

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.

Целью работы стала отработка ЛА ИСП МС методики изучения изотопных систем U-Pb и Lu-Hf, а также изучение микроэлементного состава в цирконе. U-Pb возраст и микроэлементный состав цирконов определены на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300S, Lu-Hf изотопный состав минерала – на многоколлекторном Neptune Plus с приставкой для лазерной абляции NWR 213. Используемое оборудование размещено в помещении класса чистоты 7 ИСО. Для обработки U-Pb данных и микроэлементного состава в работе использована программа GLITTER, присутствие нерадиогенного свинца скорректировано в программе ComPbCorr#3_18 [Andersen, 2008], конкордия построена в программе Excel со встроенным пакетом Isoplot (версия 4.15), Lu-Hf данные обработаны с использованием макроса Hf-INATOR для Excel [Giovanardi, Lugli, 2017].

Нами оптимизирована работа масс-спектрометров (МС) и приставок для лазерной абляции (ЛА) (табл. 1), подобраны стандарты, отработаны процедуры корректировки эффектов фракционирования, дискриминации ионов по массе и изобарических помех ^{176}Yb и ^{176}Lu на ^{176}Hf , оптимизированы процедуры обработки экспериментальных данных, сделаны тестовые определения U-Pb возраста цирконов с оценкой метрологических характеристик методики на основе использования образцов сравнения циркона Mud Tank, GJ-1, 91500, Plesovice, широко используемых в лабораториях мира для U-Pb-датирования [Black, Gulson, 1978; Jackson et al., 2004; Wiedenbeck et al., 1995; Slama et al., 2008]. С применением оптимизированных операционных параметров масс-спектрометров и приставки для лазерной абляции (см. табл. 1) получены значения U-Pb возраста и изотопного отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в стандартных образцах циркона Mud Tank, GJ-1, 91500 и Plesovice (табл. 2), используя два подхода.

Подход 1 – последовательное измерение изотопных систем U-Pb и Lu-Hf из кратеров, расположенных на различных чистых участках поверхности цирконов.

Таблица 1

Операционные параметры масс-спектрометров и приставки для лазерной абляции для изучения изотопных систем U-Pb и Lu-Hf и микроэлементного состава в цирконе

Параметр	Neptune Plus +NWR 213		NexION 300S +NWR 213	
	МС	ЛА приставка	МС	ЛА приставка
Мощность радиочастотного генератора, Вт	950	–	1100	–
Расход плазмообразующего газа Ar, л/мин	15	–	18	–
Расход вспомогательного газа Ar, л/мин	1	–	1.2	–
Расход пробоподающего газа Ar, л/мин	1	–	1	–
Расход транспортирующего газа He, мл/мин	–	950	–	400
Плотность энергии лазерного излучения, Дж/см ²	–	14-15	–	10-12
Частота повторения импульсов, Гц	–	20	–	10
Диаметр кратера, мкм	–	50 (25)	–	50 (25)
Время работы лазера, с	–	50	–	50

Таблица 2

**Результаты определения U-Pb возраста и изучения Lu-Hf изотопного состава
в стандартных образцах циркона с использованием двух подходов**

Стандарт	D, мкм	N	Подход 1			Подход 2		
			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±0.000007	5	735±7	-
	50	29	733±3	11	0.282504±0.000004	5	-	0.282534 ± 0.000007
GJ-1	25	57	600±1	24	0.282032±0.000006	5	601±4	-
	50	64	601±1	14	0.282071±0.000004	5	-	0.282063 ± 0.000007
91500	25	16	1067±4	11	0.282307±0.000010	5	1062±8	-
	50	45	1064±3	9	0.282334±0.000004	5	-	0.282293 ± 0.000006
Plesovice	25	16	335±1	9	0.282475±0.000008	5	338±2	-
	50	16	334±3	5	0.282492±0.000006	5	-	0.282462 ± 0.000007

Примечание. D – диаметр кратера; N – число кратеров.

Подход 2 – для сокращения объема зерна, необходимого для анализа U-Pb и Lu-Hf изотопных систем использованы:

– определение U-Pb возраста на MC NexION 300S и ЛА NWR 213 при диаметре кратера 25 мкм;

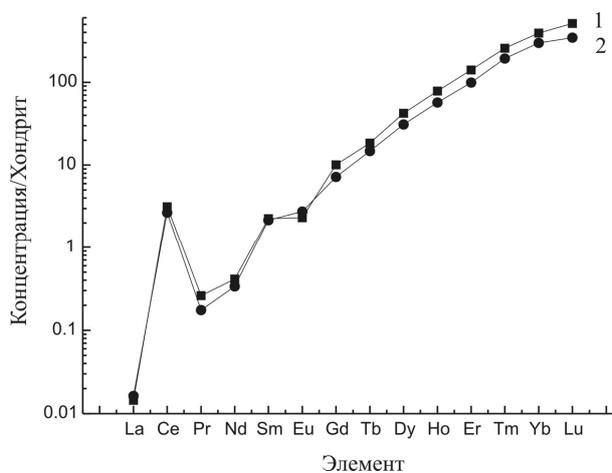


Рис. Сопоставление данных определения содержания РЗЭ в цирконе 91500, полученные в лаборатории ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург (1) с представленными в работе [Wiedenbeck et al., 2004] (2).

Концентрации элементов (г/т) нормированы к составу хондритового резервуара.

– предабляция кратера диаметром 50 мкм для очищения поверхности циркона и удаления осажденных частиц пробы на поверхности циркона после U-Pb датирования на MC Neptune Plus и ЛА NWR 213;

– изучение Lu-Hf изотопной системы на MC Neptune Plus и ЛА NWR 213 при диаметре кратера 50 мкм локально в том же месте, где определен U-Pb возраст.

Согласно таблице 1, получены значения микроэлементного состава цирконов Mud Tank, GJ-1, 91500 и Plesovice. На рисунке представлены содержания РЗЭ в цирконе 91500, согласующиеся с литературными данными [Wiedenbeck et al., 2004]. Полученные значения U-Pb возраста и Lu-Hf изотопного состава в образцах сравнения циркона, в целом, согласуются с литературными данными [GeoREM; Black, Gulson, 1978; Jackson et al., 2004; Wiedenbeck et al., 1995; Slama et al., 2008]. Таким образом, можно сделать вывод о возможности определения U-Pb возраста и изучения Lu-Hf изотопного состава в цирконе в лаборатории ИГГ УрО РАН, изучая последовательно U-Pb и Lu-Hf изотопные системы. Изучение микроэлементного состава цирконов возможно из кратеров 25 мкм и более.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-17-10283 и РФФИ № 17-05-00618.

Литература

Andersen T. Appendix A3: COMPBCORR – Software for common lead correction of U-Th-Pb analyses that do not report ²⁰⁴Pb // Mineralogical Association of Canada. 2008. Vol. 40. P. 1–18.

Black L. P., Gulson B. L. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory // Journal of Australian Geology and Geophysics. 1978. Vol. 3. P. 227–232.

GeoReM: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> (дата обращения 10.02.2018).

Giovanardi T., Lugli F. The Hf-INATOR: A free data reduction spreadsheet for Lu/Hf isotope analysis // Earth Science Informatics. 2017. P. 1–7.

Griffin W. L., Belousova E. A., Shee S. R. et al. Archean crustal evolution in the northern Yilgarn Craton: U–Pb and Hf-isotope evidence from detrital zircons // Precambrian Research. 2004. Vol. 131. P. 231–282.

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. P. 47–69.

Slama J., Kosler J., Condor D. J. et al. Plesovice zircon – A new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis // Chemical Geology. 2008. Vol. 249. P. 1–35.

Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F. et al. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace-element and REE analyses // Geostandards Newsletter. 1995. Vol. 19, № 1. P. 1–23.

Wiedenbeck M., Hancher J. M., Peck W. H. et al. Further characterisation of the 91500 zircon crystal // Geostandards and Geoanalytical Research. 2004. Vol. 28, № 1. P. 9–39.

Yang J.-H., Wu F.-Y., Wilde S. A. et al. Tracing magma mixing in granite genesis: in situ U–Pb dating and Hf-isotope analysis of zircons // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2007. Vol. 153. 177–190.