

U–Pb-ДАТИРОВАНИЕ ЦИРКОНОВ НА МНОГОКОЛЛЕКТОРНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ NEPTUNE PLUS И ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ПРОБ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

© 2014 г. М. В. Зайцева, Ю. В. Щапова, А. А. Пупышев*, С. Л. Вотяков

Отработка методики определения изотопных отношений и процедуры обработки экспериментальных данных для определенной конфигурации оборудования – необходимый стартовый этап работы лаборатории при освоении U–Pb-датирования цирконов с использованием многоколлекторного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией проб (*LA-MS-ICP-MS*). Несмотря на широкое использование этого метода, в каждой лаборатории необходима проработка ряда вопросов:

- выбор схемы измерения и операционных параметров масс-спектрометра (*MS*) и приставки для лазерной абляции (*LA*);
- оценка уровня сигнала контрольного (холостого) опыта;
- контроль правильности и прецизионности определения изотопных отношений в синтетических твердых стандартах;
- анализ формы сигналов в цирконах, зависимости изотопных отношений от времени абляции, определяемых элементарным фракционированием U и Pb (более эффективное лазерное испарение Pb по сравнению с U), выбор корректировки этих эффектов;
- выбор корректировки масс-дискриминации (разной эффективности переноса заряженных ионов в *MS*, более высокой для U по сравнению с Pb);
- учет дрейфа прибора, возникающего за счет изменений его операционных параметров в процессе работы;
- оценка содержания нерадиогенного свинца;
- анализ приемов статистической обработки измеренных изотопных отношений с учетом необходимых корректировок;
- выбор алгоритма расчета геологического возраста и его неопределенности;
- анализ результатов и выявление основных источников неопределенностей и путей совершенствования методики.

Цель работы – отработка *LA-MS-ICP-MS*-методики определения изотопных отношений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ в цирконах на спек-

трометре Neptune Plus с *LA*-приставкой NWR 213, оптимизация процедуры обработки экспериментальных данных, тестовое определение возраста цирконов с оценкой метрологических характеристик методики на основе использования международных стандартов.

ОБОРУДОВАНИЕ

Многоколлекторный масс-спектрометр двойной фокусировки с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus (Thermo Scientific), приставка NWR 213 (ESI) для лазерной абляции проб (лазер Nd:YAG: длина волны излучения 213 нм, длительность импульса 4–7 нс, частота следования импульсов 1–20 Гц, диаметр кратера 4–110 мкм; стандартная *LA*-ячейка объемом 100 см³, эффективный объем 10 см³ [31]), синхронизированная со спектрометром. Использовались газы He (марка A, ТУ 0271-135-31323949-2005) и Ar (марка 5.6, ТУ 2114-005-53373468-2006); специальный фильтр для дополнительной очистки газов, в частности, от паров Hg не применяли.

Образцы: стандартное синтетическое стекло NIST SRM 612 (Standard reference material of the National institute of standards and technology, USA) [20]; природные цирконы Mud Tank (из карбонатов, Австралия [6]), GJ-1 ([2], образец предоставлен Национальным Центром геохимической эволюции и металлогении континентов GEMOS Университета Маккуори, г. Сидней, Австралия) и 91500 (музейный образец из Kuehl Lake, Renfrew County, Онтарио, Канада [42, 43]). В стандарте NIST SRM 612 сертифицированное содержание Pb, U и Th составляет 38.57, 37.38 и 37.79 г/т соответственно; опорные значения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ – 17.095, 15.511, 0.9073, 37.005 и 2.1647 соответственно [1]. Данные по составу природных цирконов представлены в табл. 1. Поверхность образцов, смонтированных в шашки из эпоксидной смолы, шлифовалась, полировалась и обра-

* УрФУ, ФТИ, г. Екатеринбург.

Таблица 1. Содержание U, Pb, Th и значения изотопных отношений в цирконах

Циркон	U, г/т	Pb, г/т	Th, г/т	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (2 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (2 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2 σ)	Метод определения
Mud Tank	6.1–36.5	0.73–4.39	–	–	–	–	LA- ICP-MS [2]
	–	–	–	–	–	0.06366 ± 0.003247 (2RSD)	LA- ICP-MS [28]
91500	55–82	13–17	28.61 ± 0.07	0.17917 ± 0.00016	1.8502 ± 0.0016	0.07488 ± 0.00002	ID TIMS [4]
GJ-1	212–422	19–37	9–12	0.09762 ± 0.00011	0.8093 ± 0.0009	0.06014 ± 0.00001	LA- ICP-MS [40]

батывалась 0.5 н HNO₃ (3 мас. %) для удаления загрязнений.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Схема измерения и операционные параметры

Масс-спектрометр. При U–Pb-датировании необходимо определение изотопов ^{202}Hg , ($^{204}\text{Pb}+^{204}\text{Hg}$), ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{232}Th , ^{235}U и ^{238}U . Используемая нами регистрирующая система масс-спектрометра Neptune Plus содержит восемь индивидуально перемещаемых коллекторов Фарадея и фиксированный центральный коллектор Фарадея с возможностью подключения ВЭУ (вторичного электронного умножителя); такая конфигурация обеспечивает одновременное детектирование ионов в диапазоне масс, различающихся не более чем на 15%, т.е. необходимый для анализа интервал разницы масс от 202 до 238 а.е.м. не достигается. Вследствие этого реализация методики на данном приборе требует применения специальных приемов [7, 8, 12, 13, 16, 21, 26, 46]. Например, в [7, 12] описано одновременное измерение всех необходимых изотопов на MS Neptune с помощью дополнительной системы ионных счетчиков (MIS): в [12] ВЭУ измерялись сигналы от изотопов ^{202}Hg , ($^{204}\text{Hg}+^{204}\text{Pb}$), ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , а сигналы от ^{232}Th , ^{238}U – детекторами Фарадея; в то время как в [7, 8] сигналы от ^{202}Hg , ($^{204}\text{Hg}+^{204}\text{Pb}$), ^{206}Pb , ^{207}Pb регистрировались ВЭУ, а ^{238}U – детектором Фарадея, при этом сигнал ^{235}U не регистрировался. В [13, 26] для одновременного измерения всех необходимых изотопов на Neptune, не оснащенном системой MIS, использован подход [45], в рамках которого каждый индивидуальный повторяющийся период измерения (цикл) состоял из двух последовательных серий измерения (линий), разделенных временем перестройки магнита масс-спектрометра. В частности, для одновременного измерения изотопов Hf и Pb анализ включал в себя переключение между двумя линиями интегрирования данных продолжительностью 2 с для изотопов Hf и 1 с для Pb с промежутком между ними 1–1.5 с в течение всего периода абляции продолжительностью 88–105 с [9]. При таких квазиодновременных измерениях можно считать близкими условия фракционирования изотопов в процессе абляции в соседних линиях; данная схема измерения помимо рас-

ширения диапазона измеряемых масс позволяет использовать ВЭУ для двух (а в случае трех линий – для трех) разных изотопов. Указанный подход был использован ранее и на других масс-спектрометрах [20, 35, 38].

Для измерения сигналов от изотопов ^{202}Hg , ^{203}Tl , ^{204}Pb , ^{205}Tl , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{235}U , ^{238}U и ^{232}Th в настоящей работе была применена квазиодновременная схема последовательного измерения трех линий в каждом цикле. Временные параметры измерения задавали, исходя из минимизации времени единичного измерения, – около 85 с (время интегрирования сигналов – 0.066 с, время переключения магнита между линиями – 0.5 с; количество интегрирований – 1 для каждой линии, число блоков – 1, число циклов – 41–70). Оптимизированные значения операционных параметров MS представлены в табл. 2. Измерения проводились в режиме “взятия в вилку” – чередования контрольного (холостого, *blank*) опыта, стандартов и образцов в течение измерительной сессии – в следующей последовательности: *blank*₁, *NIST*₁, *blank*₂, *91500*₁, *MudTank*₁, *GJ-1*₁, *blank*₃, *NIST*₂, *blank*₄, *91500*₁, *MudTank*₁, *GJ-1*₁ и т.д. *blank*_n, *NIST*_n.

LA-приставка. В большинстве работ последних лет [9, 23, 27, 29, 33, 40] стабильные результаты LA-MC-ICP-MS-датирования получены для лазерных кратеров диаметром 30–40 мкм; в ряде случаев специальные приемы позволили уменьшить диаметр до 20 мкм [11, 15, 34]. Нами на примере циркона Mud Tank изучено влияние диаметра кратера абляции (20–100 мкм), частоты повторения импульсов (5–20 Гц), энергии лазерного излучения (10–55 Дж/см²) на уровень аналитического сигнала и величину эффекта элементного фракционирования. Оптимизация перечисленных параметров (см. табл. 2) обеспечивает максимальную точность и минимальную неопределенность значений изотопных отношений¹. Частоту повторения импульсов и энергию лазерного излучения

¹ Известно, что в стандартной ячейке объемом 100 см³, даже при учете ее невысокого (порядка 10 см³ [31]) эффективного объема, образование аэрозоля и его последующая транспортировка недостаточно стабильны; повышение воспроизводимости и снижение неопределенности результатов достигаются, согласно [11, 14, 20, 27, 32, 34, 39, 44], за счет уменьшения объема ячейки, что и определяет направление наших дальнейших исследований.

Таблица 2. Оптимизированные значения операционных параметров масс-спектрометра Neptune Plus и приставки для лазерной абляции NWR 213

Параметр	Значение						
Масс-спектрометр Neptune Plus*							
Мощность радиочастотного генератора	1041 Вт						
Конфигурация коллекторов для измерения изотопов	Коллектор	Линия 1	Схема I		Линия 1	Схема II	
	L3	²⁰² Hg	Линия 2	Линия 3	²⁰² Hg	Линия 2	Линия 3
	L2	²⁰³ Tl			²⁰³ Tl		
	L1	²⁰⁴ Pb			²⁰⁴ Pb		
	C	²⁰⁵ Tl	²³⁸ U	²³⁵ U	²⁰⁵ Tl	²³⁸ U	²³² Th
	H1	²⁰⁶ Pb			²⁰⁶ Pb		
	H2	²⁰⁷ Pb			²⁰⁷ Pb		
	H3	²⁰⁸ Pb			²⁰⁸ Pb		
Время интегрирования сигналов	0.066 с						
Время переключения магнита между линиями	0.5 с						
Количество интегрирований	1						
Количество блоков	1						
Количество циклов	70						
Общее время измерения MS	119 с						
Расход транспортирующего потока He	400 см ³ /мин						
Длина соединительной трубки LA и MS	1.5 м						
Расход плазмообразующего потока Ar	15.00 дм ³ /мин						
Расход вспомогательного потока Ar	0.968 дм ³ /мин						
Расход пробоподающего потока Ar	1.0 дм ³ /мин						
Приставка для лазерной абляции NWR 213***							
Энергия лазерного излучения	20–22 Дж/см ²						
Частота повторения импульсов	20 Гц						
Диаметр кратера	50 мкм						
Время работы лазера	100 с						
Предабляция	5 с						
Образец и траектория движения лазерного луча	NIST: растр, скорость движения луча 70 мкм/с Mud Tank, GJ-1, 91500: абляция в точке						

* Оптимизированные значения параметров масс-спектрометра, соответствующие максимуму сигнала изотопов Pb, U и Th, полученные на стекле NIST SRM 612 и на стандартном растворе Neptune Test Solution (200 мг/г U, 200 мг/г Pb); ** коллекторы L4 и H4 не использовались; *** оптимизированные значения параметров приставки, полученные для циркона Mud Tank.

выбирали, исходя из необходимости, с одной стороны, испарения достаточного количества пробы и образования качественного аэрозоля (что требует повышения частоты следования импульсов и энергии) и, с другой стороны, недопустимости образования слишком глубоких кратеров, снижающих пространственное разрешение и увеличивающих элементное фракционирование (что требует уменьшения частоты следования импульсов и энергии). Выбор оптимального диаметра кратера также связан со стремлением к повышению пространственного разрешения и вместе с тем с необходимостью сохранения высокой чувствительности метода и предотвращения сильного элементного фракционирования в процессе абляции; последнее увеличивается с уменьшением параметра диаметр/глубина кратера.

Для удаления загрязнений и унификации условий измерения нами использовался режим пре-

дабляции – предварительного воздействия на поверхность образцов циркона лазерным пучком диаметром 50 мкм в течение 5 с, во время которого поток транспортирующего газа с веществом удаляется в вытяжное отверстие; абляция по приведенному выше режиму начинается через 40 с после завершения предабляции. Применение режима предабляции приводит к уменьшению неопределенности значений изотопных отношений, наиболее существенному для циркона GJ-1 по сравнению с MT и 91500.

Уровень сигнала холостого опыта, прецизионность и правильность определения изотопных отношений в стандарте NIST SRM 612. На рис. 1 представлены типичные сигналы от изотопов Hg, Pb, U и Th для холостого опыта и стандарта NIST SRM 612, полученные в рамках описанной выше схемы измерения. Для холостого опыта фиксируется достаточно высокий уровень сигнала от Hg, види-

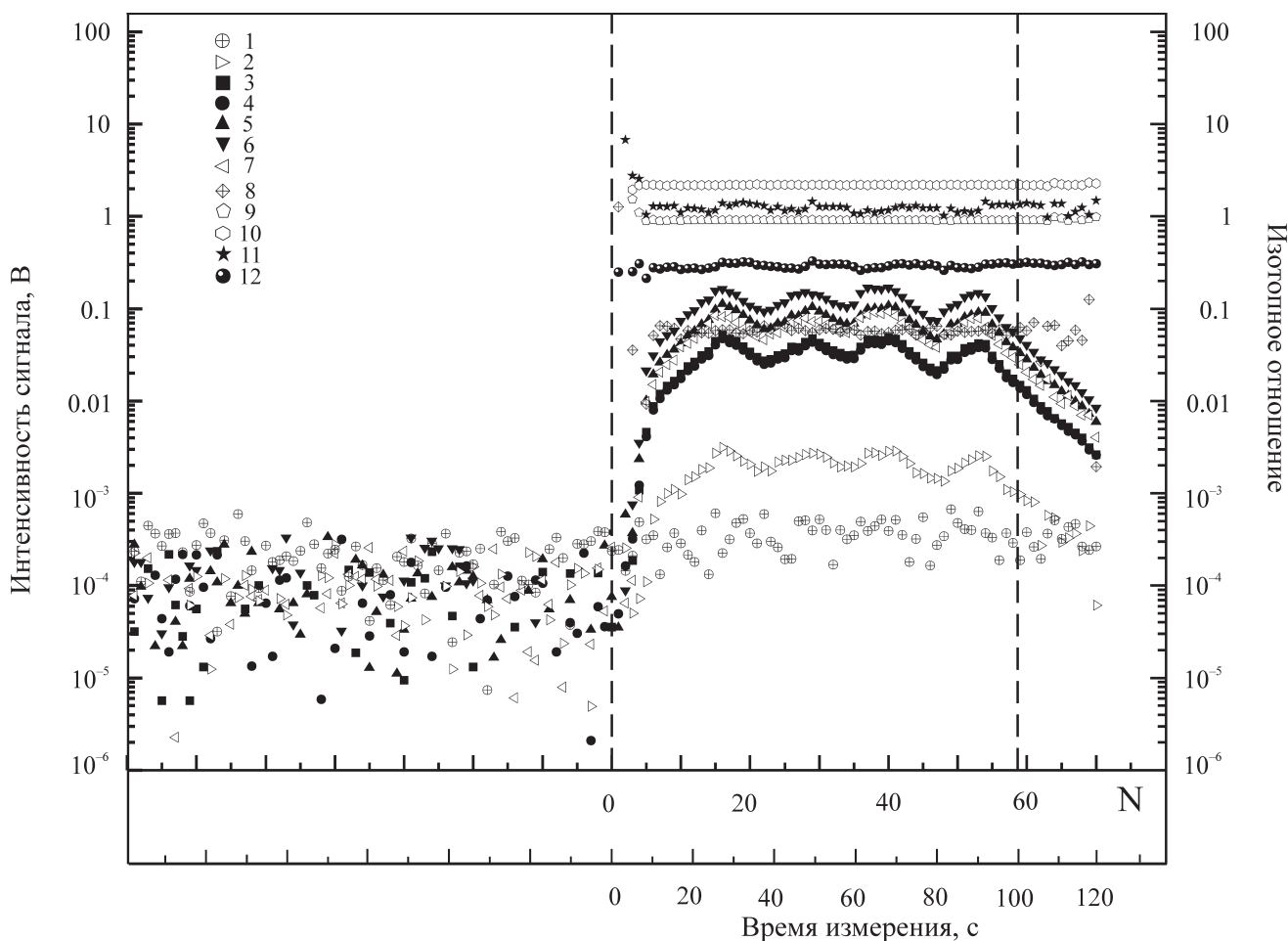


Рис. 1. Типичные сигналы от изотопов ^{202}Hg (1), $(^{204}\text{Pb}+^{204}\text{Hg})$ (2), ^{206}Pb (3), ^{207}Pb (4), ^{208}Pb (5), ^{232}Th (6), ^{238}U (7) и рассчитанные на их основе значения отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (8), $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (9), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (10), $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (11), $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (12) в контрольном (холостом) опыте и в стандарте NIST SRM 612 в зависимости от цикла измерения (времени абляции).

Пунктир здесь и на рис. 3 в области нулевого (60-го) цикла – момент включения (выключения) лазера.

мо привносимой из инертных газов². Это усложняет определение малых содержаний ^{204}Pb и коррекцию результатов на нерадиоγενный Pb.

За время абляции стандарта NIST SRM 612 сигналы от изотопов несколько изменяются вследствие нестабильности транспортировки вещества в динамическом режиме из ячейки. Однако это незначимо влияет на величины изотопных отношений: последние практически не изменяются в течение времени измерения (см. рис. 1).

Изотопные отношения свинца в стандарте NIST SRM 612 вычислялись после вычитания фона и корректировки на масс-дискриминацию по

внутреннему стандарту – отношению $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$, равному 2.3871 ± 0.0013 [37]. Средневзвешенные значения отношений $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ по 12 независимым повторным измерениям (рис. 2) составляют 0.0574 ± 0.0009 , 0.890 ± 0.002 , 2.141 ± 0.009 , 15.2 ± 0.2 и 36.6 ± 0.6 (2σ) соответственно. Для перечисленных отношений стандартное отклонение результатов измерений (мера прецизионности (повторяемости), характеризующая степень разброса независимых результатов измерений, полученных в одинаковых условиях) составляет 5, 0.4, 0.5, 4 и 4% соответственно. Показатель правильности измерения, характеризующий отклонение измеренного среднего значения от принятого, опорного значения составляет 3, 2, 0.6, 2 и 1% соответственно. Из приведенных данных видно, что характеристики прецизионности и правильности определения изотопных отношений

² Известно, что даже в особо чистых инертных газах содержание Hg достаточно высокое, в частности, в He – 5.0 (99.999%) [20]. Для снижения сигнала Hg, как правило, в системах подачи газов используются специальные фильтры [27, 29, 33].

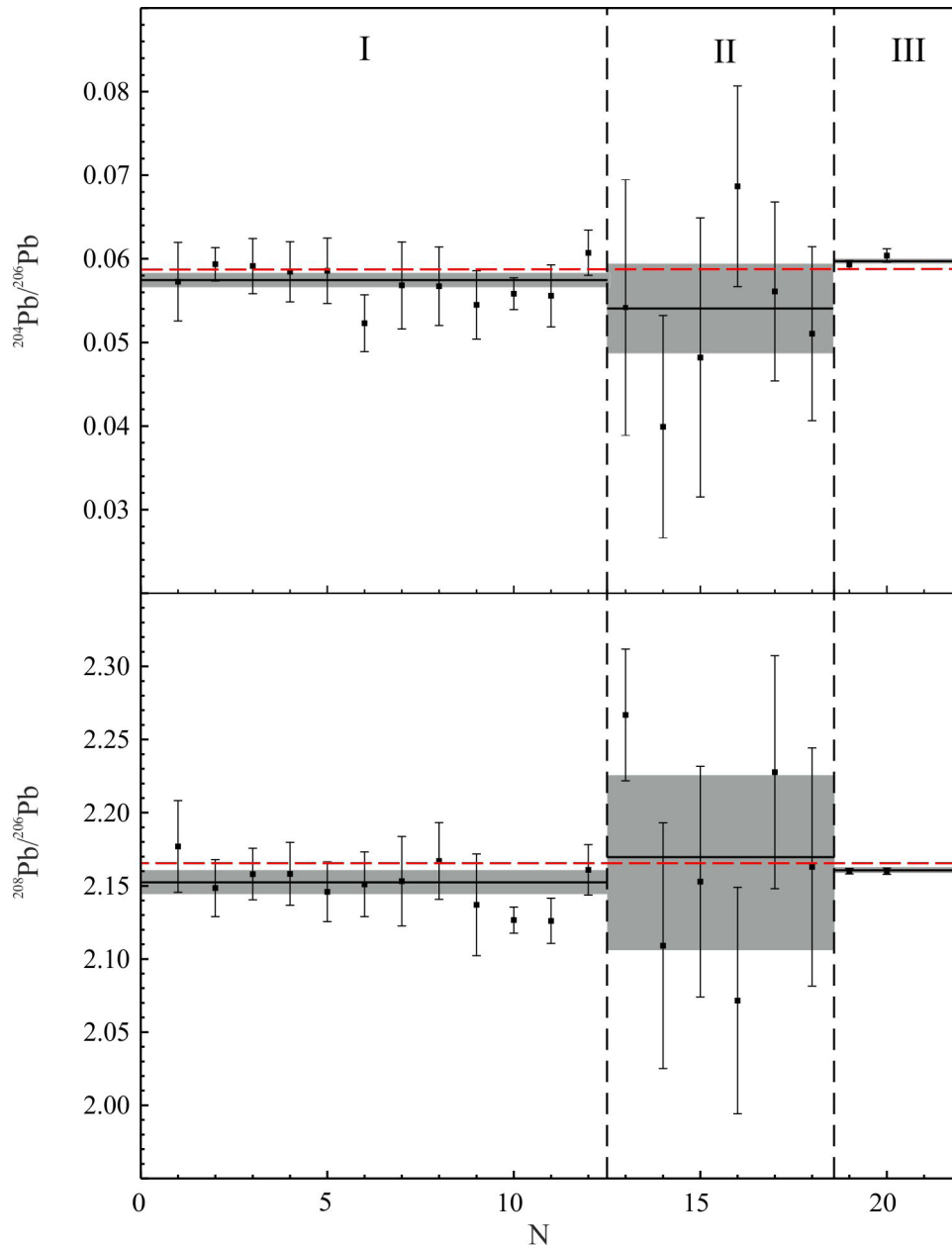


Рис. 2. Изотопные отношения $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (а) и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (б) в стандарте NIST SRM 612 для серии из 20 измерений, выполненных в разные дни.

1–12 – при операционных параметрах, представленных в табл. 1 (зона I); 13–18 – при тех же условиях, но при диаметре кратера 25 мкм (зона II); 19–20 – при тех же условиях, но при времени интегрирования сигнала 8.389 с и количестве интегрирований 20 (зона III); 2σ – стандартные отклонения единичных анализов, вычисленные по 40–70 циклам измерения; красная линия – опорное значение, согласно [24]; черная – средневзвешенное значение по 12, 6 и 2 независимым повторным измерениям в зонах I–III соответственно; серые прямоугольники – неопределенность измерения изотопного отношения ($\pm 2\sigma$).

ний, содержащих ^{204}Pb , из-за неполного выделения вклада от изотопа ^{204}Hg на сигнале от ^{204}Pb вследствие высокого содержания ^{204}Hg существенно хуже таковых, не содержащих изотопа ^{204}Pb . Таким образом, использование в датировании изотопных отношений, содержащих ^{204}Pb , некорректно.

Для примера на рис. 2 представлены значения $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ со стандартными отклоне-

ниями единичных анализов (2σ), вычисленные по 40–70 циклам измерения при вариациях диаметра кратера и длительности времени интегрирования сигналов; серые прямоугольники (см. рис. 2) характеризуют неопределенность серии измерений, полученную по средневзвешенному значению изотопных отношений с неопределенностью 2σ . Уменьшение диаметра кратера от 50 до 25 мкм при-

водит к существенному увеличению стандартного отклонения и ухудшению характеристик прецизионности и правильности анализа. Увеличение времени интегрирования, напротив, улучшает метрологические характеристики, однако не может быть использовано на практике для проб циркона, время анализа которых ограничено глубиной кратера (малым размером зерен).

Для изотопных отношений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ метрологические характеристики близки к полученным ранее для NIST SRM 612 в сходных условиях измерения: в [24] в режиме перестраивания магнитного поля в процессе измерения на одноколлекторном магнитно-секторном масс-спектрометре для $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ получены значения прецизионности 0.6% и правильности 0.4% при диаметре кратера 120 мкм. При использовании более скоростного режима электростатического сканирования прецизионность составила 0.2%, однако уменьшение диаметра кратера до 40 мкм существенно снижало метрологические характеристики.

Анализ полученных нами результатов свидетельствует о том, что принятая схема измерений обеспечивает удовлетворительные характеристики определения изотопных отношений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в синтетическом стандарте, что позволяет перейти к анализу природных цирконов.

Аналитические сигналы и изотопные отношения в стандартах циркона; элементное фракционирование. На рис. 3 представлены типичные сигналы изотопов Pb, U и Th в образцах циркона Mud Tank, GJ и 91500, полученные в рамках принятой схемы измерения с использованием варианта II конфигурации коллекторов (см. табл. 2). Во всех цирконах, как и в стандарте NIST SRM 612, достаточно явно проявляются флуктуации аналитических сигналов во времени; дополнительным источником последних в случае последовательного измерения циркона и стандарта является передвижение столика при смене проб, смонтированных в разных шашках. Резервом повышения стабильности аналитического сигнала является монтаж стандарта и образца в одной шашке. Кроме того, форма сигнала значимо варьирует по пробам циркона: для образца Mud Tank стационарное (закономерно и слабо меняющееся во времени) значение интенсивности устанавливается, как правило, в течение 5–7 циклов измерения, для 91500 – в течение 10–15 циклов (близкие данные получены в [3]), в то время как для GJ-1 – в течение 25–30 циклов. Можно предполагать, что подобные различия зависимости интенсивности сигналов от времени обусловлены разной эффективностью испарения образцов и элементного фракционирования при абляции. По форме сигнала после выключения лазера проведены оценки времени удаления испарившейся пробы из абляционной ячейки (“инерционности” ячейки): оно варьирует по про-

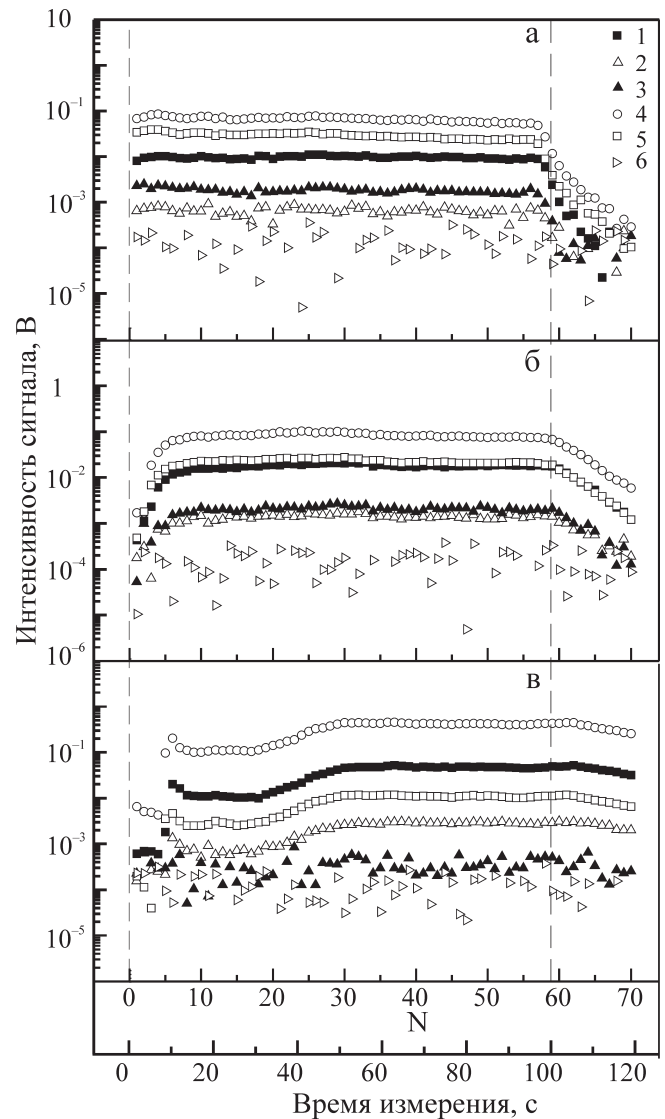


Рис. 3. Типичные сигналы от изотопов ($^{204}\text{Pb}+^{204}\text{Hg}$), ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U в цирконе Mud Tank (а), 91500 (б) и GJ (в) в зависимости от цикла измерения (длительности абляции).

1 – ^{206}Pb , 2 – ^{207}Pb , 3 – ^{208}Pb , 4 – ^{238}U , 5 – ^{232}Th , 6 – ($^{204}\text{Pb}+^{204}\text{Hg}$).

бам и составляет 10–30 циклов (20–50 с). Резервом повышения точности измерения изотопных отношений является переход на менее инерционную ячейку меньшего объема; это особенно важно для регистрации быстротекущих процессов [14, 20, 32, 39].

Типичные зависимости отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ от времени абляции в цирконах, полученные при диаметре кратера 25 и 50 мкм после вычитания фона, но без дополнительных корректировок, представлены на рис. 4. Для всех образцов наблюдаются значимые временные изменения отношений; наиболее ярко они выраже-

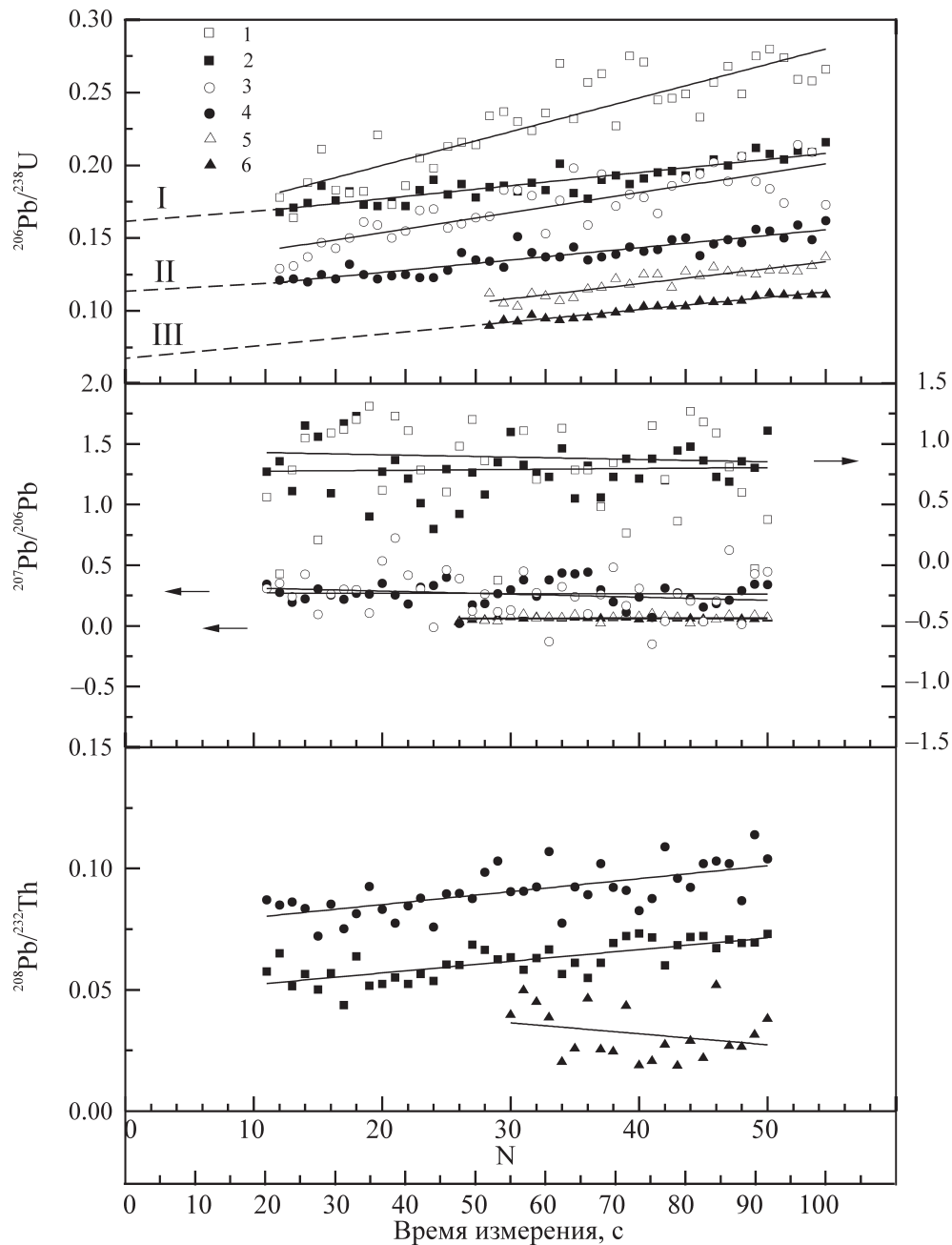


Рис. 4. Типичные зависимости отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (а), $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (б), $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (в) в цирконах 91500 (1, 2), Mud Tank (3, 4), и GJ-1 (5, 6) от цикла измерения (длительности абляции) при диаметре кратера 25 и 50 мкм соответственно.

Показана линейная аппроксимация изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ к моменту включения лазера при диаметре кратера 50 мкм для цирконов 91500, Mud Tank и GJ-1 (I–III). Изотопные отношения представлены после вычитания сигнала холостого опыта.

ны для значений Pb/U и Pb/Th , причем при уменьшении диаметра кратера они возрастают. На протяжении всего времени абляции, за исключением начального этапа установления стационарного сигнала, изотопные отношения удовлетворительно аппроксимируются линейной функцией, в частности, для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ коэффициент линейной корре-

ляции составляет ~ 0.9 . Эффект изменения изотопных отношений в процессе абляции традиционно связывается с элементным фракционированием U (Th) и Pb , а именно с преимущественной конденсацией тяжелых элементов на стенках растущего кратера по сравнению с более летучим Pb . Заметим, что физические механизмы этого процесса до кон-

Таблица 3. Характеристики элементного фракционирования при лазерной абляции цирконов с разным диаметром кратера и расчетные параметры их авторадационного повреждения

№ п.п.	Циркон	Изотопное отношение, экстраполированное к моменту начала абляции*			Параметр элементного фракционирования (η)**			Доза, 10^{18} α -расп/г ***	Степень повреждения, смещ/ат****
		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$		
		25*****	50	50	25	50	50		
1	Mud Tank	0.116 \pm 0.002	0.109 \pm 0.001	0.055 \pm 0.002	0.0133 \pm 0.0006	0.0085 \pm 0.0003	0.005 \pm 0.001	0.09	0.005
2	91500	0.160 \pm 0.003	0.158 \pm 0.001	0.077 \pm 0.001	0.013 \pm 0.002	0.0058 \pm 0.0003	0.0059 \pm 0.0006	0.35	0.022
3	GJ-1	0.0806 \pm 0.0008	0.0824 \pm 0.0006	0.037 \pm 0.005	0.0123 \pm 0.0003	0.0076 \pm 0.0002	-0.0008 \pm 0.0062	0.86	0.052

* Усредненное по пяти единичным измерениям (для $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ – по трем) значение точки пересечения с осью ординат (погрешность 1σ) линии регрессии изотопных отношений от времени в процессе абляции (см. рис. 4); ** усредненная по пяти единичным измерениям (для $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ – по трем) величина тангенса наклона линии регрессии, нормированная по значению точки ее пересечения с осью ординат (погрешность 1σ); *** расчетные данные с учетом [6, 10, 24, 29] по содержанию U, Th и возрасту цирконов; **** расчетные данные с учетом модельных значений пороговых значений энергии смещения атомов циркона в процессе α -распада U и Th [45]; ***** диаметр кратера, мкм.

ца не изучены. Степень фракционирования зависит как от характеристик образца (его структурного состояния, интенсивности окраски и др.; см., например, [27, 30]), так и от длины волны лазера, диаметра кратера, типа транспортирующего газа и величины его потока (см., например, [1, 18, 22, 23, 36]).

Для корректного определения изотопных отношений необходимо введение адекватных корректирующих поправок на элементное фракционирование (см., например, [23, 34, 36]). Для аппроксимации элементного фракционирования в образце и стандарте наиболее часто используется линейное приближение с определением экстраполированного значения изотопного отношения в точках пересечения линий регрессии с осью ординат (“intercept-method”) и последующей корректировкой полученной величины для образца по значению для стандарта. Зависимость изотопных отношений от времени при этом не принимается во внимание (она сводится к значению в момент начала абляции); процедура корректировки вносит поправку на инструментальную масс-дискриминацию (“mass-bias”) и дрейф операционных параметров [14, 18, 29 41]. Разновидностью данного метода является корректировка путем введения зависящего от времени абляции корректирующего коэффициента [18, 23]. В ряде случаев применяются методы простейшего усреднения сигнала с корректировкой по стандарту полученных средних значений изотопных отношений [9]. В некоторых работах используется экспоненциальная или полиномиальная аппроксимация временной зависимости изотопного отношения при абляции [34] или разделение времени абляции на небольшие периоды с введением эмпирических коэффициентов корректировки для каждого периода. Учитывая, что полученные нами временные зависимости фракционирования удовлетворительно аппроксимируются линейной функцией (см. рис. 4), в настоящей работе использован ме-

тод пересечения (“intercept-method”) при определении отношений Pb/U и Pb/Th. В рамках последнего вносились поправки на инструментальные эффекты масс-дискриминации (дрейфа) и оценивалась неопределенность измерения изотопных отношений как стандартное отклонение значения точки пересечения линии регрессии с осью ординат. Заметим, что для отношения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ наблюдается незначительная зависимость от времени абляции (см. рис. 4). Это позволило нам рассчитывать значение этого отношения как среднее за время абляции, аналогичный подход использован в [9]. Подводя итог, можно констатировать, что фактором, определяющим выбор способа определения изотопного отношения, является вид его временной зависимости при абляции.

Характеристики элементного фракционирования для изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ приведены в табл. 3. Значение точки пересечения, используемое в дальнейшем для определения возраста, существенно зависит от диаметра кратера: с его уменьшением (при котором возрастает эффект элементного фракционирования) увеличивается наклон линии регрессии и уменьшается экстраполированное значение изотопного отношения; при этом увеличивается неопределенность значений изотопных отношений. Представляется, что оптимальным для выполнения работ по датированию является использование кратеров диаметром 50 мкм.

Количественным параметром (далее η) эффекта элементного фракционирования в разных пробах при заданных условиях измерения может служить тангенс угла наклона линии регрессии, нормированный по значению точки ее пересечения с осью ординат [27]. Величина η характеризует относительное изменение изотопного отношения во время абляции. Анализ значений параметра η для трех образцов циркона показывает, что при диа-

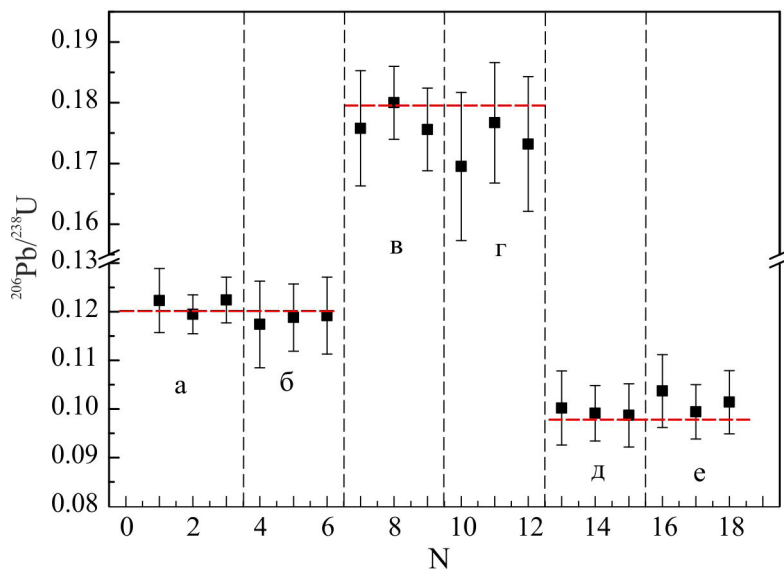


Рис. 5. Вариации изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в цирконах.

а, б – образец Mud Tank с коррекцией на стандарты 91500 и GJ-1 соответственно; в, г – 91500 с коррекцией на Mud Tank и GJ-1 соответственно; д, е – GJ-1 с коррекцией на Mud Tank и 91500 соответственно. Красные линии – опорные значения отношения по данным [6, 29, 42]. Неопределенность единичных анализов – 2σ .

метре 50 мкм эффект фракционирования для отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ наиболее выражен в цирконе Mud Tank; он несколько уменьшается при переходе к пробе GJ-1 и минимален в 91500. При диаметре 25 мкм значение параметра η существенно выше; различий фракционирования между пробами в пределах неопределенности не выявляется. Для отношения $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ различия параметра η между образцами незначительны. Полученный нами наибольший эффект фракционирования в образце Mud Tank, имеющем относительно низкую степень радиационного повреждения и обычно характеризуем низким параметром элементного фракционирования [27], следует приписать выбранным условиям измерения, оптимизированным для достижения максимальной эффективности испарения именно данного образца (высокая частота следования импульсов при больших значениях энергии лазерного излучения). По-видимому, для цирконов с более высокой степенью радиационного повреждения (91500 и особенно GJ-1) данные условия являются достаточно “жесткими” и требуется дополнительная оптимизация процесса испарения; это является резервом повышения точности и воспроизводимости анализа впоследствии. Предварительные исследования показали, что уменьшение энергии лазерного излучения от 100 до 70% и частоты следования импульсов от 20 до 10 Гц приводит к уменьшению эффекта фракционирования и изменению соотношения его параметров в цирконах Mud Tank, 91500 и GJ-1; при дальнейшем уменьшении энергии до 50–60% (или до 70% при малых частотах следования импульсов) существенно возраста-

ет относительная неопределенность измерения изотопных отношений.

Таким образом, целесообразно использовать в качестве стандартов образцы с минимальным различием степени их радиационной деструкции: для корректировки изотопных отношений в образце Mud Tank в качестве оптимального стандарта можно использовать 91500 и наоборот; для корректировки и расчета возраста циркона GJ-1 требуется подбор дополнительного стандарта.

Корректировка эффектов дискриминации ионов по массе и дрейфа прибора при измерении изотопных отношений проводилась путем умножения значений изотопных отношений, экстраполированных к моменту времени начала абляции (или по среднему значению, см. выше), на корректирующий фактор, вычисленный по соответствующим экстраполированным значениям для стандартных образцов (или по среднему значению, см. выше) с известными значениями изотопных отношений. Нами были проведены пробные взаимные корректировки результатов по всем имеющимся стандартным образцам: Mud Tank – по 91500 и GJ-1, 91500 – по Mud Tank и GJ-1, GJ-1 – по Mud Tank и 91500. Скорректированные значения изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ с неопределенностью 2σ в сопоставлении с опорными значениями по данным [6, 29, 42] представлены на рис. 5. Неопределенность скорректированных изотопных отношений рассчитана с учетом неопределенности экстраполированных значений изотопных отношений (или средних значений) в образце и стандарте, а также неопределенности опорных значений.

Рассчитаны правильность (относительное отклонение среднего значения единичных измерений от принятого опорного значения), краткосрочная прецизионность в условиях повторяемости (относительное стандартное отклонение результатов единичных измерений от среднего значения) и неопределенность 2σ серии ($N = 3$) измерений (полученная по средневзвешенному значению результатов единичных измерений, каждое с неопределенностью 2σ) изотопных отношений в цирконе по разным стандартам. Для образца Mud Tank правильность измерения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составила соответственно 2 и 6 % (стандарт 91500) и 1 и 13 % (стандарт GJ-1). Краткосрочная прецизионность в условиях повторяемости для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составила соответственно 1.6 и 3.2 % (стандарт 91500) и 0.8 и 6.1 % (стандарт GJ-1). Неопределенность 2σ серии ($N = 3$) измерений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составила соответственно 2.3 и 8.3 % (стандарт 91500) и 3.8 и 9.0 % (стандарт GJ-1). Для сравнения: краткосрочная прецизионность в условиях повторяемости серии измерений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ образца Mud Tank равнялась 3.0 и 3.4 % соответственно (стандарт GJ), по данным работы [14]; долгосрочная прецизионность в условиях повторяемости серии измерений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составила 4.9 и 5.3 % ($N = 73$) соответственно (стандарт GJ-1), по данным работы [23].

Для образца 91500 правильность измерения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составила соответственно 2 и 6 % (образец Mud Tank в качестве стандарта) и 3 и 8 % (стандарт GJ-1). Краткосрочная прецизионность в условиях повторяемости для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составила соответственно 1.6 и 3.2 % (образец Mud Tank в качестве стандарта) и 2.1 и 9.2 % (стандарт GJ-1). Неопределенность 2σ серии ($N = 3$) измерений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составила соответственно 2.3 и 8.3 % (образец Mud Tank в качестве стандарта) и 3.6 и 4.5 % (стандарт GJ-1). Для сравнения: долгосрочная прецизионность в условиях повторяемости измерения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ в образце 91500 составила соответственно 3.7 и 4.4 % ($N = 83$), по данным работы [23], и 4.1 и 5.1 % ($N = 83$), по данным работы [33]. Неопределенность 2σ серии измерений изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в этом образце была получена равной 1.8 % ($N = 11$) [29], 0.4 % ($N = 49$) [18], 1.7 % ($N = 32$) [25], а для серии измерений отношения $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ – 2 % ($N = 32$) [25], 1.6 % ($N = 11$) [29]. В работе [14] краткосрочная прецизионность 2σ серии измерений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ равнялась 1.3 и 1.4 % соответственно (стандарт GJ-1).

Для образца GJ-1 правильность измерения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составила соответственно 1 и 15 % (образец Mud Tank в качестве стандарта) и 3 и 8 % (стандарт 91500). Краткос-

рочная прецизионность в условиях повторяемости для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составила соответственно 0.8 и 6.0 % (образец Mud Tank в качестве стандарта) и 2.1 и 9.2 % (стандарт 91500). Неопределенность 2σ серии ($N = 3$) измерений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составила соответственно 3.8 и 9.0 % (образец Mud Tank в качестве стандарта) и 3.6 и 4.5 % (стандарт 91500). Для сравнения: в работе [23] долгосрочная прецизионность в условиях повторяемости измерения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ в образце GJ-1 равнялась 1.9 и 3.0 % ($N = 83$) соответственно. Неопределенность 2σ серии ($N = 20$) измерений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ в этом образце была получена равной 0.7 и 1.9 % соответственно [23].

Таким образом, метрологические параметры определения изотопных отношений в цирконе существенно зависят от используемых при корректировке стандартов. Удовлетворительные метрологические характеристики, близкие к полученным в мировых центрах изотопных исследований, реализованы нами в принятых условиях измерения для циркона Mud Tank со стандартом 91500, а для цирконов 91500 и GJ-1 – с использованием в качестве стандарта образца Mud Tank. Последнее согласуется с высказанными соображениями о необходимости взаимных корректировок цирконов с близкой степенью радиационного повреждения и о необходимости специального подбора операционных параметров для циркона GJ-1. Отметим, что дополнительным резервом повышения прецизионности в условиях повторяемости и правильности измерения является анализ более значимых выборок по числу кратеров.

Оценка содержания нерадиогенного свинца. Сложность выделения сигнала ^{204}Pb на фоне интенсивного сигнала ^{204}Hg не позволяет с удовлетворительной точностью проводить корректировку содержания нерадиогенного Pb по изотопу ^{204}Pb . В настоящей работе для оценок содержания нерадиогенного Pb применялся метод корректировки по Андерсону [4, 5] с использованием программы ComPbCorr#3_18 [4]. Ее алгоритм основан на построении трехмерной диаграммы в координатах $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$; он включает в себя решение системы уравнений, связывающих содержание радиогенного и общего Pb, содержание современного нерадиогенного Pb, возраст, время и количество потеряннoго Pb. В результате применения расчетной методики Андерсона для цирконов Mud Tank, 91500 и GJ-1 нами установлено, что нерадиогенного Pb в них не фиксируется. Заметим, что, по данным ID-TIMS (Isotope dilution – thermal ionization mass spectrometry), содержание нерадиогенного Pb в цирконе 91500 относительно общего содержания Pb находится на уровне 0.05–0.6 или 0.01–0.06% [23, 42], а в цирконе GJ-1 – на уровне 0.0003–0.0004% [23].

Расчет возраста цирконов Mud Tank, 91500 и GJ-1 был проведен по уравнению радиационно-

Таблица 4. Значения возраста цирконов, рассчитанные по изотопным отношениям $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ для серии кратеров и по конкордии

Циркон	Стандарт	Номер кратера	Возраст по изотопному отношению, млн лет				Возраст по конкордии, млн лет	Опорное значение возраста, млн лет*
			$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (2σ)	2σ , %	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (2σ)	2σ , %		
Mud Tank	91500	1	754 ± 40	5	782 ± 117	15	735 ± 12, СКВО = 1.2	732 ± 5 [6]
		2	733 ± 24	3	748 ± 100	13		
		3	749 ± 29	4	761 ± 115	15		
		4	729 ± 58	8	681 ± 82	12		
		5	778 ± 60	8	722 ± 114	16		
		6	698 ± 37	5	759 ± 154	20		
		7	735 ± 46	6	773 ± 131	17		
	Средневзвешенное значение	737 ± 14	2	737 ± 42	6			
91500	Mud Tank	1	1030 ± 55	5	1005 ± 150	15	1054 ± 17, СКВО = 1.05	1065.4 ± 0.3 [42]
		2	1059 ± 35	3	1046 ± 140	13		
		3	1036 ± 40	4	1030 ± 156	15		
		4	1065 ± 84	8	1133 ± 137	15		
		5	999 ± 77	8	1078 ± 170	15		
		6	1056 ± 66	6	1033 ± 209	15		
		7	1111 ± 60	5	1016 ± 172	15		
	Средневзвешенное значение	1052 ± 20	2	1053 ± 60	6			
GJ-1	Mud Tank	1	616 ± 47	8	573 ± 85	15	607 ± 21, СКВО = 3.8	608.5 ± 4 [23]
		2	609 ± 35	6	522 ± 82	16		
		3	607 ± 40	7	551 ± 90	16		
			Средневзвешенное значение	610 ± 23	4	548 ± 49		

* Опорные значения возраста по ID-TIMS-данным.

го распада на основе скорректированных значений изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (см. рис. 5) для каждого из числа изученных кратеров; полученные значения представлены в табл. 4. Для циркона Mud Tank (при использовании в качестве стандарта циркон 91500) значение возраста по средневзвешенному значению для отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составляет 737 ± 14 ($2\sigma = 2\%$, $N = 7$) и 737 ± 42 млн лет ($2\sigma = 6\%$, $N = 7$) соответственно; значение возраста по конкордии – 735 ± 12 млн лет (СКВО = 1.2, $2\sigma = 2\%$, $N = 7$). Для циркона 91500 (при использовании в качестве стандарта Mud Tank) значение возраста по отношениям $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составляет 1052 ± 20 ($2\sigma = 2\%$, 7 измерений) и 1053 ± 60 млн лет ($2\sigma = 6\%$, $N = 7$), соответственно; значение возраста по конкордии – 1054 ± 17 млн лет (СКВО = 1.05, $2\sigma = 2\%$, $N = 7$). Для циркона GJ-1 (при использовании в качестве стандарта Mud Tank) значение возраста по отношениям $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ составляет 610 ± 23 ($2\sigma = 4\%$, $N = 3$) и 548 ± 49 млн лет ($2\sigma = 9\%$, $N = 3$) соответственно; значение по конкордии – 607 ± 21 млн лет (СКВО = 3.8, $2\sigma = 4\%$, $N = 3$).

Заметим, что по данным работы [23] сделан вывод о нецелесообразности использования циркона Mud Tank в качестве стандарта из-за большой неопределенности его ID-TIMS-данных. Однако в нашей работе получены удовлетворительные ре-

зультаты датировок с его использованием. Значения возраста цирконов 91500 и GJ-1 согласуются с данными, приведенными в работах [23, 42]. В целях снижения неопределенности измерения изотопных отношений в цирконе GJ-1 целесообразно проведение дополнительного уточнения операционных параметров.

Ниже приведена краткая схема расчета и статистической обработки результатов, использованная в данной работе.

Схема расчета и статистическая обработка данных:

- усреднение сигналов изотопов в холостом опыте с их последующим вычитанием из сигнала изотопов в образце;

- построение диаграммы рассеяния рассчитанных изотопных отношений в образце и стандарте с исключением результатов, выпадающих за границы интервала с доверительной вероятностью 95% (программа STATISTICA);

- определение экстаполированного значения изотопного отношения в точках пересечения линии регрессии с осью ординат (“intercept-method”) (STATISTICA);

- определение коэффициента R, характеризующего отклонение измеренных значений изотопных отношений в стандарте от принятого опорного значения;

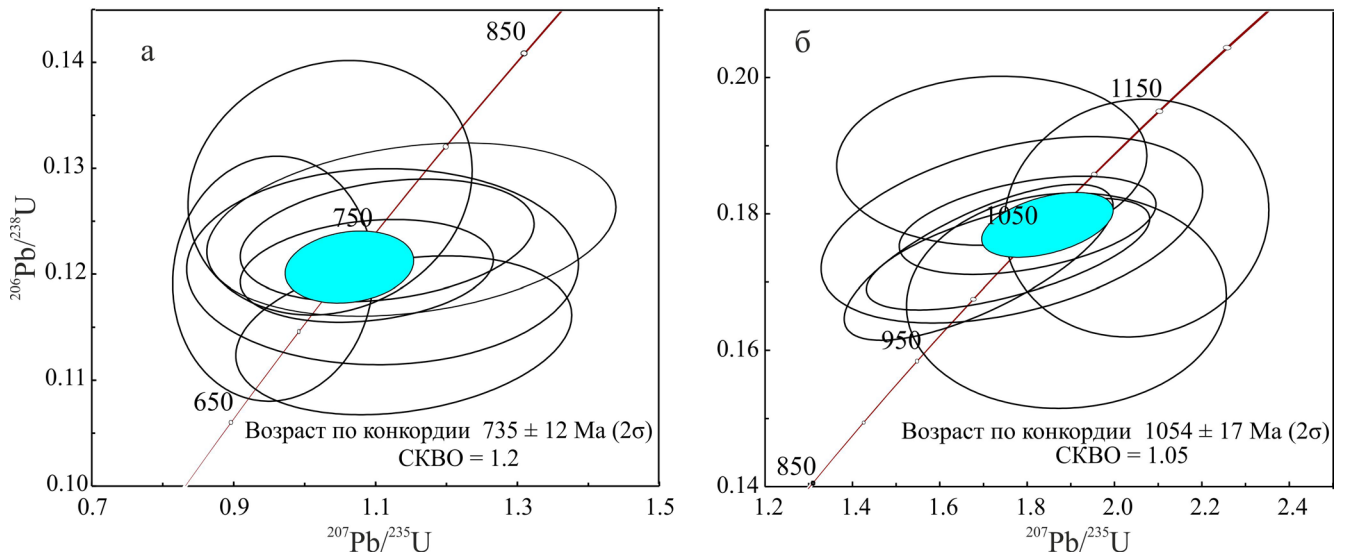


Рис. 6. Диаграмма $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ для циркона Mud Tank (а; стандарт 91500) и 91500 (б; стандарт Mud Tank).

Белые эллипсы – значения изотопных отношений, соответствующие единичному измерению кратера; синий эллипс – средневзвешенные значения; красная линия – конкордия; неопределенность – 2σ .

- умножение полученных изотопных отношений в образце на соответствующий коэффициент R стандарта;

- определение содержания нерадиогенного свинца (программа ComPbCorr#3_18);

- расчет возраста цирконов по конкордии и независимо для изотопных отношений по уравнениям распада (программа Excel с встроенным пакетом Isoplot 4).

Неопределенность изотопного отношения при корректировке эффектов фракционирования учитывает распределение изотопного отношения во время абляции; суммарная неопределенность (после корректировки дискриминации ионов по массе) рассчитана согласно [19].

При определении пересечения линии регрессии с осью ординат неопределенность 2σ для отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ в цирконе Mud Tank составляет 3–10 и 10–17%, а в цирконе 91500 – 2–4 и 4–8% соответственно. После корректировки на дискриминацию ионов по массе суммарная неопределенность измерения этих отношений в цирконе Mud Tank составляет 4–10 и 13–20% (стандарт 91500), а в цирконе 91500 – 4–10 и 13–20% (стандарт Mud Tank). При этом неопределенность значений возраста цирконов Mud Tank и 91500, полученных по конкордии, не превышает 2%.

В заключение отметим, что при выборе стандарта ограничивающим фактором является неопределенность измерения изотопных отношений, также следует указать на необходимость минимизации различий по степени радиационной деструкции образца и стандарта.

ВЫВОДЫ

В работе представлена экспериментальная LA-МС-ICP-MS-методика анализа изотопного состава Pb и U в цирконах и процедура обработки данных, реализованные в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН на МС-ICP-MS Neptune Plus с приставкой для лазерной абляции NWR 213. Определены оптимальные параметры MS для измерения изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb, а именно: расходы плазмообразующего, вспомогательного и пробоподающего потоков газа Ar, а также транспортирующего газа He, мощность радиочастотного генератора, конфигурация коллекторов Фарадея, а также количество блоков, циклов, время интегрирования сигналов и количество интегрирований в полном цикле измерения. Выполнен анализ неопределенности измерения изотопных отношений, изучен вклад эффекта фракционирования на результаты измерения при различных операционных параметрах LA-приставки. Даны рекомендации по выбору стандартов при исследовании проб цирконов. Отработана схема определения изотопных отношений Pb/U, Pb/Th и Pb/Pb с последующим расчетом их возраста. Показаны различия эффектов элементного фракционирования в стандартах цирконов Mud Tank и 91500, с одной стороны, и GJ-1, с другой, обусловленные различиями в степени их радиационного повреждения. Предложенная схема использована при датировании образцов Mud Tank и 91500: значение их возраста по конкордии составило 735 ± 12 млн лет (СКВО = 1.2, $2\sigma = 2\%$) и 1054 ± 17 млн лет (СКВО = 1.05, $2\sigma = 2\%$) соответственно, что со-

гласуется в пределах неопределенности со значениями, полученными в других лабораториях. Намечены перспективы дальнейшей методической работы.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН 23 (проект № 12-П-5-1020), проекта УрО РАН № 12-М-235-2063, гранта РФФИ № 14-05-00172, а также грантов УрО РАН № 11-5-НП-600 и № 13-5-НП-686 в Центре коллективного пользования УрО РАН "Геоаналитик".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вотьяков С.Л., Адамович А.А.* О процессах лазерного испарения и использования водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов // *Литосфера*. 2011. № 4. С. 56–69.
2. *Вотьяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В.* Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования. С.Л. Вотьяков, Ю.В. Щапова, В.В. Хиллер / Под ред. Н.П. Юшкина. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 2011. 340 с.
3. Analysis of Pb/U Ratios in Zircons Using Laser Ablation Coupled with XSERIES 2 ICP-MS. Application Note: 40789 (AN40789_E 01/08C) // *Thermo Fisher Scientific*. 2008. 2 p.
4. *Andersen T.* Appendix A3: COMPBCORR – Software for common lead correction of U-Th-Pb analyses that do not report ^{204}Pb // *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences* / Ed. P. Sylvester. Mineralogical Association of Canada. 2008. V. 40. P. 1–18.
5. *Andersen T.* Correction of common lead in U–Pb analyses that do not report ^{204}Pb // *Chem. Geol.* 2002. V. 192. P. 59–79.
6. *Black L.P., Gulson B.L.* The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory // *J. Aust. Geol. Geophys.* 1978. V. 3. P. 227–232.
7. *Bouman C., Cocherie A., Wiese M., Schwieters J., Robert M.* In Situ U–Pb Zircon Dating Using Laser Ablation-Multi Ion Counting-ICP-MS (LA-MIC-ICP-MS). Application Note 30021 (AN30021_E 10/11G). Bremen: Thermo Fisher Scientific, 2004–2011. 6 p.
8. *Bühn B., Pimentel M.M., Matteini M., Dantas E.L.* High spatial resolution analysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) // *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 2009. V. 81, № 1. P. 99–114
9. *Chang Z., Vervoort J., McClelland., Knaack C.* U–Pb dating of zircon by LA-ICP-MS // *Electron. J. Earth Sci.* 2006. V. 7, № 5. P. 1–14
10. *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. 200–216.
11. *Cocherie A., Robert M.* Laser ablation coupled with ICP-MS applied to U–Pb zircon geochronology: A review of recent advances // *Gondwana Res.* 2008. V. 14. P. 597–608.
12. *Cocherie A., Robert M.* LA-MC-ICP-MS applied to U–Pb zircon geochronology // *Mass spectrometry handbook*. 2012. Pt 31. P. 675–705.
13. *Eggins S.M., Grun R., McCulloch M.T., Pike A.W.G., Chappell J., Kinsley L., Mortimer G., Shelley M., Murray-Wallace C.V., Spotl Ch., Taylor L.* In situ U-series dating by laser-ablation multi-collector ICPMS: new prospects for Quaternary geochronology // *Quaternary Sci. Rev.* 2005. V. 24, № 23–24. P. 2523–2538.
14. *Frei D., Gerdes A.* Precise and accurate in situ U–Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS // *Chem. Geol.* 2009. V. 261. P. 261–270.
15. *Gerdes A., Zeh A.* Zircon formation versus zircon alteration — New insights from combined U–Pb and Lu–Hf in-situ LA-ICP-MS analyses, and consequences for the interpretation of Archean zircon from the Central Zone of the Limpopo Belt // *Chem. Geol.* 2009. V. 261. P. 230–243.
16. *Guillong M., Heimgartner P., Kopajtic Z., Gunther D., Gunther-Leopold I.* A laser ablation system for the analysis of radioactive samples using inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2007. V. 22. P. 399–402
17. *Hirata T., Iizuka T., Orihashi Y.* Reduction of mercury background on ICP-mass spectrometry for in situ U–Pb age determinations of zircon samples // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 696–701
18. *Horn I., Rudnick R.L., McDonough W.F.* Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U–Pb geochronology // *Chem. Geol.* 2000. V. 167. P. 405–425.
19. *Horstwood M. S.A., Foster G.L., Parrish R.R., Noble S.R., Nowell G.M.* Common-Pb corrected in situ U–Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. № 18. P. 837–846
20. *Horstwood M.S.A.* Data reduction strategies, uncertainly assessment and resolution of LA-(MC-)ICP-MS isotope data // *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences* / Ed. P. Sylvester. Mineralogical Association of Canada. 2008. V. 40. P. 283–304..
21. *Hu Z., Liu Y., Gao Sh., Liu W., Zhang W., Tong X., Lin L., Zong Люб Дун М., Чхн Н., Zhou L., Yang L.* Improved in situ Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X skimmer cone and jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27. P. 1391–1399.
22. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook* / Ed. S.M. Nelms. Blackwell: Blackwell Publishing Ltd. 2005. 598 p.
23. *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 // *Chem. Geol.* 2004. V. 211. P. 47–69.
24. *Jochum K.P., Stoll B.* Reference materials for elemental and isotopic analysis // *LA-ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues. Short Course Series* / Ed. P. Sylvester. Mineralogical Association of Canada. V. 40. 2008. P. 147–168.
25. *Johnston S., Gehrels G., Valencia V., Ruiz J.* Small-volume U–Pb zircon geochronology by laser ablation-multicollector-ICP-MS // *Chem. Geol.* 2009. V. 259. P. 218–229.
26. *Kemp A.I.S., Foster G.L., Scherstün A., Whitehouse M.J., Darling J., Storey C.* Concurrent Pb–Hf isotope analysis of zircon by laser ablation multi-collector ICP-MS, with

- implications for the crustal evolution of Greenland and the Himalayas // *Chem. Geol.* 2009. V. 261. P. 244–260.
27. *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. 5–21.
 28. *Korh A. E.* Ablation behaviour of allanites during U–Th–Pb dating using a quadrupole ICP-MS coupled to a 193 nm excimer laser // *Chem. Geol.* 2014. V. 371. P. 46–59.
 29. *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. 605–618
 30. *Machado N., Simonetti A.* U–Pb dating and Hf isotopic composition of zircon by laser ablation-MC-ICP-MS (chapter 9) // *Mineralogical association of Canada. Short course 29. Laser-ablation-ICPMS in the earth sciences* / Ed. P Sylvester. Montreal. 2001. P. 121–146.
 31. *Model NWR-213 Laser Ablation Platform. Operator's Manual.* Revision A. 2011.
 32. *Muller W., Shelley M., Miller P., Broudec S.* Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. № 24. P. 209–214
 33. *Orihashi Y., Nakai S., Hirata T.* U–Pb Age Determination for Seven Standard Zircons using Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry Coupled with Frequency Quintupled Nd-YAG ($\lambda = 213 \text{ nm}$) Laser Ablation System: Comparison with LA-ICP-MS Zircon Analyses with a NIST Glass Reference Material // *Res. Geol.* 2008. V. 58, № 2. P. 101–123.
 34. *Paton Ch., Woodhead J.D., Hellstrom J.C., Hergt J.M., Greig A., Maas R.* Improved laser ablation U–Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2010. V. 11. P. 1–36.
 35. *Paul B., Woodhead J.D., Hergt J.* Improved in situ isotope analysis of low-Pb materials using LA-MC-ICP-MS with parallel ion counter and Faraday detection // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 1250–1 357.
 36. *Pearson N.J., Griffin W.L., O'Reilly S.Y.* Mass fractionation correction laser ablation multiplecollector ICP-MS: implications for overlap corrections and precise and accurate *IN SITU* isotope ratio measurement // *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences* / Ed. P. Sylvester. Mineralogical Association of Canada. 2008. V. 40. P. 93–116.
 37. *Rosman K.J.R., Taylor P.D.P.* Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report) // *Pure and Appl. Chem.* 1998. V. 70, № 1. P. 217–235
 38. *Simonetti A., Heaman L.M., Hartlaub R.P., Creaser R.A., MacHattie T.G., Byhm C.* U–Pb zircon dating by laser ablation-MC-ICP-MS using a new multiple ion counting Faraday collector array // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 677–686.
 39. *Solari L.A., Gomez-Tuena A., Bernal J.P., Perez-Arvi-zu O., Tanner M.* U–Pb Zircon Geochronology with an Integrated LA-ICP-MS Microanalytical Workstation: Achievements in Precision and Accuracy // *Geostan. Res. Geoanal.* 2010. V. 34, № 1. P. 5–18.
 40. *Steely A. N., Hourigan J. K., Juel E.* Discrete multi-pulse laser ablation depth profiling with a single-collector ICP-MS: Sub-micron U–Pb geochronology of zircon and the effect of radiation damage on depth-dependent fractionation // *Chem. Geol.* 2014. V. 372. P. 92–108.
 41. *Sylvester P.J., Ghaderi M.* Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic glass standard // *Chem. Geol.* 1997. V. 141. P. 49–65.
 42. *Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., Vonquadt A., Roddick, J.C., Spiegel W.* Three Natural Zircon Standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, Trace-Element and REE Analyses // *Geostan. Newslett.* 1995. V. 19, № 1. P. 1–23.
 43. *Wiedenbeck M., Hancher J.M., Peck W.H., Sylvester P., Valley J., Whitehouse M., Kronz A., Morishita Y., Nasdala L.* Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal // *Geostan. Geoanal. Res.* 2004. V. 28, № 1. P. 9–39.
 44. *Woodhead J. D., Hellstrom J., Hergt J. M., Greig A., Maas R.* Isotopic and Elemental Imaging of Geological Materials by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry // *Geostan. Geoanal. Res.* 2007. V. 31, № 4. P. 331–343.
 45. *Woodhead J.D., Hergt J.M., Shelley M., Eggins S., Kemp R.* Zircon Hf-isotope analysis with an excimer laser, depth profiling, ablation of complex geometries, and concomitant age estimation // *Chem. Geol.* 2004. V. 209. P. 121–135.
 46. *Yuan S., Peng J., Hao S., Li H., Geng J., Zhang D.* In situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U–Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin–polymetallic mineralization // *Ore Geol. Rev.* 2011. V. 43. P. 235–242.