

УДК 543.51, 549.753.11

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И U-Pb-ДАТИРОВАНИЕ АПАТИТА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ НА NexION 300S С ПРИСТАВКОЙ NWR 213

© 2024 г. М. В. Червяковская<sup>a,\*</sup>, В. С. Червяковский<sup>a</sup>, А. А. Пупышев<sup>b</sup>, С. Л. Вотяков<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук  
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620016 Россия

\*E-mail: zaitseva.mv1991@gmail.com

Поступила в редакцию 28.02.2024 г.

После доработки 19.03.2024 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

Выполнено определение микроэлементного состава и изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb в апатите методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией на приборе NexION 300S с приставкой для лазерной абляции (ЛА) NWR 213, описана процедура обработки экспериментальных данных. Определены оптимальные операционные параметры масс-спектрометра и ЛА-приставки, в том числе при определении микроэлементного состава и U/Pb-датирования из одного кратера размером 50 мкм и более. При определении микроэлементного состава апатита использовали стандартные синтетические стекла NIST SRM-612, -610; при измерении изотопных отношений применяли образцы сравнения (ОС) – апатиты Durango, Mun Mad и Mud Tank, проанализированные в лабораториях разных стран. По данным сканирующей электронной микроскопии проанализирована форма кратеров лазерной абляции в зернах ОС апатита; показана значимая неоднородность зерен по содержанию матричных и примесных элементов. Представлены метрологические характеристики методик за период измерения 2021–2023 гг. Повторяемость измерения изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  составляет 0.54 и 0.72, 7.5 и 14.3, 1.5 и 4.4% для Mun Mad, Durango, Mud Tank соответственно. Вариации содержания РЗЭ в образцах сравнения ( $s_r$ ) составляют 11–24, 5–13, 0.3–7% для Mun Mad, Durango, Mud Tank соответственно. Датировки ОС апатита в пределах неопределенности соответствуют таковым, полученным в мировых лабораториях. Методики опробованы при анализе ряда проб апатита из уральских объектов.

**Ключевые слова:** U/Pb-датирование, апатит, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, лазерная абляция, оптимизация операционных параметров, определение химического состава апатитов.

DOI: 10.31857/S0044450224090052, EDN: tiwlpw

Апатит  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})]$  – акцессорный минерал различных горных пород, самый распространенный фосфат на Земле, имеющий чрезвычайно гибкую кристаллическую структуру с потенциальной возможностью обогащения отдельных секторов роста кристаллов. Вопросам геохимии редкоземельных элементов (РЗЭ) и других микроэлементов в эндогенных апатитах посвящено большое число публикаций (см., например, [1]). Различные

одно- ( $\text{Na}^+$ ), двух- ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.), трех- (РЗЭ), четырех- ( $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{U}^{4+}$ ) и шестивалентные ( $\text{U}^{6+}$ ) катионы присутствуют в апатитах в значимом количестве и замещают в структуре кальций. Группа  $\text{PO}_4^{3-}$  замещается на ионы  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{MnO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{3-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . В природных апатитах широко распространены взаимные замещения анионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$ ; имеет место их замещение на ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ . Наиболее типичные

примеси в минерале – Mn, Mg, Fe, Sr, Pb, Al, Th, РЗЭ; содержание РЗЭ колеблется от долей ppm до долей мас.%. Свинец имеет как радиогенную ( $Pb_{\text{рад}}$ ), так и нерадиогенную ( $Pb_{\text{ком}}$ ) компоненты; доля последней может достигать значимых величин. Содержание и распределение РЗЭ – важный петрогенетический индикатор, несущий информацию об условиях образования и источнике вещества [1–4]. Зерна апатита достаточно часто зональны. Широкий спектр микроэлементов, представленных в апатите, открывает возможность исследования “тепловых временных шкал” (временной динамики изменения температуры) и построения термодинамических моделей эволюции минерала, в том числе по профилям распределения примесных элементов и изотопов в зональных зернах [5, 6]. В связи с этим и сегодня остается актуальным развитие и совершенствование локальных методик определения микроэлементного и U-Pb-изотопного состава минерала и его датирование, в том числе с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-МС-ИСП). Данные, получаемые по подобным локальным методикам, составляют основу при решении задач петрохронологии о восстановлении рТ-условий, времени образования и эволюции минерала [7, 8].

**ЛА-МС-ИСП-определение химического состава.** Правильность и прецизионность анализа зерна минерала методом ЛА-МС-ИСП определяется используемым аналитическим оборудованием – типом масс-спектрометра, его чувствительностью, разрешением и временным дрейфом, типом ЛА-приставки, длиной волны излучения и формой импульса лазера, а также внешним образцом сравнения (ОС), позволяющим учесть влияние матричных эффектов и фракционирования [9]. Известно, что количество и форма продуктов абляции при одних и тех же условиях испарения определяются физико-химическими характеристиками материала. Различие свойств зерна минерала и ОС приводит к значимому различию процессов абляции в них. Для проведения корректного ЛА-МС-ИСП-анализа требуется достаточно близкое соответствие состава зерна минерала и ОС, в том числе диапазона концентраций U и Th, а также “реакции” на абляцию ОС (см., например, [10]). Использование ОС со свойствами, подобными свойствам пробы, с точно и достоверно определенным возрастом, близким к возрасту изучаемого зерна минерала, повышает точность анализов, позволяет оптимизировать размер пятна лазерного луча для получения оптимальных и сопоставимых скоростей счета для ОС и анализируемого зерна. К числу основных проблем при

ЛА-МС-ИСП-анализе апатита следует отнести отсутствие или крайне ограниченное число ОС в виде соответствующей сертифицированной гомогенной матрицы с варьируемым “выходом абляции” – количеством материала, транспортируемого в плазму, подобным таковому для исследуемого зерна апатита [11]. Актуальность подбора ОС, соответствующего по свойствам исследуемой пробе апатита разнообразного состава и возраста, сохраняется и сегодня.

Для повышения правильности и прецизионности ЛА-МС-ИСП-анализа наряду с применением внешнего стандарта достаточно широко используется способ внутренней стандартизации [12], позволяющий вносить поправку на разницу в выходе абляции между изучаемым зерном апатита и ОС ([13]). Традиционно в качестве внутреннего стандарта используется содержание основного матричного компонента пробы, которое определяется независимо, в частности с использованием микрозондового анализа или в некоторых случаях на основе расчета в предположении о стехиометричности состава апатита. Внутренняя стандартизация позволяет проводить градуировку с использованием стандарта, матрица которого не соответствует матрице минерала. На сегодня наиболее часто в качестве первичных стандартов при ЛА-МС-ИСП-анализе минералов, в том числе и апатита, используются синтетические стекла NIST SRM 610/611 и 612/613 [11].

**ЛА-МС-ИСП-определение изотопного состава апатита, корректировка элементного фракционирования, коррекция на  $Pb_{\text{ком}}$ .** Первое U-Pb-датирование апатита с использованием термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС) выполнено в работе [14]. Вследствие более высокой производительности ЛА-МС-ИСП-методики *in situ* по сравнению ТИМС и ее локальности в последующем было выполнено большое число датировок апатита, в частности с использованием при абляции эксимерного лазера с излучением на длине волны 193 нм [15–17]. Однако ТИМС-датировки точнее, чем ЛА-МС-ИСП вследствие зависимости последних от “качества” внешнего ОС, из-за наложения матричных эффектов, сложности коррекции на  $Pb_{\text{ком}}$  и др. В ряде публикаций (см., например, [18]) с целью внесения поправок на  $Pb_{\text{ком}}$  при ТИМС-датировании апатита применяли ступенчатое выщелачивание минерала с выделением Pb-фракций с различным соотношением  $Pb_{\text{ком}}/Pb_{\text{рад}}$ . Подобная процедура невозможна при датировании локальными методами.

Известно [15], что эффект элементного фракционирования при ЛА-МС-ИСП-определении изотопных отношений  $^{207}Pb/^{206}Pb$ ,

$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  в апатите может вносить значимую погрешность; с его ростом увеличивается и аналитическая неопределенность датирования минерала. Элементное фракционирование зависит от экспериментальных условий, в первую очередь от размера пятна лазерного луча (соотношения диаметра и глубины кратера абляции): в работе [17] показано, что при размере пятна абляции 25–60 мкм от эксимерного лазера элементное фракционирование достаточно значимо; напротив, при размере 60 мкм и более фракционирование практически не фиксируется. С целью снижения эффекта элементного фракционирования используют растровый режим сканирования лазером пробы [15].

Для снижения эффекта фракционирования, кроме оптимизации условий абляции материала, используют и расчетные (модельные) корректировки:

Линейную экстраполяцию измеренных изотопных отношений к начальному моменту лазерной абляции путем определения точки пересечения линии регрессии с осью ординат (intercept-method). При этом не принимается во внимание зависимость величины изотопных отношений от времени абляции: она сводится к значению в момент начала абляции. Данная процедура одновременно вносит поправку на эффект дискриминации ионов по массе и дрейф операционных параметров [15, 19];

Усреднение сигнала с корректировкой по ОС полученных средних значений изотопных отношений [17].

В работе [15] описан ряд методических приемов корректировки  $\text{Pb}_{\text{com}}$  в пробах апатита с высоким содержанием последнего, каждый из которых имеет свои достоинства и ограничения:

Коррекция по  $^{204}\text{Pb}$  является наиболее эффективной, поскольку не предполагает конкордантность U-Pb-системы. Однако она требует точного измерения сигнала изотопа  $^{204}\text{Pb}$ , на который накладывается сигнал от  $^{204}\text{Hg}$ , что также требует введения соответствующей корректировки. Кроме того, должен быть известен (или предположен) изотопный состав  $\text{Pb}_{\text{com}}$  — значения отношений  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Коррекция затруднена при пониженных значениях отношения  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Прием используется преимущественно при ТИМС-датировании;

Коррекция по  $^{207}\text{Pb}$  предполагает начальную конкордантность соотношений  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ; требуется точное измерение отношений  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

Коррекция по  $^{208}\text{Pb}$  применяется достаточно редко; предполагает начальную конкордантность соотношений  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ;

требуется точное измерение отношений  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  и  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ .

Коррекция дает удовлетворительные результаты для образцов с низким значением отношений Th/U. Исходный изотопный состав свинца, как правило, оценивают с использованием моделей эволюции свинца, в частности модели Стейси — Крамерс [20], или путем анализа комагматичной фазы (калиевого полевого шпата или плагиоклаза) с низким содержанием урана.

Коррекция с использованием диаграммы Тера — Вассербург [21] предполагает, что U-Pb-система за вычетом нерадиогенной компоненты конкордантна. Коррекция не применяется для обломочных апатитов с разным исходным соотношением нерадиогенной компоненты  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

При датировании обломочного апатита важно, чтобы используемая поправка на  $\text{Pb}_{\text{com}}$  была применима к одиночным зернам апатита; наиболее приемлемым подходом является одновременная коррекция по  $^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}$  с использованием модели эволюции Pb в земной коре по данным [20].

**Образцы сравнения апатита.** Поскольку в аналитической практике не существует сертифицированных стандартных образцов апатита в виде отдельных зерен, при ЛА-МС-ИСП-анализе в качестве референсных материалов (или ОС) принято использовать природные образцы апатита, микроэлементный и изотопный состав которых, а также их возраст определен с использованием различных аналитических методик — ТИМС, вторично-ионная масс-спектрометрия, ЛА-МС-ИСП и др. Поиск и обоснование ОС для датирования апатита затруднен из-за относительно низкого содержания в нем U и Pb, наличия  $\text{Pb}_{\text{com}}$ , а также потерь Pb в результате диффузии в ходе геологической эволюции минерала, что приводит к дискордантности возрастных данных [17].

Представляется, что дальнейшее развитие методик датирования апатита должно быть направлено на совершенствование процедуры обработки экспериментальных данных, корректировки содержания  $\text{Pb}_{\text{com}}$ , а также на поиск потенциальных ОС апатита, имеющих возраст, согласующийся с датировками других сопутствующих минералов и геологическими данными [17]. Без сомнения, на каждом новом типе коммерческого аналитического оборудования необходимым остается этап выбора и настройки оптимальных операционных параметров масс-спектрометра и ЛА-приставки, а также этап отработки алгоритма обсчета результатов.

Цель настоящей работы — реализация методик ЛА-МС-ИСП-определения

микроэлементного состава, изотопных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ \* и датирования апатита, в том числе из одного кратера с использованием квадрупольного масс-спектрометра NexION 300S (PerkinElmer) с ЛА-приставкой NWR 213 (ESI), оптимизация экспериментальных условий и процедуры обработки данных, тестовые определения возраста апатитов с оценкой метрологических характеристик методик на основе использования ОС, датированных в различных мировых лабораториях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Аналитическое оборудование и образцы сравнения.** Аналитические методики реализованы на квадрупольном ИСП-спектрометре NexION 300S (диапазон анализируемых масс 5–285 а.е.м.; разрешающая способность 0.3–3.0 а.е.м.; режим работы стандартный) и ЛА-приставке NWR 213, синхронизированной с масс-спектрометром (лазер Nd:YAG с рабочей длиной волны излучения 213 нм; длительностью импульса 4–7 нс; частотой следования импульсов 1–20 Гц; диаметром пятна лазера 4–110 мкм; объемом ЛА-ячейки 100 см<sup>3</sup>). Для транспортировки материала пробы к масс-спектрометру после абляции применяли гелий (марка А, ТУ 0271–135–31323949–2005); для переноса пробы в горелку масс-спектрометра – аргон (ГОСТ 10157-2016) (ниже потоки этих газов обозначены как транспортирующий и пробоподающий соответственно).

При определении микроэлементного состава апатита в качестве внешнего стандарта использовали синтетические стекла NIST SRM 612 и 610 (Standard Reference Material of the National Institute of Standards and Technology, USA) [22]. Стекло NIST610 характеризуется высоким

содержанием U, Th, Pb и высокой степенью однородности по составу [23].

При определении изотопных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  использовали ряд ОС апатита, датированных в различных лабораториях (табл. 1): образец Durango (карьер Cerro de Mercado, северная окраина г. Durango, Мексика) с (U-Th)/He-возрастом  $31.02 \pm 1.01$  млн. лет ( $N = 24$ ) [24]; образец Mun Mad (Мадагаскар) с U-Pb-возрастом по конкордии  $473.5 \pm 0.7$  млн. лет (метод ТИМС) [25] и образец Mud Tank (карбонаты Mud Tank, Австралия) возрастом  $349 \pm 31$  млн. лет при коррекции  $\text{Pb}_{\text{com}}$  по изотопу  $^{207}\text{Pb}$  [15]. Нами использованы отдельные зерна ОС апатита, смонтированные в блоки (“шашки”) эпоксидной смолой. Заметим, что ранее зональность зерен данных ОС апатита была проанализирована лишь по небольшому числу микроэлементов [15, 17, 26–28]. Перед анализом поверхность кристаллов, смонтированных в шашки, шлифовали, полировали и обрабатывали для удаления загрязнений 0.5 М  $\text{HNO}_3$  (3 мас.%).

Форма кратеров лазерной абляции, а также содержание матричных и примесных макрокомпонентов в зернах ОС апатита анализировали по данным сканирующей электронной микроскопии (микроскоп Jeol JSM6390LV, оборудованный энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments EDS X-max80) и результатам рентгеноспектрального микроанализа на приборе CAMECA SX 100.

**Методики ЛА-МС-ИСП-анализа.** *Операционные параметры оборудования при измерении микроэлементного состава.* Методика, далее условно обозначенная как  $M_{\text{элемент}}$ , включала определение в апатите содержания следующих элементов: Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr,

**Таблица 1.** Содержание U, Pb, Th (ppm) и значения U-Pb-возраста ( $T$ , млн. лет) образцов сравнения апатита Mun Mad, Durango и Mud Tank согласно литературным данным

Проба	Th	U	Pb	$T$	Метод
Mun Mad	-*	-	-	$473.5 \pm 0.7$	ТИМС [25]
	-	-	-	$474.25 \pm 0.41$	ТИМС [17]
Durango	556	31.7	1.0	$30.6 \pm 2.3^{**}$	ЛА-МС-ИСП [15]
Mud Tank	-	-	-	$455 \pm 51$	ЛА-МС-ИСП [17]
	47.3	8.96	5.98	$349 \pm 31$	ЛА-МС-ИСП [15]

\*Данные отсутствуют.

\*\* $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -возраст пород, содержащих апатит, составляет  $31.44 \pm 0.18$  млн. лет [24].

Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, PЗЭ, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th и U.

Корректировку дрейфа масс-спектрометра проводили по стеклу NIST SRM 610, измеренному методом “взятия в вилку” через 10 кратеров; в качестве вторичного ОС использовали стекло NIST SRM 612.

Результаты обрабатывали в программе GLITTER V. 4.4 [29] с использованием содержания CaO в апатитах и SiO<sub>2</sub> в стеклах в качестве внутреннего стандарта. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа содержание CaO в ОС апатита Durango, Mud Tank и Mun Mad составляет 54.2, 54.9 и 58.1 мас.% соответственно, а содержание SiO<sub>2</sub> в стеклах NIST SRM 610 и 612 согласно данным [30] – 71.5 и 72.7 мас.%.

Использовали следующие операционные параметры оборудования: (1) мощность высокочастотного генератора масс-спектрометра ~1500 Вт; число циклов сканирования – 1; число реплик – 500; расход плазмообразующего, вспомогательного и пробоподающего потоков аргона при длине соединительной трубки масс-спектрометра с ЛА-приставкой 1.5 м – 18.00, ~1.2 и 0.94 дм<sup>3</sup>/мин соответственно; время задержки на массе – 10 мс; (2) плотность энергии лазерного излучения ЛА-приставки – 11–11.5 Дж/см<sup>2</sup>; частота повторения импульсов – 10 Гц; диаметр пятна лазера – 25 мкм; расход транспортирующего потока гелия – 400 см<sup>3</sup>/мин; время разогрева лазера – 20 с; время его работы – 50 с; траектория движения лазерного луча по зерну апатита – “точечная” абляция, по стеклам – линия (скорость 70 мкм/с, длина – ~700 мкм, количество проходов – 4).

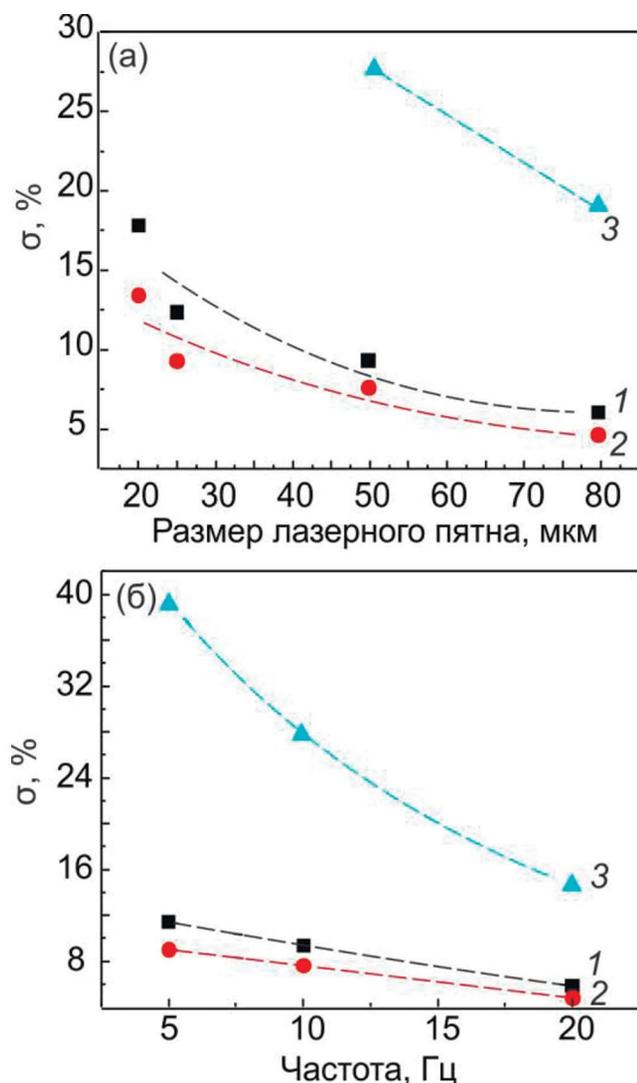
Содержание микроэлементов в единичном анализе  $n$  рассчитывали, следуя рекомендациям [29], по соотношению  $c_X = (I_{Xi}/A_{Xi})/B_X$ , где  $c_X$  – концентрация элемента X;  $I_{Xi}$  – интенсивность (за вычетом фона) изотопа  $i$  элемента X (имп/с);  $A_{Xi}$  – естественная распространенность изотопа  $i$  элемента X;  $B_X$  – отношение интенсивности (за вычетом фона) к концентрации для элемента X (имп/(с·ppm)). Значение  $B_X$  рассчитывали как  $B_X = B_S (J_X/J_S)$ , где  $B_S$  – отношение интенсивности к концентрации для внутреннего стандарта S (элемента кальция) в апатите (имп/(с·ppm));  $J_X$  и  $J_S$  – отношение интенсивности к концентрации для элемента X и внутреннего стандарта S (элемента Si) в стандартном стекле (имп/(с·ppm)); значение  $J_X/J_S$  для  $n$  определяли методом интерполяции. Интенсивность для элемента рассчитывали по измеренной интенсивности изотопа элемента с учетом его естественной распространенности.

*Операционные параметры оборудования при измерении изотопных отношений.* Для

измерения сигналов изотопов <sup>29</sup>Si, <sup>43</sup>Ca, <sup>202</sup>Hg, <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb, <sup>238</sup>U и <sup>232</sup>Th применяли стандартную схему сканирования по массам в режиме “прыжки по пикам”. Сигналы изотопов <sup>29</sup>Si и <sup>43</sup>Ca в последующем использовали для расчета концентраций U, Th и Pb в точке определения изотопных отношений <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U, <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U, <sup>208</sup>Pb/<sup>232</sup>Th и датирования апатита, используя содержание внутреннего стандарта CaO в апатите и SiO<sub>2</sub> в стеклах NIST SRM 610, 612. Сигналы, полученные в одном измерении, составляют цикл реплик (replicate). В одной реплике задавали несколько циклов сканирования (sweeps) всего диапазона. Время пребывания на каждой массе изотопов <sup>202</sup>Hg, <sup>204</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb составляло 30 мс (для остальных изотопов – 20 мс); количество циклов сканирования – 2; количество реплик – 500. В этих условиях время измерения одной реплики составляло 423 мс, а общее время измерения масс-спектра – 212 с; время работы лазера – 50 с. Для изотопов <sup>202</sup>Hg, <sup>204</sup>Pb и <sup>207</sup>Pb время пребывания на массе увеличивали с целью большего накопления сигналов. Значение сигнала изотопа <sup>235</sup>U рассчитывали по значениям сигнала от <sup>238</sup>U с учетом естественной распространенности этих изотопов. Операционные параметры масс-спектрометра (положение горелки по оси X и Y; расход пробоподающего газа Ar; калибровка системы AutoLens для достижения максимальной эффективности пропускания интересующих изотопов) настраивали с помощью мультиэлементного раствора, содержащего 1 мкг/л Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb, U в 1%-ной (по массе) HNO<sub>3</sub>, до достижения максимальных значений интенсивности сигналов элементов и обязательного выполнения следующих условий: приборный фон на массе 220 а.е.м. не должен превышать 1 имп/с; уровень сигнала оксидных ионов, определяемый отношением CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup>, не должен превышать 0.025; уровень сигналов двухзарядных ионов, определяемый отношением Ce<sup>++</sup>/Ce<sup>+</sup>, не должен превышать 0.03.

Работу ЛА-приставки настраивали с использованием стекла NIST610 с высоким содержанием U, Th, Pb и высокой степенью однородности по составу [23]: первоначально проводили настройку автолинзы и скорости пробоподающего потока аргона. Критериями настройки считали достижение максимального сигнала изотопа <sup>206</sup>Pb и отношения ThO<sup>+</sup>/Th<sup>+</sup> не более 0.02. Время прогрева лазера перед анализом составляло 20 с; время абляции – 50 с; расход транспортирующего потока гелия – 400 мл/мин.

Для выбора оптимальных операционных параметров ЛА-приставки на примере трех ОС апатита изучали влияние на метрологические



**Рис. 1.** Зависимости погрешности измерения изотопного отношения  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ( $\sigma$ , %) в образцах сравнения апатита Mun Mad (1), Mud Tank (2), Durango (3) от операционных параметров ЛА-приставки: размера лазерного пятна (а) и частоты повторения импульса лазера (б).

характеристики методики размера пятна лазера в интервале 20–80  $\mu\text{m}$ , частоты повторения импульсов (5–20 Гц) и плотности энергии лазерного излучения (4.8–13.2 Дж/см<sup>2</sup>). Проанализировали вид кратера абляции, уровень аналитических сигналов, погрешность измерения изотопных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  и величину эффекта элементного фракционирования.

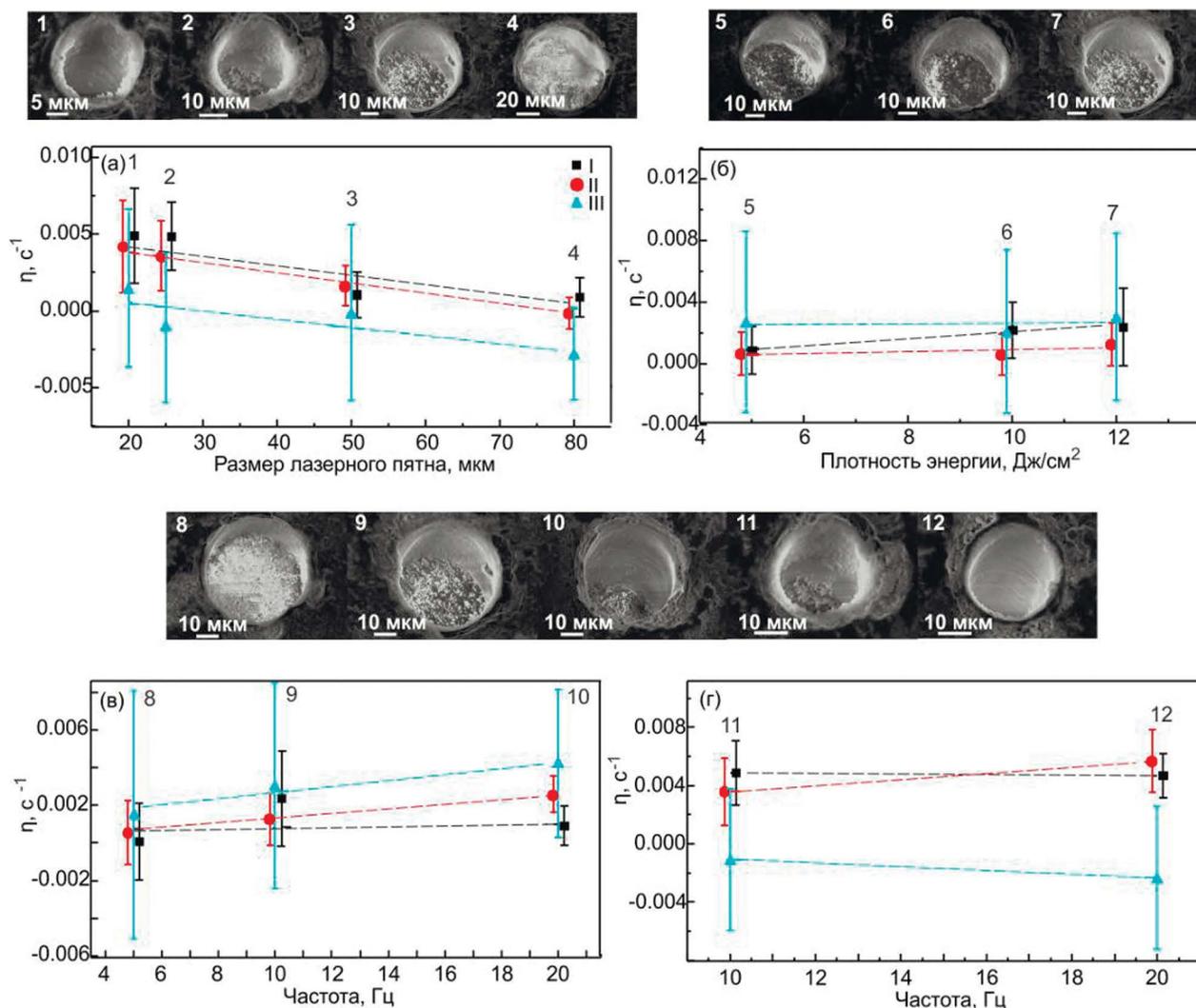
Установили, что оптимизация параметров лазера обеспечивает повышение точности и снижение неопределенности значений изотопных отношений. На рис. 1 представлена зависимость погрешности (в виде  $1\sigma$ ) измерения изотопного отношения  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  от параметров лазера; при построении зависимостей для

каждого набора параметров проводили по три параллельных определения, по которым рассчитывали среднее значение.

С увеличением размера пятна лазера фиксируется снижение погрешности измерения изотопных отношений (рис. 1а); для апатита Durango данные при размере пятна лазера 20 и 25  $\mu\text{m}$  не представлены вследствие большого разброса полученных значений сигналов изотопов свинца, находящихся на уровне предела обнаружения методики. При увеличении частоты следования импульсов лазера погрешность измерения изотопных отношений снижается (рис. 1б); при увеличении плотности энергии погрешность практически не меняется.

Для качественной оценки вида кратера абляции (рис. 2) использовали четыре визуальных критерия: форма – округлая/овальная; края – ровные/неровные, четкие/изрезанные; дно – ровное/неровное; глубина – малая/средняя/значительная. При увеличении плотности энергии лазера заметного углубления кратера не происходит, четкость контуров также не возрастает, при этом дно кратера становится более ровным. С увеличением частоты импульсов фиксируется рост глубины кратера; его края при этом ровнее не становятся. С увеличением размера пятна лазера края кратера становятся более ровными. Все отмеченные особенности практически сохраняются для всех изученных ОС апатита.

Элементное фракционирование состава пробы может происходить во время лазерной абляции и при транспортировке материала до горелки, а также в незначительной степени и в самой плазменной горелке. Оценить индивидуальный вклад этих составляющих достаточно сложно. Нами рассмотрено влияние операционных параметров ЛА-приставки на параметр элементного фракционирования интегрально, без выделения вклада каждой из составляющих. Для этого, по аналогии с работой [31], использовали численный параметр элементного фракционирования  $\eta$  (с<sup>-1</sup>), который определяли методом пересечения и рассчитывали как тангенс угла наклона линии регрессии измеренного изотопного отношения от времени измерения  $t$ , нормированный на значение точки ее пересечения с осью ординат при  $t = 0$ . Величина  $\eta$  характеризует относительное изменение изотопного отношения во время абляции, что позволяет сравнивать величину  $\eta$  для разных образцов апатита. Построение линии регрессии и определение точки ее пересечения с осью ординат выполняли в программе Origin 2021b [32] (рис. 3). Отметим, что высокая погрешность определения величины  $\eta$  для апатита Durango обусловлена низким содержанием свинца в пробе и соответственно

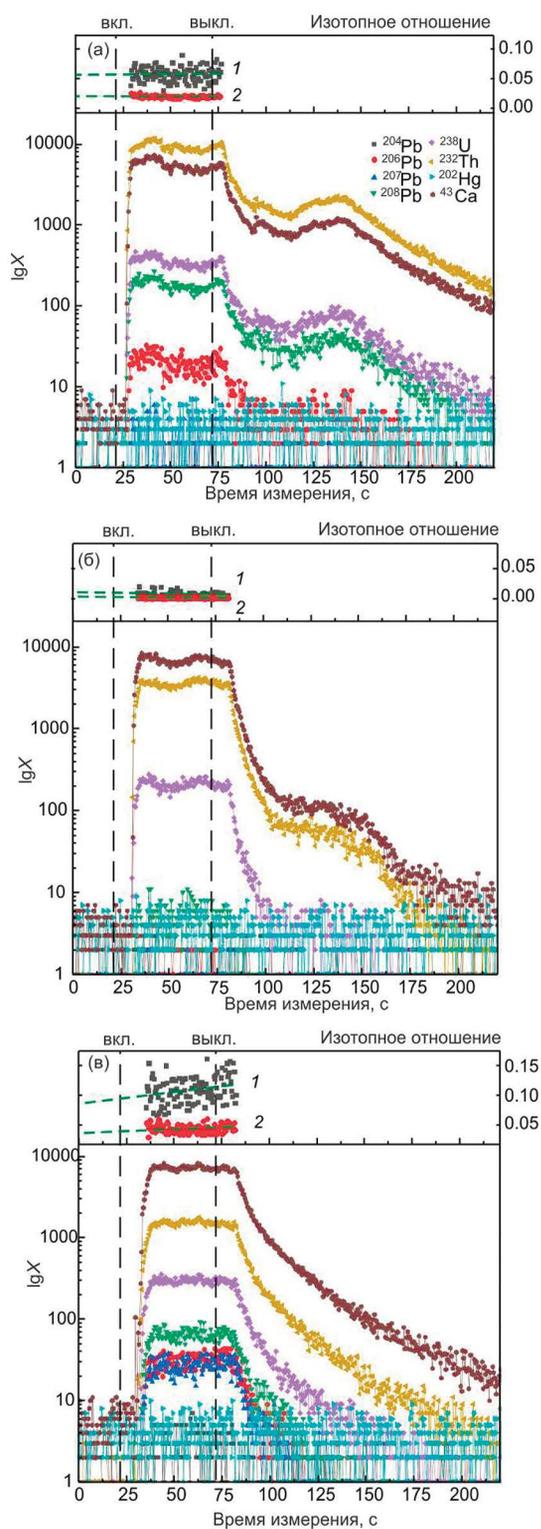


**Рис. 2.** Зависимости параметра элементного фракционирования  $\eta$  в образцах сравнения апатита Mun Mad (I), Mud Tank (II) и Durango (III) от размера лазерного пятна (а), плотности энергии (б) и частоты повторения импульсов лазера (в, г) при размере лазерного пятна 50 (в), 25 мкм (г) и изображения во вторичных электронах на сканирующем электронном микроскопе кратеров абляции с номерами, соответствующими точкам на рисунках (а)–(г). Для наглядности и анализа формы кратера угол наклона столика сканирующего электронного микроскопа порядка  $7^\circ$ .

малой интенсивностью сигналов изотопов свинца, а также плохой повторяемостью результатов анализа. Установили, что с увеличением размера пятна лазера величина  $\eta$  для всех ОС апатита уменьшается (рис. 2). При размере пятна лазера 50 и 80 мкм значения  $\eta$  в разных ОС апатита близки между собой. Повышение частоты повторения импульсов в целом приводит к возрастанию  $\eta$ . При росте плотности энергии лазера параметр  $\eta$  увеличивается незначительно.

Таким образом, основываясь на полученных данных о погрешностях измерения изотопных отношений и величине элементного фракционирования, можно заключить, что оптимальными операционными параметрами лазера для датирования апатита

являются следующие: плотность энергии – 12–12.5  $\text{Дж}/\text{см}^2$ , частота импульсов – 10 Гц, размер пятна лазера – 50 мкм и более. На рис. 3 представлены типичные временные зависимости сигналов изотопов Pb, U и Th в ОС апатита при оптимальных операционных параметрах, а также полученные при этом значения изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ . Во всех изученных ОС апатита наблюдаются флуктуации аналитических сигналов во времени, обусловленные элементным фракционированием. При этом форма сигнала существенно меняется от образца к образцу: для апатита Mun Mad стационарное (закономерно и слабо меняющееся во времени) значение интенсивности устанавливается, как правило, в течение 9–12 с после начала абляции; для ОС Durango



**Рис. 3.** Типичные временные зависимости сигналов (имп/с) от изотопов элементов Pb, U, Th, Ca, Hg и значения отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  (1),  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  (2) в образцах сравнения апатита Mun Mad (а), Durango (б), Mud Tank (в). Черные вертикальные пунктиры – моменты включения и выключения лазера; зеленые пунктиры – схематичное изображение аппроксимации временных зависимостей изотопных отношений и расчета точки пересечения линии регрессии с осью ординат.

и Mud Tank – в течение 15–18 и 18–20 с соответственно. Время удаления испарившейся пробы из ячейки абляции после выключения лазера для ОС апатита составляет порядка 180 с. Следует отметить, что время установления стационарного сигнала и удаления испаренной пробы из ячейки определяется не только свойствами образца: на него влияет также длина соединительной трубки масс-спектрометра и ЛА-приставки (в настоящей работе она составляла ~1.5 м).

*Обработка экспериментальных данных и расчет возраста образцов сравнения апатита.* Сигналы изотопов измеряли методом “взятия в вилку” при следующей последовательности измерения: ОС апатита Mun Mad<sub>1</sub>, Durango<sub>1</sub>, Durango<sub>2</sub>, Durango<sub>3</sub>, Mun Mad<sub>2</sub>, MudTank<sub>1</sub>, MudTank<sub>2</sub>, MudTank<sub>3</sub>, Mun Mad<sub>3</sub> (здесь подстрочные индексы обозначают номер кратера при измерении). Сигнал контрольного образца (фоновый сигнал) измеряли для каждого кратера перед абляцией образца.

В работе использовали следующую схему обработки экспериментальных данных:

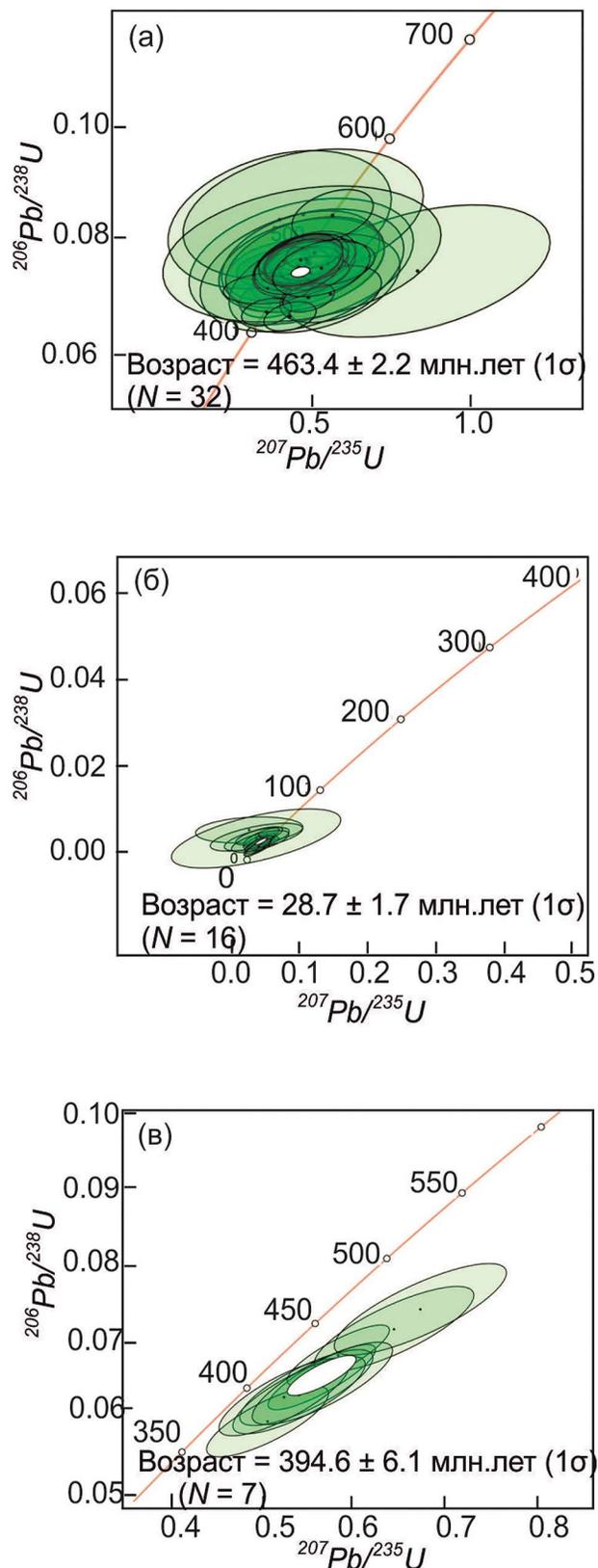
расчет изотопных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  в программе GLITTER V.4.4, включающий процедуру выбора ОС апатита; проверку на элементное фракционирование при загрузке данных в программу (последнее не должно превышать 5%); выбор типа интерполяции результатов по ОС для корректировки инструментального дрейфа (в данной работе использовали функцию Linear fit); проверку на наличие выбросов;

выбор интервалов для расчета фонового и полезного сигналов;

расчет в программе IsoplotR [33] значений возраста апатита при корректировке на присутствие  $\text{Pb}_{\text{com}}$ ;

построение конкордии в программе Excel с встроенным пакетом Isoplot (версия 4.15) или в программе IsoplotR.

Возраст ОС апатита рассчитывали по значениям изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ , полученным при оптимизированных операционных параметрах оборудования после внесения корректировок на дрейф прибора, фракционирование элементов и присутствие  $\text{Pb}_{\text{com}}$ . Ниже ЛА-МС-ИСП-методика измерения U-Pb-изотопного состава и датирования апатита условно обозначена как  $M_{\text{изот}}$ . На рис. 4 представлены диаграммы конкордии  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  по отношению к  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  для ОС апатита с корректировкой по модели [20]; в ОС апатита Mun Mad содержание  $\text{Pb}_{\text{com}}$  пренебрежимо мало, вследствие чего данные представлены без корректировки на  $\text{Pb}_{\text{com}}$ . Наши данные для ОС апатита удовлетворительно согласуются с литературными (табл. 1, 2).



**Рис. 4.** Диаграмма  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  по отношению к  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  с конкордией для образцов сравнения апатита Mun Mad (а), Durango (б) и Mud Tank (в) с корректировкой по модели Стейси – Крамерс. Белые эллипсы – средневзвешенные значения;  $N$  – число измерений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Микроэлементный состав и неоднородность зерен образцов сравнения апатита.** В табл. 3 представлены типичные ЛА-МС-ИСП-данные по содержанию РЗЭ и ряда рассеянных элементов для серии аналитических точек в зернах ОС апатита. Фиксируются значимые колебания содержаний как между зернами, так и внутри зерен. Известно, что для зерен эндогенного апатита типично наличие внутренней текстуры и химической зональности. При этом к зернам природного апатита, которые используются в качестве ОС при ЛА-МС-ИСП-анализе, предъявляются достаточно высокие требования по однородности. Заметим, что анализ однородности зерен использованных нами ОС Mun Mad, Durango, Mud Tank ранее проводился лишь по небольшому числу микроэлементов [15, 17, 26–28]. В качестве количественного критерия гомогенности микропримесного состава зерен нами использован относительный параметр (относительное стандартное отклонение,  $s_r$ ) согласно соотношению  $s_r = s/x \times 100\%$ , где  $s$  – стандартное отклонение выборки,  $x$  – выборочное среднее. Показано, что микропримесный состав существенно варьирует. Полученные нами ЛА-МС-ИСП-данные по ОС апатитов (табл. 3, 4, рис. 5) свидетельствуют о том, что относительная неоднородность распределения РЗЭ, Sr, U и Th по зернам ОС Mun Mad, Durango и Mud Tank составляет 11–29, 5–10 и 0.3–6% соответственно. По ряду других микроэлементов зерна ОС апатита еще более значимо неоднородны (табл. 2). Зерна апатита Mun Mad обладают значительной неоднородностью по химическому составу, поэтому вопрос об их использовании в качестве ОС при микроэлементном ЛА-МС-ИСП-определении достаточно неоднозначен. Зерна апатита Durango можно использовать в качестве ОС при микроэлементном определении Na, Mn, Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th и U; зерна апатита Mud Tank – Na, V, Mn, Fe, Sr, Y, Mo, Ag, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, Th и U.

**Одновременное определение из одного кратера микроэлементного и изотопного состава апатита.** Наличие внутренней текстуры у зерен апатита обуславливает актуальность выполнения методических работ по одновременному определению из одного кратера микроэлементного и U-Pb-изотопного состава апатита. Подобные работы известны и основаны на использовании эксимерного лазера с длиной волны излучения 193 нм (см., например, [34, 35]). Отметим, что анализ из одного кратера обеспечивает более корректную изотопно-геохимическую информацию: данные микроэлементного состава открывают возможность для интерпретации соответствующих U-Pb-возрастных данных.

**Таблица 2.** Значения изотопных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и возраста (млн. лет) в отдельных аналитических точках на зернах образцов сравнения апатита Mun Mad, Durango и Mud Tank по ЛА-МС-ИСП-данным.

Точка	Изотопные отношения				Возраст							$M_{\text{изот}}$	$M_{\text{элемент-изот}}$	$M_{\text{общ}}$
	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}^*$	$1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$1\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}^{**}$	$1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}^{**}$	$1\sigma$	$T_{\text{конс}}$	$1\sigma$				
<b>Mun Mad</b>														
1	0.580	0.038	0.076	0.002	465	24	472	11	472	11	$472.6 \pm 2.7,$ $N = 32$	$474.1 \pm 5.1,$ $N = 15$	$472.9 \pm 2.4$	
2	0.595	0.048	0.076	0.002	474	30	470	13	470	13				
3	0.602	0.042	0.076	0.002	478	26	473	11	474	11				
4	0.598	0.063	0.076	0.003	476	40	475	17	475	17				
5	0.602	0.076	0.076	0.003	479	48	473	19	473	18				
<b>Durango</b>														
1	0.191	0.040	0.006	0.001	25	6	29	4	29	4	$28.7 \pm 1.8,$ $N = 16$	$25.8 \pm 2.9,$ $N = 8$	$27.9 \pm 1.5$	
2	0.202	0.039	0.005	0.001	17	4	20	3	20	3				
3	0.188	0.049	0.006	0.001	21	8	25	5	25	5				
4	0.187	0.072	0.006	0.001	24	13	28	7	28	7				
5	0.196	0.061	0.006	0.001	22	10	25	7	25	6				
<b>Mud Tank</b>														
1	7.736	0.262	0.148	0.003	689	52	476	26	339	12	$387.2 \pm 12.3,$ $N = 7$	$372.6 \pm 6.6,$ $N = 6$	$379.8 \pm 4.7$	
2	7.664	0.260	0.148	0.003	677	52	478	27	347	13				
3	7.694	0.260	0.148	0.003	680	52	477	27	343	13				
4	8.122	0.592	0.147	0.004	185	13	259	10	243	9				
5	8.253	0.658	0.147	0.005	234	18	305	13	292	12				

\*Без корректировки на  $\text{Pb}_{\text{ком}}$ ; \*\*после корректировки на  $\text{Pb}_{\text{ком}}$ ;  $T_{\text{конс}}$  – возраст по конкордии;  $M_{\text{общ}}$  – по всем результатам, полученным по методикам  $M_{\text{изот}}$  и  $M_{\text{элемент-изот}}$

**Таблица 3.** Минимальное и максимальное значения содержания микроэлементов ( $c_{\text{мин}}$  и  $c_{\text{макс}}$ , ppm) и предел обнаружения (ПО) в образцах сравнения апатита согласно ЛА-МС-ИСП-данным

Элемент	Mun Mad ( $N = 5$ )			Durango ( $N = 10$ )			Mud Tank ( $N = 5$ )		
	$c_{\text{мин}}$	$c_{\text{макс}}$	ПО	$c_{\text{мин}}$	$c_{\text{макс}}$	ПО	$c_{\text{мин}}$	$c_{\text{макс}}$	ПО
Li	н/о	н/о	0.4	1.05	3.81	0.01	0.07	0.1	0.01
Be	0.9	0.9	0.01	0.19	4.56	0.01	0.21	0.4	0.01
B	20	20	3	4.37	8.92	0.01	1.2	4.7	0.01
Na	313	376	5.5	1779	2166	0.6	2150	2185	0.7
Mg	21	30	0.01	152	227	0.01	301.5	404	0.01
Al	н/о	н/о	4	н/о	н/о	1	н/о	н/о	2
Si	4391	6412	590	1353	2386	222	862	1153	279
Sc	н/о	н/о	0.9	0.52	0.52	0.4	0.97	1.54	0.6
Ti	2.9	3.8	0.01	1.1	4.0	0.01	0.49	1.24	0.01
V	32	37	0.4	24	34	0.01	4.2	5	0.01
Cr	80	80	27	5.12	7.41	4	5.9	8.2	5
Mn	185	208	2.1	90	97	0.8	239	255	0.9
Fe	53	65	28	318	460	24	906	1067	40
Co	н/о	н/о	0.4	0.101	0.137	0.01	0.19	0.19	0.01

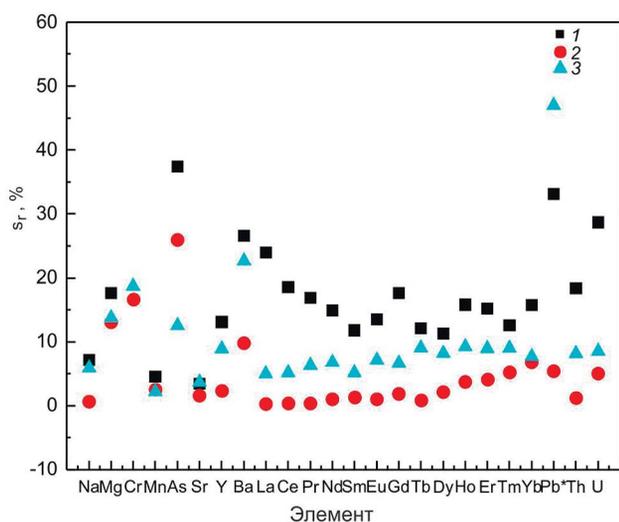
Элемент	Mun Mad ( $N = 5$ )			Durango ( $N = 10$ )			Mud Tank ( $N = 5$ )		
	$c_{\text{мин}}$	$c_{\text{макс}}$	ПО	$c_{\text{мин}}$	$c_{\text{макс}}$	ПО	$c_{\text{мин}}$	$c_{\text{макс}}$	ПО
Ni	1.1	1.1	0.01	0.28	1.4	0.01	0.22	0.57	0.01
Cu	н/о	н/о	3.9	0.51	0.51	0.01	1.3	1.3	0.01
Zn	2.0	2.0	0.01	3.17	3.17	3.6	н/о	н/о	12.4
Ga	29	40	0.01	15	35	0.01	17.52	19	0.01
Ge	4.0	4.2	2.7	1.1	6.6	0.9	2.5	2.7	0.01
As	12	26	6	641	951	0.01	3.8	8	0.01
Rb	н/о	н/о	0.6	0.04	0.1	0.01	0.04	0.09	0.01
Sr	1727	1882	0.5	438	486	0.01	3333	3458	0.01
Y	296	397	0.2	413	540	0.01	223	236	0.01
Zr	7.9	29	0.4	0.52	1.2	0.01	0.91	19	0.01
Nb	0.15	0.58	0.01	0.02	0.10	0.01	0.3	0.7	0.01
Mo	0.57	1.2	0.01	0.09	0.58	0.01	0.08	0.1	0.01
Ag	0.25	0.26	0.01	0.05	0.96	0.01	0.05	0.05	0.01
Cd	0.1	0.28	0.01	0.08	0.3	0.01	0.16	0.22	0.01
In	0.02	0.02	0.01	0.02	0.16	0.01	0.01	0.02	0.01
Sn	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5	0.4	н/о	н/о	0.5
Sb	0.3	0.3	0.01	0.06	0.57	0.01	н/о	н/о	0.01
Cs	0.01	0.04	0.01	0.04	0.13	0.01	0.006	0.006	0.01
Ba	0.5	0.8	0.01	0.83	1.91	0.01	46.55	59	0.01
La	1345	2241	0.01	3015	3471	0.01	1675	1685	0.01
Ce	2888	4223	0.01	3553	4041	0.01	3217	3254	0.01
Pr	348	494	0.01	301	357	0.01	389	393	0.01
Nd	1289	1766	0.01	953	1150	0.01	1439	1479	0.01
Sm	172	225	0.01	117	138	0.01	210.3	217	0.01
Eu	23	32	0.01	14	17	0.01	55.5	57	0.01
Gd	102	162	0.01	100	123	0.01	140	147	0.01
Tb	12	16	0.01	12	15	0.01	14.9	15	0.01
Dy	58	77	0.01	67	85	0.01	64.4	68	0.01
Ho	9.7	14	0.01	13	17	0.01	9.1	10	0.01
Er	25	34	0.01	35	45	0.01	18.2	20	0.01
Tm	2.8	3.7	0.01	4.29	5.6	0.01	1.8	2.1	0.01
Yb	15	21	0.01	25	31	0.01	8.6	10	0.01
Lu	2.2	3.7	0.01	3.4	4.5	0.01	1.0	1.1	0.01
Hf	0.05	0.14	0.01	0.01	0.02	0.01	н/о	н/о	0.01
Ta	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
W	0.07	0.11	0.01	0.03	0.03	0.01	0.03	0.10	0.01
Tl	0.25	0.25	0.01	0.02	0.17	0.01	0.04	0.04	0.01
<sup>208</sup> Pb	4.1	10	0.01	0.092	0.54	0.01	5.5	6	0.01
Bi	0.20	0.51	0.01	0.02	0.17	0.01	0.03	0.1	0.01
Th	583	862	0.01	172	226	0.01	65	67	0.01
U	18	33	0.01	7.6	9.9	0.01	10	11.37	0.01
Th/U	25	33		19	25		6	7	

Примечание:  $N$  – количество измерений; н/о – не обнаружено.

**Таблица 4.** Значение относительной неоднородности ( $s_r$ , %) зерен образцов сравнения апатита Mun Mad, Durango и Mud Tank по содержанию примесных микроэлементов (ЛА-МС-ИСП-данные)

$s_r$	ОС, примесный элемент*		
	Durango ( $N^{**} = 5$ ; $M^{***} = 49$ )	Mud Tank ( $N = 10$ ; $M = 46$ )	Mun Mad ( $N = 5$ ; $M = 40$ )
>60	Be, Ni, Ge, Mo, Rb, Ag, In, Sb, Cs, Ta, Tl, Bi	B, Zr	Cs
30–60	Li, Ti, Ga, Zr, Nb, Cd, Pb	Li, Be, Sc, Ti, Ni, Rb, Nb, In, Ta, W, Bi	As, Zr, Nb, Mo, Cd, Pb, Bi, Hf
10–30	B, Mg, Si, V, Cr, Fe, Co, As, Ba, Er, Tm, Hf	Mg, Si, Cr, As, Cd	Mg, Si, Ti, Fe, Ga, Y, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Th, U
<10	Na, Mn, Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, , Yb, Lu, Th, U	Na, V, Mn, Fe, Ga, Ge, Sr, Y, Mo, Ag, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, Th, U	Na, V, Mn, Ge, Sr, Ag

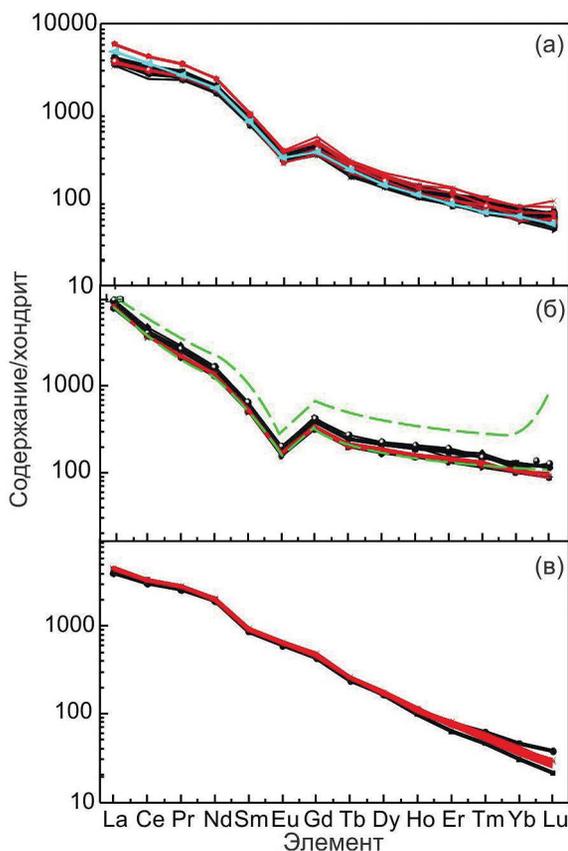
\*В пробе Durango не обнаружены (обнаружены однократно) элементы Al, Sc, Cu, Zn, Sn, W; в Mud Tank – Al, Co, Cu, Zn, Sn, Sb, Cs, Hf, Tl; в Mun Mad – Li, Be, B, Al, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, In, Sn, Sb, Tl; \*\*количество измерений; \*\*\*общее число определенных элементов в пробе.



**Рис. 5.** Неоднородность распределения относительного стандартного отклонения (%) содержания микроэлементов в образцах сравнения апатита Mun Mad (1), Mud Tank (2) и Durango (3).

Для зерен апатита малого размера со сложной внутренней текстурой последовательный анализ из двух кратеров затруднен, а в ряде случаев просто невозможен из-за малых размеров зон, зачастую близких к размеру пятна лазера. Представляется, что актуальность разработки методик определения микроэлементного и U-Pb-изотопного состава апатита из одного кратера для получения достоверных значений возраста и состава минерала сохраняется и сегодня.

При оптимальных операционных параметрах масс-спектрометра и ЛА-приставки, указанных выше, нами измерены сигналы изотопов  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,

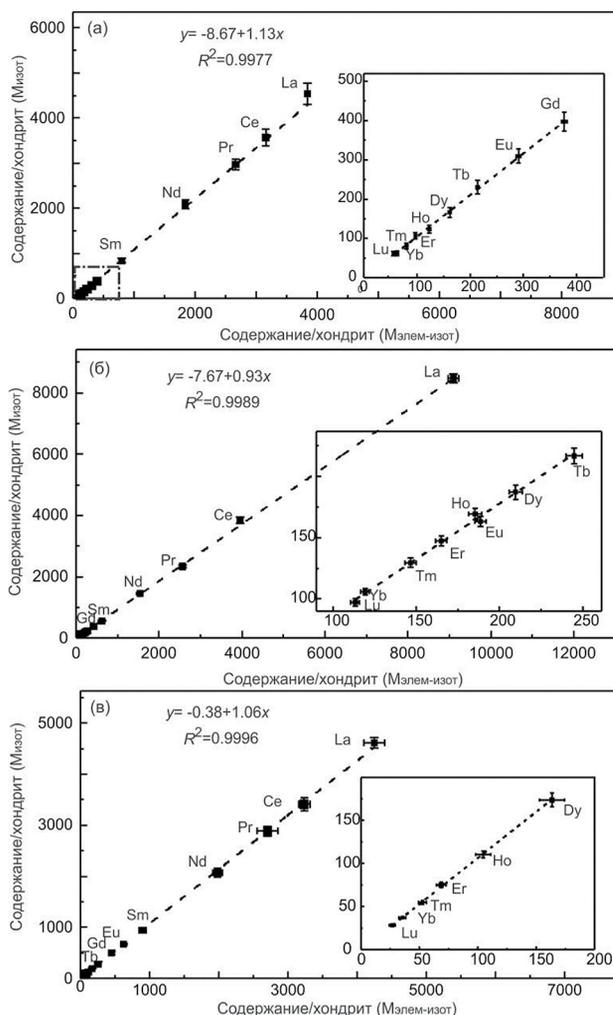


**Рис. 6.** Распределение РЗЭ, нормированное на хондритовый резервуар C1 [36], в образцах сравнения апатита Mun Mad (а), Durango (б), Mud Tank (в). Красные линии – по данным методики микроэлементного анализа  $M_{\text{элемент}}$ ; черные – по совмещенной методике  $M_{\text{элемент-изотоп}}$ ; зеленые – граничные значения содержание/хондрит для образца сравнения апатита Durango согласно базы данных GeoREM; синие – значения содержание/хондрит для образца сравнения апатита Mun Mad согласно данным [27].

<sup>147</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>167</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>173</sup>Yb, <sup>175</sup>Lu, <sup>180</sup>Hf (длительность измерения  $\tau = 10$  мс); <sup>202</sup>Hg, <sup>204</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb ( $\tau = 30$  мс); <sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U ( $\tau = 20$  мс) при количестве циклов сканирования, равном 2, и количестве реплик 350. В этих условиях время измерения одной реплики составляет 721 мс, а общее время измерения – 252 с; время работы лазера – 50 с. Для определения содержания микроэлементов в протокол анализа включили стандартные стекла NIST SRM 610 и 612. Содержание рассчитывали по внутреннему стандарту – содержанию CaO в ОС апатита и SiO<sub>2</sub> в стеклах; расчет возраста – по процедуре, представленной выше. Методика ЛА-МС-ИСП-анализа одновременного определения микроэлементного и изотопного состава апатита в одном кратере условно обозначена как “совмещенная” или M<sub>элемент-изотоп</sub>.

В табл. 2 представлены значения возраста апатита по конкордии, полученные при измерении U-Pb-изотопного состава по методикам M<sub>изотоп</sub> и M<sub>элемент-изотоп</sub>. Видно, что значения возраста удовлетворительно согласуются между собой. Отмечено также, что результаты определения содержания РЗЭ по методике M<sub>элемент-изотоп</sub> близки к содержаниям, полученным по M<sub>элемент</sub>: коэффициенты детерминации R<sup>2</sup> составляют 0.9974, 0.9998, 0.9996 для Mun Mad, Durango и Mud Tank соответственно (рис. 6, 7). Таким образом, показана возможность одновременного определения содержания РЗЭ, Rb, Sr и Hf и U-Pb-датирования зерен апатита при размере пятна лазера более 50 мкм.

**Апробация методик.** Описанные методики использовали для определения микроэлементного состава и изотопных отношений <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U, <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U, <sup>208</sup>Pb/<sup>232</sup>Th в зернах апатита KUCH из мраморов Кучинского карьера (Кочкарский антиклинорий, Южный Урал) и NAL из мраморов Нижнеалабашского лога



**Рис. 7.** Содержания РЗЭ, нормированные на хондритовый резервуар C1, в образцах сравнения апатита Mun Mad (а), Durango (б), Mud Tank (в), полученные по методике микроэлементного анализа M<sub>элемент</sub> и по совмещенной методике M<sub>элемент-изотоп</sub>. Погрешность – 1σ; вставки – области низких содержаний РЗЭ.

**Таблица 5.** Значения изотопных отношений <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U, <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U и возраста (млн. лет) в отдельных аналитических точках на зернах апатита KUCH из мраморов Кучинского карьера (Кочкарский антиклинорий, Южный Урал) и NAL из мраморов Нижнеалабашского лога (Мурзинский массив, Средний Урал)

Точка	Изотопные отношения				Возраст					
	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U*	1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U*	1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U**	1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U**	1σ	T <sub>конс</sub>	1σ
NAL										
1	1.58	0.06	0.0554	0.0011	106	5	191	5	155	4
2	3.25	0.13	0.0770	0.0016	115	6	183	5	150	5
3	2.36	0.10	0.0661	0.0014	114	6	190	5	154	5
4	1.46	0.06	0.0536	0.0010	105	5	191	4	157	4
5	1.40	0.06	0.0547	0.0010	104	5	198	4	157	4
6	1.46	0.06	0.0543	0.0010	104	5	193	4	156	4
7	0.47	0.02	0.0434	0.0007	105	5	227	4	192	4

Точка	Изотопные отношения				Возраст					
	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}^*$	$1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}^*$	$1\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}^{**}$	$1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}^{**}$	$1\sigma$	$T_{\text{conc}}$	$1\sigma$
8	0.44	0.02	0.0425	0.0007	107	5	226	4	197	4
9	0.44	0.02	0.0427	0.0007	107	5	228	4	198	4
10	1.93	0.07	0.0570	0.0009	83	4	156	3	120	3
11	2.23	0.08	0.0623	0.0010	85	4	159	4	122	3
12	2.20	0.08	0.0614	0.0010	84	4	156	4	118	3
KUCH										
1	0.37	0.06	0.0397	0.0018	317	44	251	11	250	11
2	0.31	0.07	0.0440	0.0016	276	56	278	10	278	10
3	0.37	0.10	0.0479	0.0019	317	73	302	12	302	12
4	0.37	0.06	0.0447	0.0013	323	43	282	8	282	8
5	0.43	0.04	0.0443	0.0015	366	29	280	9	278	9
6	0.45	0.05	0.0482	0.0014	376	33	304	8	303	8
7	0.37	0.03	0.0450	0.0019	316	24	284	11	284	12
8	0.35	0.04	0.0480	0.0015	306	29	302	9	302	9
9	0.32	0.04	0.0441	0.0022	280	34	278	14	278	14
10	0.32	0.06	0.0433	0.0014	285	45	274	9	274	9
11	0.30	0.06	0.0435	0.0015	270	48	274	9	274	9
12	0.30	0.05	0.0430	0.0015	268	38	272	9	272	9

\*Без корректировки на  $\text{Pb}_{\text{com}}$ ; \*\*после корректировки на  $\text{Pb}_{\text{com}}$ ;  $T_{\text{conc}}$  – возраст по конкордии.

(Мурзинский массив, Средний Урал). Установили, что в образцах NAL и KUCH вариации содержания U, Th и Pb составляют 31–264, 11.5–147 и 3.0–20.3 ppm и 9.2–17.5, 3.6–7.0 и 0.2–11.6 ppm соответственно. Полученные экспериментальные изотопные данные использовали при геохронологических построениях: в табл. 5 представлены типичные значения изотопных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и возраста в отдельных аналитических точках на зернах апатита KUCH и NAL. Возрастные данные удовлетворительно согласуются с геологическими представлениями об исследованных объектах.

\*\*\*

Описаны реализация методик ЛА-МС-ИСП-определения микроэлементного состава и изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb в апатите на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300S с приставкой NWR 213, процедура обработки экспериментальных данных, а также результаты U-Pb-датирования ОС и ряда проб апатита из уральских объектов. Методики анализа включали (1) определение содержания PЗЭ, Rb, Sr, Hf, U, Pb, Th; (2) измерение изотопных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ , в том числе

из одного кратера; (3) введение поправок на холстой опыт, фракционирование элементов и содержание  $\text{Pb}_{\text{com}}$  и расчет U-Pb-возраста апатита.

Определены оптимальные операционные параметры масс-спектрометра (расходы плазмообразующего, вспомогательного и пробподающего потоков аргона, мощность высокочастотного генератора, время пребывания на массе) и ЛА-приставки (поток транспортирующего газа гелия, плотность энергии лазерного излучения, частота повторения импульсов, размер пятна лазера), обеспечивающие минимальное элементное фракционирование и минимальные погрешности, в том числе при определении микроэлементного состава и изотопных отношений из одного кратера размером 50 мкм и более.

При определении содержания микропримесей использованы стандартные синтетические стекла NIST SRM-612, -610; при измерении изотопных отношений – ОС апатита Durango, Mun Mad и Mud Tank, проанализированные в разных лабораториях с использованием различных методик и оборудования.

По данным сканирующей электронной микроскопии проанализирована форма кратеров лазерной абляции в зернах ОС апатита;

показана значимая неоднородность зерен по содержанию матричных и примесных элементов.

Получены метрологические характеристики методик за период измерения 2021–2023 гг.: повторяемость измерения изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  составляет 0.54 и 0.72, 7.5 и 14.3, 1.5 и 4.4% для Mun Mad, Durango, Mud Tank соответственно; неопределенность единичного определения изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ( $1\sigma$ ) составляет 2.2–10 и 1.6–4.0, 10–41 и 4.2–17, 2.4–5.3 и 2.7–4.1% для Mun Mad, Durango, Mud Tank соответственно. Вариации содержания РЗЭ в образцах сравнения (*s.*) составляют 11–24, 5–13, 0.3–7% для Mun Mad, Durango, Mud Tank соответственно.

Датировки ОС апатита в пределах неопределенности соответствуют таковым, полученным в разных лабораториях: значения возраста апатита Mun Mad, Durango, Mud Tank составляют  $472.9 \pm 2.4$  ( $N=47$ ),  $27.9 \pm 1.5$  ( $N=24$ ),  $379.8 \pm 4.7$  млн. лет ( $N=13$ ) соответственно.

Методики опробованы на пробах апатита из уральских объектов, в том числе с определением микроэлементного состава и изотопных отношений из одного кратера.

Авторы признательны Чебыкину Н.С., Булатову В.А. и Давлетшиной А.А. за выполнение исследований на сканирующем электронном микроскопе и микрозонде, Кисину А.Ю. за любезное предоставление проб апатита. Авторы выражают благодарность рецензенту за конструктивные замечания, которые способствовали улучшению рукописи.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в Центре коллективного пользования Уральского отделения Российской академии наук “Геоаналитик”; исследование внутрилабораторных образцов сравнения – в рамках темы №123011800012-9 государственного задания Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pan Y.M., Fleet M.E.* Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors / *Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* 2002. V. 48. P. 13.
2. *Poitrasson F., Hanchar J.M., Schaltegger U.* The current state and future of accessory mineral research // *Chem. Geol.* 2002. V. 191. P. 3.
3. *Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S., Fisher N.I.* Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type // *J. Geochem. Explor.* 2002. V. 76. P. 45.
4. *Chu M.F., Wang K.L., Griffin W.L., Chung S.L., O'Reilly S.Y., Pearson N.J., Lizuka Y.* Apatite composition: Tracing petrogenetic processes in Transhimalayan granitoids // *J. Petrol.*, 2009. V. 50. P. 1829.
5. *Spear F.S., Pyle J.M.* Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks / *Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* 2002. V. 48. P. 293.
6. *Kohn M.J., Penniston-Dorland S.* Diffusion: Obstacles and opportunities in petrochronology // *Rev. Mineral. Geochem.* 2018. V. 83. № 1. P. 103.
7. *Engi M., Lanari P., Kohn M.J.* Significant ages. An introduction to petrochronology // *Rev. Mineral. Geochem.* 2017. V. 83. № 1. P. 1.
8. *Kylander-Clark A.R. C.* Petrochronology by laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Rev. Mineral. Geochem.* 2017. V. 83. № 1. P. 183.
9. *Liu Y.-Sh., Hu Z.Ch., Li M., Gao Sh.* Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples // *Chin. Sci. Bull.* 2013. V. 58. № 32. P. 3863.
10. *Black L.P., Kamo S.L., Allen Ch. L., Davis D.W., Aleinikoff J.N., Valley J.W., Mundif 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 // *Chem. Geol.* 2004. V. 205. № 1-2. P. 115.
11. *Jackson S.* Calibration strategies for elemental by LA-ICP-MS / Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences. 2008. V. 40. P. 169.
12. *Hager J.W.* Elemental analysis of solids using laser-sampling inductively coupled plasma-mass spectrometry / *Optical Spectroscopic Instrumentation and Techniques for the 1990s: Applications in Astronomy, Chemistry, and Physics.* 1990. № 1318. P. 166.
13. *Jackson S.E.* The application of laser-ablation microprobe inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals // *Can. Mineral.* 1992. V. 30. № 4. P. 1049.
14. *Oosthuyzen E.J., Burger A.J.* The suitability of apatite as an age indicator by the uranium-lead isotope method // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1973. V. 18. P. 29.
15. *Chew D.M., Sylvester P.J., Tubrett M.N.* U–Pb and Th–Pb dating of apatite by LA-ICPMS // *Chem. Geol.* 2011. V. 280. P. 200.

16. Pochon A., Poujol M., Gloaguen E., Branquet Y., Cagnard F., Gumiaux Ch., Gapais D. U-Pb LA-ICP-MS dating of apatite in mafic rocks: Evidence for a major magmatic event at the Devonian-Carboniferous boundary in the Armorican Massif (France) // *Am. Mineral.* 2016. V. 101. P. 2430.
17. Thomson S.N., Gehrels G.E., Ruiz J., Buchwaldt R. Routine low-damage apatite U-Pb dating using laser ablation-multicollector-ICPMS // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2012. V. 13. Q0AA21.
18. Ризванова Н.Г., Скублов С.Г., Черемазова Е.В. Возраст гидротермальных процессов в центрально-иберийской зоне (Испания) по данным U-Pb датирования касситерита и апатита // *Записки Горного института. Геология.* 2017. Т. 225. С. 275. (Rizvanova N.G., Skublov S.G., Cheremazova E.V. Age of hydrothermal processes in the central iberian zone (Spain) according to U-Pb dating of cassiterite and apatite // *J. Mining Inst.* 2017. V. 225. P. 275.)
19. Kosler J., Fonneland H., Sylvester P., Tubrett M., Pedersen R.B. U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies – A comparison of LA-ICPMS and SIMS techniques // *Chem. Geol.* 2002. V. 182. №. 2-4. P. 605.
20. Stacey J.S., Kramers J.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1975. V. 26. №. 2. P. 207.
21. Tera F., Wasserburg G.J. U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial lead in lunar rocks // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1972. V. 14. P. 281.
22. Jochum K.P., Stoll B. Reference materials for elemental and isotopic analysis / *Mineralogical Association of Canada*, 2008. V. 40. P. 147.
23. Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R., Chenery S.P. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials // *Geostand. Newsl.* 1997. V. 21. P. 115.
24. McDowell F.W., McIntosh W.C., Farley K.A. A precise  $^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$  reference age for the Durango apatite (U–Th)/He and fission-track dating standard // *Chem. Geol.* 2005. V. 214. P. 249.
25. Cochrane R., Spikings R.A., Chew D., Wotzlaw J.-F., Chiaradia M., Tyrrell S., Schaltegger U., Van der Lelij R. High temperature (>350 °C) thermochronology and mechanisms of Pb loss in apatite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 127. P. 39.
26. Chew D.M., Petrus J.A., Kamber B.S. U–Pb LA-MC-ICP-MS dating using accessory mineral standards with variable common Pb // *Chem. Geol.* 2014. V. 363. P. 185.
27. Yang Y.-H., Wu F.-Y., Yang J.-H., Chew D.M., Xie L.-W., Chu Zh.-Y., Zhang Y.-B., Huang Ch. Sr and Nd isotopic compositions of apatite reference materials used in U-Th-Pb geochronology // *Chem. Geol.* 2014. V. 385. P. 35.
28. Sun Y., Wiedenbeck M., Joachimski M.M., Beier C., Kemner F., Weinzierl C. Chemical and oxygen isotope composition of gem-quality apatites: Implications for oxygen isotope reference materials for secondary ion mass spectrometry (SIMS) // *Chem. Geol.* 2016. V. 440. P. 164.
29. Ryan C.G., Griffin W.L. GLITTER User's manual. p.72.
30. Norman M.D., Pearson N.J., Sharma A.L., Griffin W.L. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses // *Geostand. Newsl.* 1996. V. 20. P. 247.
31. Kooijman E., Berndt J., Mezger K. U-Pb dating of zircon by laser ablation ICP-MS: recent improvements and new insights // *Eur. J. Mineral.* 2012. V. 24. P. 5.
32. <https://www.originlab.com/origin#Introduction> (дата обращения 20.02.2024).
33. Vermeesch P. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology // *Geosci. Front.* 2018. V. 9. P. 1479.
34. Gawęda A., Szopa K., Chew D. LA-ICP-MS U-Pb dating and ree patterns of apatite from the Tatra mountains, Poland as a monitor of the regional tectonomagmatic activity // *Geochronometria.* 2014. V. 41. № 4. P. 306.
35. Apen F.E., Wall C.J., Cottle J.M., Schmitz M.D., Kylander-Clark A.R. C., Seward G.G. E. Apatites for destruction: Reference apatites from Morocco and Brazil for U-Pb petrochronology and Nd and Sr isotope geochemistry // *Chem. Geol.* 2022. V. 590. № 120689. P. 1.
36. Taylor S.R., McLennan S.M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution.* Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.

# DETERMINATION OF TRACE ELEMENT COMPOSITION AND U-Pb DATING OF APATITE BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY AND LASER ABLATION ON NexION 300S WITH NWR 213 ACCESSORY

M. V. Chervyakovskaya<sup>a,\*</sup>, V. S. Chervyakovskiy<sup>a</sup>, A. A. Pupyshev<sup>b</sup>, S. L. Votyakov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Geology and Geochemistry Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia, 620110*

<sup>b</sup>*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia, 620002*

\*E-mail: zaitseva.mv1991@gmail.com

**Abstract.** The trace element composition and isotope ratios of Pb/U, Pb/Th and Pb/Pb in apatite were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation (LA) on a NexION 300S device with a NWR 213 laser ablation accessory, and the procedure for processing experimental data was described. The optimal performance parameters of the mass spectrometer and the laser attachment were determined, including in determining the trace element composition and U/Pb dating from a single crater with a size of 50  $\mu\text{m}$  or more. Standard synthetic glasses NIST SRM-612, -610 were used to determine the trace element composition of apatite; reference samples (RS) were used to measure isotope ratios – Durango, Mun Mad and Mud Tank apatites analyzed in laboratories in different countries. According to scanning electron microscopy data, the shape of laser ablation craters in apatite RS grains was analyzed; significant grain heterogeneity in the content of matrix and impurity elements was shown. The metrological characteristics of the methods for the measurement period 2021–2023 are presented. The repeatability of measuring the isotope ratios of  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  is 0.54 and 0.72, 7.5 and 14.3, 1.5 and 4.4% for Mun Mad, Durango, Mud Tank, respectively. The variations in REE content in the reference samples ( $s_r$ ) are 11–24, 5–13, 0.3–7% for Mun Mad, Durango, Mud Tank, respectively. The dating of apatite OS within the limits of uncertainty corresponds to those obtained in world laboratories. The methods were tested in the analysis of a number of apatite samples from Ural sites.

**Keywords:** U/Pb dating, apatite, inductively coupled plasma mass spectrometry, laser ablation, optimization of operational parameters, determination of the chemical composition of apatites