

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. β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$: 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. Стрелецкая¹, Д. В. Киселева¹, М. В. Зайцева¹, Е. В. Белозуб²

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

² – 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 δ (‰):

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

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 ИГГ 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 ИГГ 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 HNO_3 и выпарены на горячей плитке до сухих солей, затем остатки разбавлены 3 % HNO_3 до содержания меди примерно 200 мг/т.

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, $V = 1.9$ см³ [Maréchal et al., 1999; Maréchal, Albarède, 2002; Borrok et al., 2007]. Схема выделения включала подготовку смолы 5 см³ 10 М HCl , последующий смыв основного количества матричных элементов 5 см³ 10 М HCl , продолжение удаления матрицы в 4 см³ 4 М HCl , элюирование меди в 4 см³ 4 М HCl [Streletskaya et al., 2018]. Медная фракция выпаривалась досуха, после чего добавлялась 3 % HNO_3 для проведения измерений.

Прибор настроен таким образом, чтобы величина сигнала ^{63}Cu в растворе NIST SRM 976 с концентрацией 200 мг/т 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 2σ . В нашем случае погрешность измерительной процедуры 2σ 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 σ 0,18 ‰ (N = 70)	$\delta^{65}\text{Cu}$, ‰ Juniata College, 2 σ 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».

Литература

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}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{147}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.