

Часть 2. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ УСЛОВИЙ И МОДЕЛИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. В. Чугаев

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН, г. Москва
chug@igem.ru*

Современные методы изотопного анализа Pb в горных породах и рудах: возможности и ограничения

В изотопной геологии изучение содержаний изотопов различных элементов базируется на применении широкого комплекса методов, которые известны как методы масс-спектрометрии. Они основываются на разделении ионизированных атомов и молекул вещества по их массам (точнее по отношению массы иона к его заряду) в магнитном поле и получении масс-спектров, позволяющих определять относительное содержание изотопов анализируемого элемента. В настоящей работе рассматриваются современные методы анализа изотопного состава Pb, их возможности и ограничения при решении задач Pb-Pb изотопной геохимии. Кроме того, обсуждаются главные факторы, влияющие на точность и правильность измерения изотопных отношений Pb, а также методические подходы, позволяющие их учесть при обработке и интерпретации полученных Pb-Pb данных.

Изучение вариаций изотопного состава Pb в магматических породах и рудах относится к одному из важнейших направлений современных изотопно-геохимических исследований, ориентированных на решение вопросов генезиса магматических расплавов и на идентификацию источников рудных компонентов гидротермальных растворов. Для анализа изотопного состава Pb в различных геологических объектах наиболее широкое применение получили два метода – метод термоионизационной масс-спектрометрии (TIMS) и метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (MC-ICP-MS).

Термоионизационная масс-спектрометрия появилась более полувека назад и принадлежит к числу старейших методов изотопной геологии. Благодаря постоянному развитию приборостроения, внедрению новых технических решений, а также совершенствованию методик изотопного анализа метод TIMS в настоящее время занял лидирующие позиции как в геохронологических, так и в изотопно-геохимических исследованиях, обеспечивая высокую точность измерения распространенностей изотопов целого ряда химических элементов (например, Sr и Nd). В методе TIMS ионизация вещества осуществляется в результате его испарения в виде ионов с металлической подложки (ленты-испарителя), либо при взаимодействии испарившихся молекул с нагретой лентой-ионизатором. До недавнего времени метод TIMS преобладал при выполнении Pb-Pb изотопно-геохимических исследований.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, развитие которого началось в 90-е годы прошлого столетия, основывается на использовании принципиально нового типа источника ионов. В этом методе ионизация вещества осуществляется в высокотемпературной (~ 8000 °С) плазме, что позволяет добиться высокой (близкой к 100 %) эффективности ионизации атомов большинства химических элементов, включая и элементы с потенциалом ионизации более 7 эВ [Пупышев, Сермягин, 2006]. Метод MC-ICP-MS оказал существенное влияние на развитие изотопной геохимии благодаря вовлечению в сферу исследований целого ряда элементов, изучение изотопного состава которых ранее не проводилось или велось ограничено (например, Fe, Cu, Zn, Ag, В, Hf и др.). Применение метода в сфере Pb-Pb исследований позволило выйти на принципиально новый уровень точности в изотопном анализе обыкновенного свинца, что повысило достоверность и надежность геохимической интерпретации получаемых Pb-Pb данных [Чернышев и др., 2007]. Многократное увеличение за последнее десятилетие числа публикаций, в которых представлены результаты изучения изотопного состава свинца методом MC-ICP-MS, свидетельствует о возрастающей роли этого метода в современных Pb-Pb изотопно-геохимических исследованиях и постепенном вытеснении из этой области метода TIMS.

Изотопный анализ свинца относится к одному из наиболее сложных видов масс-спектрометрических измерений по причине высокого потенциала ионизации этого элемента (7.41 эВ) и низкого (~1.4 %) содержания изотопа ^{204}Pb , по отношению к которому принято выражать содержание радиогенных изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb . Точность и правильность получаемых результатов измерения изотопных отношений Pb зависят от целого ряда факторов. Влияние некоторых из них может быть минимизировано за счет оптимизации условий измерений или при проведении соответствующих калибровочных процедур. Напротив, такие факторы как эффект масс-дискриминации (МД), интерференционное наложение пиков изотопов с одинаковой атомной массой, эффект памяти источника ионов и изотопическая чувствительность трудно преодолимы и требуют учета при окончательной обработке аналитических данных. В современных масс-спектрометрах наиболее существенным фактором, влияющим на погрешность изотопного анализа, является МД. Это явление проявляется в том, что отношение регистрируемых ионных токов не отвечает соотношению распространенностей изотопов в анализируемом веществе. Наличие МД обусловлено сложным сочетанием различных физических процессов, протекающих при ионизации вещества, прохождении ионного луча через ионно-оптическую систему и масс-анализатор прибора. Следует отметить, что этот параметр не постоянен и меняется не только от опыта к опыту, но и в ходе отдельного измерения, что затрудняет его учет.

В масс-спектрометрах TIMS фракционирование изотопов по массе происходит, главным образом, при испарении вещества пробы с поверхности разогретой ленты (испарителя). При прочих равных условиях, атомы с меньшим массовым числом испаряются быстрее, чем более тяжелые. Это приводит к обогащению испаряемого с ленты вещества более легкими изотопами и постепенному (по мере истощения пробы) обогащению пробы тяжелыми изотопами. Как следствие, измеряемый изотопный состав пробы в течение большей части времени анализа является «облегченным» по отношению к истинному. Основной вклад в эффект МД на MC-ICP-MS вносят процессы, протекающие в ICP-интерфейсе. Изотопный состав, измеряемый на

ICP-масс-спектрометрах, является «утяжеленным» по отношению к истинному изотопному составу элемента, т.е. эффект МД в приборах этого типа имеет обратный знак по сравнению с TIMS. В количественном выражении суммарный эффект МД в приборах MC-ICP-MS составляет около 1 % на единицу разности масс изотопов для тяжелых элементов и, таким образом, является весьма значительным, тогда как в TIMS при анализе свинца он составляет величину порядка 0.1 % [Чернышев и др., 2007].

Таким образом, коррекция результатов изотопного анализа свинца на эффект МД является обязательной процедурой при обработке Pb-Pb данных. Правильная оценка и учет эффекта масс-дискриминации во многом определяет точность и правильность результатов изотопного анализа свинца. В современной масс-спектрометрии применяются три основных подхода для учета влияния эффекта МД, которые основываются на использовании эмпирических законов изотопного фракционирования [Russell et al., 1978]. В основе этих законов лежит теоретическая модель Рэлея-Ленгмюра, которая может быть применена для описания процессов диффузии и испарения атомов вещества в камере ионного источника TIMS [Habfast, 1998]. Согласно этой модели существует зависимость между степенью фракционирования и разницей масс изотопов измеряемого отношения.

Один из таких подходов – «внутреннее» нормирование, которое может быть реализовано в тех случаях, когда изучаемый элемент, наряду с изотопом с варьирующей распространенностью (радиогенный изотоп), содержит два или более двух изотопов, отношение распространенностей которых является постоянным и может быть использовано в качестве опорного. Корректирование результатов измерений на эффект МД осуществляется путем коррекции (нормирования) текущих измеряемых изотопных отношений по опорному отношению. Этот подход позволяет при работе на современных приборах типа TIMS практически полностью элиминировать эффект МД и измерять изотопные отношения, например, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ с погрешностями вплоть до 0.001–0.0005 %. Однако «внутреннее» нормирование не применимо для свинца. Из четырех стабильных изотопов свинца три (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb), являясь радиогенными, имеют в той или иной степени варьирующие содержания, так что ни одно из возможных отношений в природном свинце нельзя принимать как постоянное. Поэтому при анализе свинца методом TIMS в подавляющей части изотопно-геохимических исследований применяется «внешнее» нормирование, которое основывается на определении суммарного эффекта МД по результатам независимых анализов стандартных образцов, проводимых в тех же условиях, что и анализы изучаемых образцов. По целому ряду причин «внешнее» нормирование не позволяет полностью учесть варьирующий от анализа к анализу эффект МД и существенно ограничивает точность изотопного анализа методом TIMS. В случае обыкновенного свинца полная погрешность измерения изотопных отношений методом TIMS в оптимальных условиях составляет 0.1, 0.15 и 0.2 % для $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ соответственно [Чернышев и др., 1983].

В методе MC-ICP-MS при анализе изотопного состава Pb может быть реализован принципиально новый подход к учету эффекта МД. Он заключается в том, что нормирование измеряемого изотопного отношения одного элемента осуществляется по опорному изотопному отношению другого элемента, атомная масса которого близка к атомной массе изучаемого элемента. В случае масс-спектрометрического

анализа свинца учет фракционирования изотопов свинца в ходе анализа проводится по результатам измерения опорного отношения $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$. Нормирование по отношению $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ является «внешним» в том смысле, что измеряемые изотопные отношения одного элемента корректируются по стандартному изотопному отношению другого элемента. С другой стороны, такое нормирование можно считать «внутренним», поскольку: а) все измеряемые изотопы обоих элементов находятся в одном анализируемом растворе; б) измерение корректируемых и корректирующего изотопных отношений происходит строго синхронно в рамках одного анализа; в) данная процедура нормирования учитывает любые изменения условий анализа, влияющие на величину эффекта МД. Точность изотопного анализа Pb в методе MC-ICP-MS почти на порядок превосходит точность метода TIMS и составляет 0.016–0.018 % для изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ [Чернышев и др., 2007].

По своей точности метод MC-ICP-MS анализа растворов Pb, трассированных Tl, сопоставим с методом двойного изотопного разбавления [Woodhead, Hergt, 2000; Чугаев и др., 2013]. Хотя метод двойного изотопного разбавления разработан давно, он не получил широкого распространения в области Pb-Pb изотопно-геохимических исследований. Основные причины этого – сложность приготовления трасера, высокая себестоимость и трудоемкость анализа.

В противоположность описанному выше варианту анализа Pb из растворов, в котором реализуется максимальная точность метода MC-ICP-MS, вариант анализа с использованием лазерной абляции (метод LA-MC-ICP-MS) обладает точностью измерения изотопных отношений Pb на 1.5–2 порядка хуже, что обусловлено целым рядом факторов, эффект которых не может быть полностью или хотя бы частично скорректирован [Meffre et al., 2008]. По этой причине метод LA-MC-ICP-MS практически не пригоден в изотопной геохимии свинца за исключением отдельных редких случаев, когда требуется локальность изотопного анализа при невысокой (оценочной) точности конечных результатов измерений.

В заключение отметим, что методы MC-ICP-MS и TIMS взаимно дополняют друг друга при решении различных задач Pb-Pb изотопной геохимии. Так, в случае изучения малых (менее 0.2 %) вариаций изотопного состава Pb в рудах и магматических породах метод MC-ICP-MS имеет очевидные преимущества, тогда как для геологических объектов, характеризующихся значительным масштабом вариаций при низком (менее 5 мкг/г) содержании свинца, метод TIMS оказывается более предпочтительным.

Литература

Пупышев А. А., Сермягин Б. А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург, 2006. 132 с.

Чернышев И. В., Троицкий В. А., Агапова А. А. и др. Изотопный анализ субмикrogramмовых проб свинца / В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983. С. 16–29.

Чернышев И. В., Чугаев А. В., Шатагин К. Н. Высокоточный MC-ICP-MS изотопный анализ свинца с нормированием по отношению $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$: калибровка метода и применение к изучению изотопного состава рудного свинца // Геохимия. 2007. № 11. С. 1155–1168.

Чугаев А. В., Чернышев И. В., Лебедев В. А., Еремينا А. В. Изотопный состав свинца и происхождение четвертичных лав вулкана Эльбрус (Большой Кавказ, Россия): данные высокоточного метода MC-ICP-MS // Петрология. 2013. Т. 21. № 1. С. 20–33.

Habfast K. Fractionation correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry*. 1998. Vol. 176. P. 133–143.

Meffre S., Large R. R., Scott R. et al. Age and pyrite Pb-isotopic composition of the giant Sukhoi Log sediment-hosted gold deposit, Russia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72. P. 2377–2391.

Russell W. A., Papanastassiou D. A., Tombrello T. A. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1978. Vol. 42. P. 1075–1090.

Woodhead J. D., Hergt J. M. Pb-isotope analyses of USGS reference materials // *Geostandards Newsletter*. 2000. Vol. 24. № 1. P. 33–38.