

исчерпывающие сведения о кристаллогенезисе и структуре кристаллов на микроуровне.

Работы выполнены в ресурсных центрах «Геомодель» и «Нанофотоника» Научного парка СПбГУ.

### Литература

*Graeser St., Schwander H.* Gasparite-(Ce) and monazite-(Nd): two new minerals to the monazite group from the Alps // Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1987. № 67. P. 101–113.

*Mashiyama H., Kurihara Y., Azetsu T.* Disordered cubic perovskite structure of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = Cl, Br, I) // Journal of Korean Physical Society. 1998. № 32. P. 156–158.

*Moore P. B.* Contributions to Swedish mineralogy. I. Studies on the basic arsenates of manganese: retzian, hemafibrite, synadelphite, arsenoclasite, arsenioleite, and akrochordite // Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. 1968. № 4(5). P. 425–444.

*Schwartz A. J., Kumar M., Adams B. L., Field D. P.* Electron backscatter diffraction in materials science. Springer, 2009. 393 p.

*Volkov S. N., Yuhno V. A., Bubnova R. S., Shilovskikh V. V.*  $\beta$ - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ : six-fold twinning, crystal structure and thermal expansion // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 2018, DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2112>.

**М. В. Стрелецкая<sup>1</sup>, Д. В. Киселева<sup>1</sup>, М. В. Зайцева<sup>1</sup>, Е. В. Белозуб<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург  
*Isotop-igg@mail.ru*

<sup>2</sup> – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

### Изотопный анализ меди в медьсодержащих сульфидах с использованием мультиколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

К изотопному составу меди проявляют интерес исследователи в различных областях науки [Vanhaecke et al., 2009], в первую очередь, геохимии и гидрологии. В тесной связи также находится экология с изучением источников и путей миграции загрязнений в областях рудодобычи и предприятий по производству меди. По причине того, что объектом исследования в изотопном анализе являются весьма незначительные вариации изотопного состава элемента, его основополагающей характеристикой является прецизионность. По основным характеристикам мультиколлекторные магнитосекторные масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (МК ИСП МС) являются конкурентами термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС), признанной эталонным методом изотопного анализа [Vanhaecke et al., 2009]. Одним из преимуществ МК ИСП МС является возможность ионизации в плазме элементов с высоким потенциалом ионизации, таких как медь, при работе с которыми ТИМС оказывается неприменим [Mounier et al., 2017].

Различия в эффективности экстракции, передачи и детектировании ионов приводят к значительному изменению измеряемого «реального» изотопного отношения от его истинного значения. Этот эффект получил название масс-дискриминации

(*mass bias*) и может достигать нескольких процентов на атомную единицу массы. Очень важно понимать разницу между масс-дискриминацией оборудования с индуктивно-связанной плазмой и масс-фракционированием в термоионизационных приборах. В то время как величина масс-фракционирования меняется с течением времени (в связи с незначительными изменениями в ионном пучке), масс-дискриминация остается постоянной для конкретного изотопа элемента [Vanhaecke et al., 2009]. Одним из основных типов коррекции масс-дискриминации на оборудовании с индуктивно связанной плазмой является применение внешнего стандарта.

Применение внешнего стандарта подразумевает измерение изотопного стандарта интересующего элемента и определение коэффициента масс-дискриминации, который в дальнейшем было бы возможно применять для коррекции результатов измерения неизвестной пробы. Один из частных случаев данного способа – метод бреккетинга (*SSB, standard-sample bracketing*) – чередование в пределах измерительной сессии стандарт-образец-стандарт. Большинство изотопных данных по меди получено на оборудовании с индуктивно связанной плазмой методом бреккетинга [Maréchal et al., 1999; Maréchal, Albarède, 2002; Mathur et al., 2005].

Полученные изотопные данные, как правило, приводят в виде величины  $\delta$  (‰):

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[ \frac{\left( \frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{обп}}}{\left( \frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{SRM976}}} - 1 \right] \times 1000,$$

где NIST SRM 976 – используемый для бреккетинга стандартный образец с аттестованной величиной изотопного отношения  $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$  (NIST, США).

Прецизионность измерения изотопных отношений меди напрямую зависит не только от корректности учета масс-дискриминации, но и от качества подготовки образцов, а именно, от степени очистки определяемого элемента, минимально низкого уровня контрольного (холостого) опыта, а также высокого количественного выхода меди в раствор.

Подготовка образцов обычно заключается в хроматографическом выделении чистых фракций аналита на ионообменных смолах в одну или несколько стадий (повторное очищение) [Maréchal et al., 1999; Maréchal, Albarède, 2002; Mathur et al., 2005; Vogt et al., 2007]. Однако исследователи отмечают фракционирование изотопов переходных металлов по ионообменной колонке, обусловленное фракционированием между адсорбированными на смоле металлами и их водными ионами в растворе элюата [Maréchal, Albarède, 2002]. Поэтому при использовании процедур хроматографического выделения с определенным типом смол требуется убедиться в отсутствии такого фракционирования, например, путем сравнения изотопных отношений меди, полученных при прямом анализе и после хроматографии [Mathur et al., 2005].

Для растворов, содержащих большое количество меди (>10 мМоль), не требуется ее хроматографическое выделение [Mathur et al., 2005], и процедура пробоподготовки к изотопному анализу сводится к растворению образца в концентрированной азотной кислоте с последующим разбавлением, посредством которого устраняются возможные матричные эффекты от других ионов в растворе [Zhu et al., 2000].

В лаборатории ФХМИ ИГТ УрО РАН в рамках разработки методики МК ИСП МС изотопного анализа меди измерен стандартный образец NIST SRM 976 на мультиколлекторном масс-спектрометре Neptune Plus. Определены параметры дрейфа изотопных отношений в течение измерительной сессии и подобраны оптимальные параметры бреккетинга, протестированы разные типы смол, получены согласующиеся данные по изотопным отношениям в геологических стандартных образцах AGV-2 и BHVO-2 после хроматографического выделения меди [Streletskaya et al., 2018] и первые данные по изотопному составу меди в минералах блеклых руд Березовского рудного поля при анализе без хроматографического выделения меди [Шагалов и др., 2018].

Целью работы являлось проведение анализа изотопных отношений меди в ряде сульфидных медьсодержащих минералов, для которых ранее в независимой лаборатории были получены аналогичные данные, чтобы использовать их в качестве внутренних стандартов лаборатории при анализе изотопного состава меди без использования ее хроматографического выделения. Исследован ряд образцов медьсодержащих минералов (халькозин и халькопирит), которые были ранее проанализированы [Белогуб и др., 2015; Mathur et al., 2018]. Работы выполнялись в помещениях с классами чистоты 6 и 7 ИСО ИГТ УрО РАН, г. Екатеринбург. Все реагенты и вода были дважды очищены в условиях ниже температуры кипения в аппаратах фирмы Savillex (США).

Малые мономинеральные навески (порядка сотых долей миллиграмма) халькозина и халькопирита отобраны под бинолупой в виалы Savillex, залиты 0.5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и выпарены на горячей плитке до сухих солей, затем остатки разбавлены 3 %  $\text{HNO}_3$  до содержания меди примерно 200 мг/г.

Для хроматографического выделения меди использована ионообменная смола AG MP-1 (Bio-Rad inc., США), загруженная в стандартные полипропиленовые колонки (Triskem inc, Франция) с параметрами слоя  $D = 0.7$  см,  $h = 5$  см,  $V = 1.9$  см<sup>3</sup> [Maréchal et al., 1999; Maréchal, Albarède, 2002; Borrok et al., 2007]. Схема выделения включала подготовку смолы 5 см<sup>3</sup> 10 М HCl, последующий смыв основного количества матричных элементов 5 см<sup>3</sup> 10 М HCl, продолжение удаления матрицы в 4 см<sup>3</sup> 4 М HCl, элюирование меди в 4 см<sup>3</sup> 4 М HCl [Streletskaya et al., 2018]. Медная фракция выпаривалась досуха, после чего добавлялась 3 %  $\text{HNO}_3$  для проведения измерений.

Прибор настроен таким образом, чтобы величина сигнала  $^{63}\text{Cu}$  в растворе NIST SRM 976 с концентрацией 200 мг/г составляла 3 В. Уровень холостого (контрольного) опыта учитывался путем вычитания. Погрешность измерительной процедуры оценивалась следующим образом. Для пяти измерительных сессий в течение двух месяцев рассчитана величина  $\delta^{65}\text{Cu}$ , ‰ для стандарта NIST SRM 976. По полученным величинам вычислена погрешность  $2\sigma$ . В нашем случае погрешность измерительной процедуры  $2\sigma$  составила 0.18 ‰ при общем количестве измерений, равном 70. Результаты измерений изотопных отношений меди приведены в таблице.

Наши данные по изотопному составу меди удовлетворительно согласуются (в пределах погрешности) с данными из работы [Mathur et al., 2018], и эти образцы могут быть использованы в качестве внутренних стандартов лаборатории при изотопном анализе меди. Образец UGT-11-542 является продуктом флотационного обогащения с предварительной сульфидизацией, т.е. был подвергнут химическому воздействию,

Т а б л и ц а

## Результаты измерений изотопных отношений меди в исследованных минералах

Название пробы	Состав	$\delta^{65}\text{Cu}$ , ‰ ИГГ УрО РАН 2 $\sigma$ 0,18 ‰ (N = 70)	$\delta^{65}\text{Cu}$ , ‰ Juniata College, 2 $\sigma$ 0,16 ‰ (N = 76) [Mathur et al., 2018]
K12a-14	сс	-0.09	-0.07
GT513/118	сс	-0.10	-0.18
IFDH73/224.3	сру	-1.17	-1.55
GTDH02b/287.8	сс	-1.55	-1.82
IFDH73/199.2	сру	-4.85	-5.07
UGT-11-542		-0.43 (без хроматографии) -0.41 (с хроматографией)	+1.86

П р и м е ч а н и е . сс – халькозин, сру – халькопирит.

которое могло привести к неравномерному окислению халькопирита, сопровождаемому фракционированием меди [Mathur et al., 2005]. Значительные отличия между результатами, полученными в различных лабораториях, связаны с недостаточной гомогенностью пробы, что препятствует ее использованию в качестве лабораторного стандарта. Тем не менее, значения  $\delta^{65}\text{Cu}$ , полученные в нашей лаборатории после процедуры хроматографического выделения меди и без ее проведения, незначимо (в пределах погрешности) отличаются друг от друга, а, следовательно, при высоких содержаниях меди в исследуемых растворах процедура анализа может быть значительно упрощена посредством отказа от хроматографии.

*Авторы выражают признательность В. Н. Удачину (ИМин УрО РАН, г. Миасс) за любезно предоставленные образцы хроматографической смолы и изотопного стандарта меди NIST SRM 976. Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» в рамках госбюджетной темы № 0393-2016-0025 «Спектроскопия, спектрометрия и физика гео-, космо- и биогенных минералов на основе аналитических методик с высоким пространственным разрешением: оксиды, силикаты, фосфаты, карбонаты».*

## Л и т е р а т у р а

*Белогуб Е. В., Матур Р., Садыков С. А., Новоселов К. А.* Первые данные об изотопном составе меди и серы в минералах из руд Удоканского месторождения медистых песчаников (Забайкалье) // Металлогения древних и современных океанов–2015. Месторождения океанических структур: геология, минералогия, геохимия и условия образования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 39–42.

*Шагалов Е. С., Стрелецкая М. В., Михайлова О. Э., Сустанов С. Г., Прибавкин С. В.* Изотопы Си в блеклых рудах Березовского рудного поля // Минералы: строение, свойства, методы исследования. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2018. С. 213–214.

*Borrok D., Wanty R.B., Ridley W.I., Wolf R., Lamothe P.J., Adams M.* Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement // Chemical Geology. 2007. Vol. 242. P. 400–414.

*Maréchal C., Albarède F.* Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. Vol. 66. P. 1499–1509.

*Maréchal C., Telouk P., Albarède F.* Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry // Chemical Geology. 1999. Vol. 156. P. 251–273.

*Mathur R., Falck H., Belogub E. et al.* Origins of chalcocite defined by copper isotope values // *Geofluids*. 2018. Article ID 5854829. doi:10.1155/2018/5854829.

*Mathur R., Ruiz J., Titley S., Liermann L., Buss H., Brantley S.L.* Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69. P. 5233–5246.

*Moynier F., Vance D., Fujii T., Savage P.* The isotope geochemistry of zinc and copper // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2017. Vol. 82. P. 543–600.

*Streletskaia M., Kiseleva D., Votyakov S.* Copper MC-ICP-MS isotopic analysis after chromatographic purification using Cu-spec and AG-MP resins // *Abstracts of the final workshop of the ITN IsoNose*. Soreze, France, 2018. P. 44.

*Vanhaecke F., Balcaen L., Malinovsky D.* Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2009. Vol. 24. P. 863–886.

*Zhu X., O'Nions K., Guo Y., Belshaw N., Rickard D.* Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use in geochemical tracers // *Chemical Geology*. 2000. Vol. 163. P. 139–149.

***М. В. Зайцева, С. Л. Вотьяков***

*Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург  
zaitseva.mv1991@gmail.com*

### **Изучение микроэлементного и изотопного (U-Pb и Lu-Hf системы) состава в цирконе**

Абсолютная геохронология, основанная на анализе процессов накопления дочерних изотопов в геологических образцах при распаде нестабильных материнских изотопов ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{147}\text{Sm}$  и др.) – одна из основополагающих дисциплин в современных науках о Земле. U-Pb датирование урансодержащих минералов (в первую очередь, циркона), использующее при расчете возраста изотопные отношения  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ , детально разработано как с аналитической, так и с материаловедческой стороны.

Тем не менее, и сегодня, несмотря на распространенность в геохимических лабораториях масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией, предназначенных для анализа изотопного состава твердых минеральных проб, актуальными остаются работы по развитию и совершенствованию методик для анализа изотопных Lu-Hf и U-Pb систем в цирконе и комплексным исследованиям кристаллохимии и микроспектроскопии гетерогенных цирконов из различных геологических объектов как основы для понимания сложной радиационно-термической истории минерала и эволюции в нем изотопных систем.

Особенности изотопного состава Hf в цирконе позволяют выполнить анализ источника вещества (устойчивость циркона и изотопной системы Hf в нем обеспечивает сохранность геохронологической и изотопно-геохимической информации). Комплексная информация о U-Pb возрасте и изотопном составе Hf (генезисе) циркона является ключевой для расшифровки начальной истории и интерпретации эволюции геологического вещества [Griffin et al., 2004; Yang et al., 2007]. Дополнение изотопной информации анализом микроэлементного состава магматических и метаморфических цирконов позволяет расширить понимание петрогенеза подобных пород.