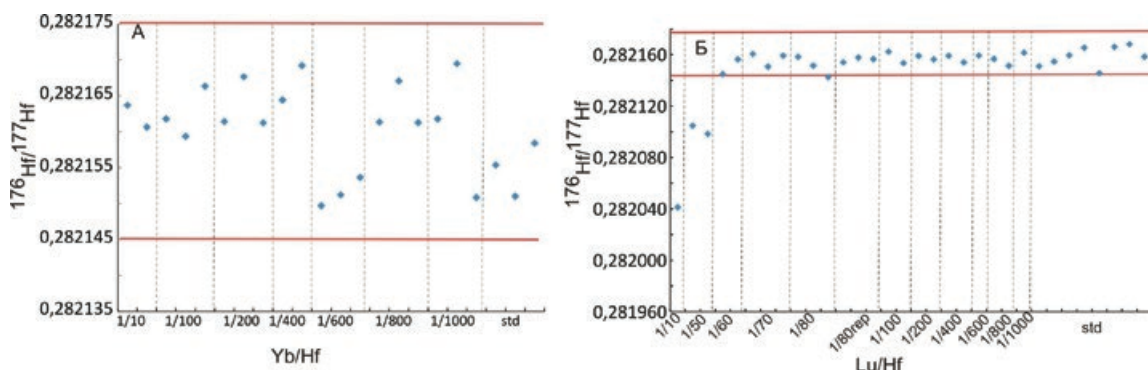


Рис. 2. Зависимость значения изотопного отношения $^{176}\text{Hf} / ^{177}\text{Hf}$ от соотношения Yb/Hf (А) и Lu/Hf (Б). std – значение чистого раствора Neptune solution в данной измерительной сессии. Красные горизонтальные линии – диапазон истинного значения изотопного отношения $^{176}\text{Hf} / ^{177}\text{Hf}$.

Fig. 2. Dependence of the value of the isotopic ratio $^{176}\text{Hf} / ^{177}\text{Hf}$ on the Yb/Hf (A) and Lu/Hf (B) ratios. std is the value of the pure Neptune solution in this measurement session. Red horizontal line – a range of true value $^{176}\text{Hf} / ^{177}\text{Hf}$ isotope ratio.

Таблица 3

Значения изотопных отношений $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в пробах циркона NP-46 и NP-47 ЛА-ИСП-МС

Table 3

Isotopic ratios $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ in zircon samples NP-46 and NP-47 LA-ICP-MS

Циркон	Кратер	d, мкм	Авторские данные	Данные ВСЕГЕИ [33]
			$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} \pm 2\sigma$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} \pm 2\sigma$
NP-46	3_1	25	0.282740 ± (49)	0.282799 ± (55)
	4_1	50	0.282697 ± (25)	0.282669 ± (42)
NP-47	3_1	50	0.282747 ± (21)	0.282757 ± (60)
	3_1	25	0.282761 ± (30)	
	4_1	25	0.282708 ± (49)	0.282709 ± (57)
	11_1	25	0.282694 ± (28)	0.282675 ± (34)
	13_1	50	0.282696 ± (16)	0.282576 ± (49)
	13_2	50	0.282678 ± (17)	-

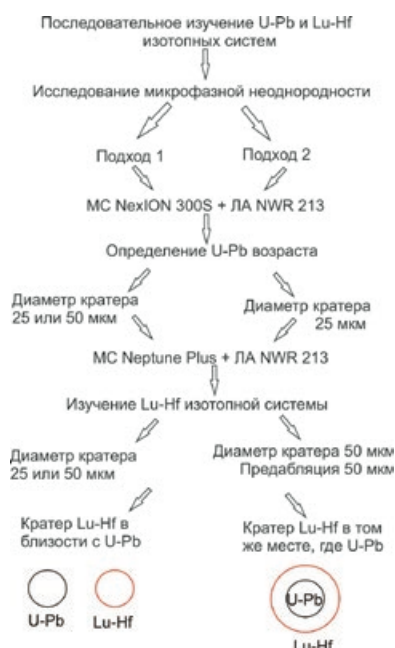


Рис. 3. Подходы последовательного изучения U/Pb и Lu/Hf изотопных систем.

Fig. 3. Approaches to the sequential study of U/Pb and Lu/Hf isotope systems.

должны предшествовать детальные исследования текстуры зерен микроаналитическими методами.

Выполнена апробация ЛА-ИСП-МС методики анализов в рамках обоих подходов на серии внутрилабораторных проб циркона (табл. 4 и 5); получено удовлетворительное согласие с данными, полученными в сертифицированных лабораториях; обоснован вывод о возможности последовательного изучения двух изотопных систем в зернах циркона размером 50 мкм в рамках обоих подходов без значительной потери в надежности результатов; при малом объеме зерна циркона возможно использование только второго подхода.

ВЫВОДЫ

В работе представлена процедура определения состава изотопной системы Lu/Hf методом ЛА-ИСП-МС, реализованная в центре ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург) на многоколлекторном ИСП-МС Neptune Plus с приставкой для ЛА NWR 213. Определены оптимальные параметры МС (расходы плазмообразующего, вспомогательного и пробподающего потоков газа Ar, мощность радиочастотного генератора, время интегрирования

Таблица 4

U/Pb возраст и значение $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в стандартах циркона при последовательном анализе в соседних участках зерн (подход 1) и при последовательном анализе в одном кратере (подход 2)

Table 4

U/Pb age and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ value in zircon standards in sequential analysis in adjacent grain areas (approach 1) and in sequential analysis in one crater (approach 2)

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

Таблица 5

Сравнительная характеристика неопределенности измерения изотопных отношений (в виде 1σ , % для изотопной системы U/Pb, и $\pm 2\sigma$, % – для Lu/Hf) при последовательном анализе в соседних участках зерна (подход 1) и при последовательном анализе в одном кратере (подход 2)

Table 5

Comparative characteristics of the uncertainty in measuring isotope ratios ($\pm 1\sigma$ for the U/Pb isotopic system, and $\pm 2\sigma$ – for Lu/Hf) in sequential analysis in adjacent grain areas (approach 1) and in sequential analysis in one crater (approach 2)

Подход	Изотопное отношение			
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (1σ)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (1σ)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ($\pm 2\sigma$)	$\epsilon(\text{Hf})$ ($\pm 2\sigma$)
1	1.5-5	3-18	0.004-0.007	5-15
2	1.5-2	3-5	0.003-0.005	5-12

сигналов, время полного анализа единичного кратера) и приставки для ЛА (поток транспортирующего газа He, плотность энергии лазерного излучения, частота повторения импульсов, диаметр кратера) для измерения изотопных отношений Lu/Hf и Hf/Hf в цирконе. Выполнен анализ неопределенности измерения изотопных отношений. Представлена сравнительная характеристика применения двух подходов последовательного измерения U/Pb и Lu/Hf изотопных систем. Показаны метрологические характеристики разработанной методики изучения Lu/Hf изотопной системы в цирконе. Проведено однофакторное планирование эксперимента с целью определения границ применения методики, а результате получено, что при соотношении Lu/Hf как 1/50 и более, методику применять не рекомендовано из-за некорректной компенсации изобарного влияния. Предложенная схема использована при изучении Lu/Hf изотопной системы в стандартных образцах циркона, при этом неопределенность единичного измерения отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в виде 2σ составила 0.002–0.008 % (при диаметре кратера 50 мкм). Процедуры измерения и расчета изотопных отношений, представленные в работе, опробованы на зернах циркона (пробы NP-46 и NP-47) Неплюевского плутона (Южный Урал), полученные данные удовлетворительно согласуются с данными ЦИИ ВСЕГЕИ.

БЛАГОДАРНОСТИ

ЛА-ИСП-МС исследование проведено в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680»

ACKNOWLEDGEMENT

LA-ICP-MS study was supported by the state assignment of the «Geoanalitik» shared research facilities of IGG UB RAS (№ АААА-А18-118053090045-8). The re-equipment and comprehensive development of the

«Geoanalitik» shared research facilities of the IGG UB RAS is financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2021-680).

ЛИТЕРАТУРА

1. Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: evidence from Hf isotopes / P.J. Patchett [et al.] // *Contrib Mineral Petrol.* 1981. V. 78. P. 279–297.
2. Kinny P.D., Maas R. Lu–Hf and Sm–Nd isotope systems in zircon // *Zircon*: ed. J.M. Hancher, P.W.O. Hoskin. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America. 2003. V. 53. P. 243–275.
3. Kinny P.D., Compston W., Williams I.S. A reconnaissance ion-probe study of hafnium isotopes in zircons // *Geochim Cosmochim Acta.* 1991. V. 55. P. 849–859.
4. Salters V.J.M. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ determination in small samples by a high-temperature SIMS technique // *Analyt Chem.* 1994. V. 66. P. 4186–4189.
5. Thirlwall M., Walder A.J. In situ hafnium isotope ratio analysis of zircon by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry // *Chem Geol.* 1995. V. 122. P. 241–247.
6. Vervoort J.D., Blichert-Toft J. Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1999. V. 63, № 3–4. P. 533–556.
7. Blichert-Toft J., Albarède F. The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system // *Earth and Planetary Science Letters.* 1997. V. 148, № 1–2. P. 243–258.
8. Gerdes A., Zeh A. Combined U-Pb and Hf isotope LA-(MC)-ICP-MS analyses of detrital zircons: comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Armorican metasediment in Central Germany // *Earth Planet Sc Lett.* 2006. V. 249. P. 47–61.
9. 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.
10. The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites / W.L. Griffin [et al.] // *Geochim Cosmochim Acta.* 2000. V. 64. P. 133–147.
11. Zircon chemistry and magma genesis, SE China: in-situ analysis of Hf isotopes, Tonglu and Pingtan Igneous Complexes / W.L. Griffin [et al.] // *Lithos.* 2002. V. 61. P. 237–269.
12. Hawkesworth C.J., Kemp A.I.S. Using hafnium and oxygen isotopes in zircons to unravel the record of crustal evolution // *Chem. Geol.* 2006. V. 226. No. 3–4. P. 144–162.

13. Zircon Hf-isotope analysis with an excimer laser, depth profiling, ablation of complex geometries and concomitant age estimation / J. Woodhead [et al.] // *Chem Geol.* 2004. V. 209. P. 121–135.
14. Archean to Proterozoic Crustal Evolution in the Central Zone of the Limpopo Belt (South Africa-Botswana): Constraints from Combined U-Pb and Lu-Hf Isotope Analyses of Zircon / A. Zeh [et al.] // *J Petrol.* 2007. V. 48. P. 1605–1639.
15. In situ hafnium and lead isotope analysis of detrital zircons from the Devonian sedimentary basin of NE Greenland: a record of repeated crustal reworking / T.-L. Knudsen [et al.] // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 2001. V. 141. P. 83–94.
16. Archean crustal evolution in the northern Yilgarn Craton: U-Pb and Hf-isotope evidence from detrital zircons / W.L. Griffin // *Precambrian Research.* 2004. V. 131. P. 231–282.
17. 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.
18. Iizuka T., Hirata T. Improvements of precision and accuracy in in situ Hf isotope microanalysis of zircon using the laser ablation-MC-ICPMS technique // *Chemical Geology.* 2005. V. 220. P. 121–137.
19. Black L.P., Gulson B.L. The age of the Mud Tank carbonate, 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. Plesovice zircon - a new natural reference material for U-Pb and Hf-isotopic microanalysis / J. Slama [et al.] // *Chem. Geol.* 2008. V. 239. P. 1–35.
24. C. Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards / L.P. Black [et al.] // *Chemical Geology.* 2004. V. 205, № 1–2. P. 115–140.
25. Giovanardi T., Lugli F. The Hf-INATOR: A free data reduction spreadsheet for Lu/Hf isotope analysis // *Earth Science Informatics.* 2017. V. 10, № 4. P. 517–523.
26. Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections / N.-C. Chu [et al.] // *J Anal Atom Spectrom.* 2002. V. 17, № 12. P. 1567–1574.
27. Isotopic composition of Yb and the determination of Lu concentrations and Lu/Hf ratios by isotope dilution using MC-ICPMS / J.D. Vervoort [et al.] // *Geochem Geophys Geosys.* 2004. V. 5, № 11. P. 1–15.
28. Berglund M., Wieser M.E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC technical report) // *Pure Appl Chem.* 2011. V. 83, № 2. P. 397–410.
29. Iizuka T., Hirata T. Improvements of precision and accuracy in in situ Hf isotope microanalysis of zircon using the laser ablation-MC-ICPMS technique // *Chemical Geology.* 2005. V. 220. P. 121–137.
30. Фор Г. Основы изотопной геологии: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 590 с.
31. Sherer E., Munker C., Mezger K. Calibration of the lutetium-hafnium clock // *Science.* 2001. V. 293. P. 683–687.
32. Chauvel C., Blichert-Toft J. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle // *Earth and Planetary Science Letters.* 2001. V. 190, № 3–4. P. 137–151.
33. Osipova T.A., Zaitseva M.V., Votyakov S.L. U-Pb Age and Analysis of the Lu-Hf Isotope System of Zircon from Granitoids of the Final Phases of Nelyuev Pluton (Southern Urals) // *Doklady Earth Sciences.* 2018. V. 481, Part 2. P. 1045–1049.
34. Зайцева М.В., Пупышев А.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. U-Pb датирование цирконов с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexION 300S и приставки для лазерной абляции NWR 213 // *Аналитика и контроль.* 2016. Т. 20, № 4. С. 294–306

REFERENCES

- Patchett P.J., Kouvo O., Hedge C.E., Tatsumoto M. Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: evidence from Hf isotopes. *Contrib. Mineral Petrol.*, 1981, vol. 78, pp. 279–297. doi: 10.1093/petrology/egm032
- Kinny P.D., Maas R. Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in zircon. Zircon: ed. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* Mineralogical Society of America, 2003, vol. 53, pp. 243–275.
- Kinny P.D., Compston W., Williams I.S. A reconnaissance ion-probe study of hafnium isotopes in zircons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991., vol. 55, pp. 849–859. doi: 10.1016/0016-7037(91)90346-7
- Salter V.J.M. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ determination in small samples by a high-temperature SIMS technique. *Analyt. Chem.*, 1994, vol. 66, pp. 4186–4189. doi: 10.1021/ac00095a012
- Thirlwall M., Walder A.J. In situ hafnium isotope ratio analysis of zircon by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 1995, vol. 122, pp. 241–247. doi: 10.1016/0009-2541(95)00003-5
- Vervoort J.D., Blichert-Toft J. Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, no. 3–4, pp. 533–556.
- Blichert-Toft J., Albarède F. The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, vol. 148, no. 1–2, pp. 243–258. doi: 10.1016/S0012-821X(97)00040-X
- Gerdes A., Zeh A. Combined U-Pb and Hf isotope LA-(MC)-ICP-MS analyses of detrital zircons: comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Armanian metasediment in Central Germany. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 2006, vol. 249, pp. 47–61. doi: 10.1016/j.epsl.2006.06.039
- 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.2008.03.005
- Griffin W.L., Pearson N.J., Belousova E., Jackson S.E., O'reilly S.Y., Van Acherberg E., Hee S.R. The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, vol. 64, pp. 133–147. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00343-9
- Griffin W.L., Wang X., Jackson S.E., Pearson S.E., O'reilly S.Y., Xu X.S., Zhou X.M. Zircon chemistry and magma genesis, SE China: in-situ analysis of Hf isotopes, Tonglu and

- Pingtangigneous Complexes. *Lithos*, 2002, vol. 61, pp. 237–269. doi: 10.1016/S0024-4937(02)00082-8
12. Hawkesworth C.J., Kemp A.I.S. Using hafnium and oxygen isotopes in zircons to unravel the record of crustal evolution. *Chem. Geol.*, 2006, vol. 226, no. 3–4, pp. 144–162. doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.09.018
13. Woodhead J., Hergt J. S., Helley M., Eggins S., Kemp R. Zircon Hf-isotope analysis with an excimer laser, depth profiling, ablation of complex geometries and concomitant age estimation. *Chem. Geol.*, 2004, vol. 209, pp. 121–135. doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.04.026
14. Zeh A., Gerdes A., Klemd R., Jackson M., Barton J.R. Archaean to Proterozoic Crustal Evolution in the Central Zone of the Limpopo Belt (South Africa-Botswana): Constraints from Combined U-Pb and Lu-Hf Isotope Analyses of Zircon. *J Petrol*, 2007, vol. 48, pp. 1605–1639. doi: 10.1093/petrology/egm032
15. Knudsen T.-L., Griffin W.L., Hart E.H., Andresen A., Jackson S.E. In situ hafnium and lead isotope analysis of detrital zircons from the Devonian sedimentary basin of NE Greenland: a record of repeated crustal reworking. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2001, vol. 141, pp. 83–94. doi: 10.1007/s004100000220
16. Griffin W.L., Belousova E.A., Shee S.R., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. Archean crustal evolution in the northern Yilgarn Craton: U–Pb and Hf-isotope evidence from detrital zircons. *Precambrian Research*, 2004, vol. 131, pp. 231–282. doi: 10.1016/j.precamres.2003.12.011
17. 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
18. Iizuka T., Hirata T. Improvements of precision and accuracy in in situ Hf isotope microanalysis of zircon using the laser ablation-MC-ICPMS technique. *Chemical Geology*, 2005, vol. 220, pp. 121–137. doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.03.010
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., Speigel 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., Franchi I. 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. Slama J., Kosler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M.N., Whitehouse M.J. Plesovice zircon - a new natural reference material for U-Pb and Hf-isotopic microanalysis. *Chem. Geol.*, 2008, vol. 239, pp. 1–35. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.11.005
24. Black L. P., Kamo S. L., Allen C. M., Davis D. W., Aleinikoff J. N., Valley J. W., Mundil R., Campbell I. H., Korsch R. J., Williams I. S., Foudoulis Ch. Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chemical Geology*, 2004, vol. 205, no. 1–2, pp. 115–140. doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.01.003
25. Giovanardi T., Lugli F. The Hf-INATOR: A free data reduction spreadsheet for Lu/Hf isotope analysis. *Earth Science Informatics*, 2017, vol. 10, no. 4, pp. 517–523. doi: 10.1007/s12145-017-0303-9
26. Chu N.-C., Taylor R.N., Chavagnac V., Nesbitt R.W., Boella R.M., Milton J.A., German C.R., Bayon G., Burton K. Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2002, vol 17, no. 12, pp. 1567–1574. doi: 10.1039/b206707b
27. Vervoort J.D., Patchett P.J., Söderlund U., Baker M. Isotopic composition of Yb and the determination of Lu concentrations and Lu/Hf ratios by isotope dilution using MC-ICPMS. *Geochem Geophys. Geosys.*, 2004, vol. 5, no. 11, pp. 1–15. doi: 10.1029/2004GC000721
28. Berglund M., Wieser M.E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC technical report). *Pure Appl Chem*, 2011, vol. 83, no. 2, pp. 397–410. doi: 10.1351/PAC-REP-10-06-02
29. Iizuka T., Hirata T. Improvements of precision and accuracy in in situ Hf isotope microanalysis of zircon using the laser ablation-MC-ICPMS technique. *Chemical Geology*, 2005, vol. 220, pp. 121–137. doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.03.010
30. Фоп Г. Основы изотопной геологии [Principles of isotope geology]. Moscow, Mir Publ., 1989. 590 p. (in Russian).
31. Sherer E., Munker C., Mezger K. Calibration of the lutetium-hafnium clock. *Science*, 2001, vol. 293, pp. 683–687. doi: 10.1126/science.1061372
32. Chauvel C., Blichert-Toft J. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, vol. 190, no. 3–4, pp. 137–151. doi: 10.1016/S0012-821X(01)00379-X
33. Osipova T.A., Zaitseva M.V., Votyakov S.L. U–Pb Age and Analysis of the Lu–Hf Isotope System of Zircon from Granitoids of the Final Phases of Neptyuev Pluton (Southern Urals). *Doklady Earth Sciences*, 2018, vol. 481, part 2, pp. 1045–1049. doi: 10.1134/S1028334X18080172
34. Zaitseva M.V., Pupyshev A.A., Shchapova J.V., Votyakov S.L. [Dating of zircons using quadrupole mass spectrometer with inductively coupled plasma NexION 300S with NWR 213 attachment for laser ablation]. *Analitika i kontrol'* [Analytical and Control], 2016, vol. 20, no. 4, pp. 294–306. doi: 10.15826/analitika.2016.20.4.006