

## ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ СМЕСИ ОБРАЗЦА И ИНДИКАТОРА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО (НА ПРИМЕРЕ РАДИОГЕННОЙ $^{147}\text{Sm}$ – $^{143}\text{Nd}$ -СИСТЕМЫ)

© 2014 г. Ю. Л. Ронкин

В настоящее время методы изотопной геологии активно используются исследователями для установления возрастных и генетических аспектов формирования геологических объектов. Успешная реализация методов изотопной геологии в этом направлении во многом, при прочих равных условиях, зависит от валидности аналитических работ, поскольку существует совершенно четкая корреляция между возможностями методов и характером решаемых с их помощью геологических проблем. Совершенствование методов изотопной геологии целиком определяют новые возможности в плане детализации, к примеру, хронологии событий рудообразования и магматизма, диагностирования наложенных процессов и более поздних преобразований геологического вещества. Фокусируясь на аналитических аспектах методов изотопной геологии, следует отметить, что основным инструментарием для высокоточного измерения концентраций тех или иных элементов и их изотопного состава является масс-спектрометрический метод (TI MC MS и/или FS MC ICP-MS) изотопного разбавления (ID), суть которого, в соответствии с теорией изотопного разбавления [6], можно выразить соотношениями

$$\frac{X_T - X_M}{X_M - X_N} = \frac{Y_T - Y_M}{Y_M - Y_N} = \frac{Z_T - Z_M}{Z_M - Z_N} = \frac{d_N c_N l_N}{d_T c_T l_T}, \quad (1)$$

где применительно к  $^{147}\text{Sm}$ – $^{143}\text{Nd}$ -изотопной системе  $X = ^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $Z = ^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $Y = ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , индексы  $T$ ,  $N$  и  $M$  относятся к индикатору (трассеру, спайку), природному Nd и к их смесям соответственно,  $d$  – навеска препарата (образца, раствора индикатора),  $c$  – молярная концентрация раствора индикатора,  $c_N$  – концентрация Nd в образце (моль/г) и  $l$  – атомная доля изотопа  $^{144}\text{Nd}$ . В геохимических исследованиях считаются известными и постоянными в природе изотопные отношения  $X_N = 0.241578$  и  $Z_N = 0.236418$ , поэтому изотопные отношения  $X_M$  и  $Z_M$  всех возможных смесей природного неодима с одним и тем же индикаторным Nd удовлетворяют условиям уравнения

$$Z_M = AX_M + B, \quad (2)$$

где  $A = \frac{Z_T - Z_N}{X_T - X_N}$ ,  $B = \frac{X_N Z_T - X_T Z_N}{X_T - X_N}$ . (3)

Когда известны изотопные отношения в индикаторе, его концентрация и изотопное отношение  $X_N$ , по результатам изотопного анализа его смеси с образцом можно вычислить изотопное отношение  $Y_N$  в образце:

$$Y_N = Y_M - \frac{(X_M - X_N)(Y_T - Y_M)}{(X_T - X_M)}, \quad (4)$$

и число молей неодима во взятой навеске образца:

$$n = \frac{d_T c_T l_T}{l_N} \frac{X_T - X_M}{X_M - X_N}. \quad (5)$$

Согласно экспоненциальной модели дискриминации масс [5],

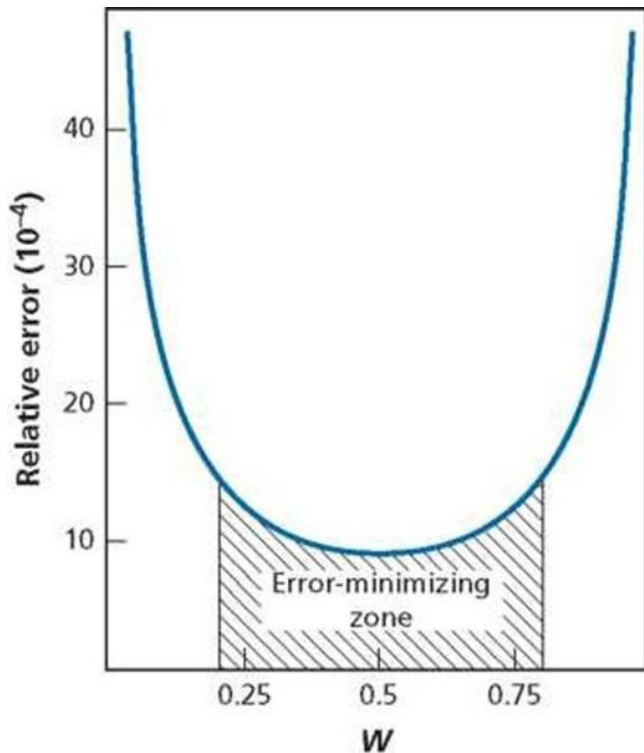
$X_M = X_M^* e^{gP_X}$ ,  $Y_M = Y_M^* e^{-gP_Y}$ ,  $Z_M = Z_M^* e^{-gP_Z}$ , (6) где звездочкой помечены измеренные изотопные отношения,  $g$  – фактор фракционирования и  $P_X = \ln(150/144)$ ,  $P_Y = \ln(143/144)$ ,  $P_Z = \ln(148/144)$ .

Из уравнений (6) следует:

$$Z_M = Z_M^* \cdot \exp\left(\frac{P_Z}{P_X} \cdot \ln \frac{X_M}{X_M^*}\right). \quad (7)$$

Истинные (изотопные) отношения  $X_M$  и  $Z_M$  в смеси находят совместным решением уравнений (2) и (7) численными методами, после чего вычисляется величина  $g$  и исправленное на масс-дискриминацию отношение  $Y_M$ . Аналогичным образом по изотопным отношениям  $^{152}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  и  $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  проводятся вычисления для самария.

Одним из важных параметров, определяющих погрешность определения концентраций и изотопного состава Sm и Nd, при прочих равных условиях, считается конкретное соотношение количества индикатора и образца в смеси [6]. Об этом свидетельствуют многократно мигрирующие из публикации в публикацию графики (полученные в результате использования закона накопления погрешностей, к примеру [2], рис. 1), демонстрирующие наличие так называемой области “оптимального смешения” (error-minimizing на рис. 1) образца и индикатора в соответствующих координатах. Однако следует отметить, что соответствующие трудности использования классического закона накопления погрешностей для корректной оценки статистических характеристик (стандартные от-



**Рис. 1.** Относительная погрешность (relative error) изотопного разбавления смеси образца и индикатора как функция отношения их количества W.

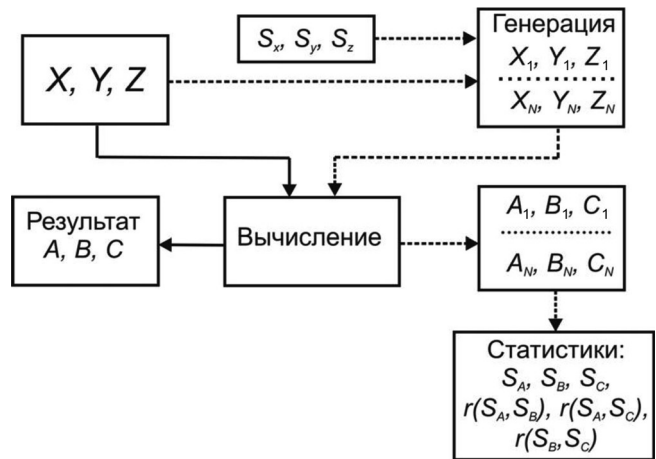
Пояснения см. в тексте, детали – в [2, figure 1.4, page 17].

**Таблица 1.** Изотопный состав смешанного (<sup>149</sup>Sm+<sup>150</sup>Nd)-трассера

Отношение	Значение	Отношение	Значение
<sup>152</sup> Sm/ <sup>147</sup> Sm	2.027	<sup>148</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0.41996
<sup>144</sup> Sm/ <sup>147</sup> Sm	0.18648	<sup>142</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0.6052
<sup>148</sup> Sm/ <sup>147</sup> Sm	3.5349	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0.47236
<sup>149</sup> Sm/ <sup>147</sup> Sm	413.74	<sup>145</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0.37954
<sup>150</sup> Sm/ <sup>147</sup> Sm	6.4431	<sup>146</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0.86561
<sup>154</sup> Sm/ <sup>147</sup> Sm	1.0034	<sup>150</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	57.73

клонения и коэффициенты их корреляции), к примеру, исчерпывающим образом описаны в работе [4]. Укажем здесь на большое количество включаемых в расчет величин, корреляции между которыми не всегда удается правильно учесть, и заметное влияние конкретных деталей методики анализа и вычислений, что препятствует созданию некоего универсального вычислительного аппарата.

Между тем современная оснащенность исследований вычислительной техникой позволяет предложить для решения этой задачи и выявления ее деталей метод Монте-Карло [3, 4, 1], состоящий в многократной реализации возможных значений вовлеченных в расчет переменных (получаемых с помощью подходящего генератора случайных чисел) и



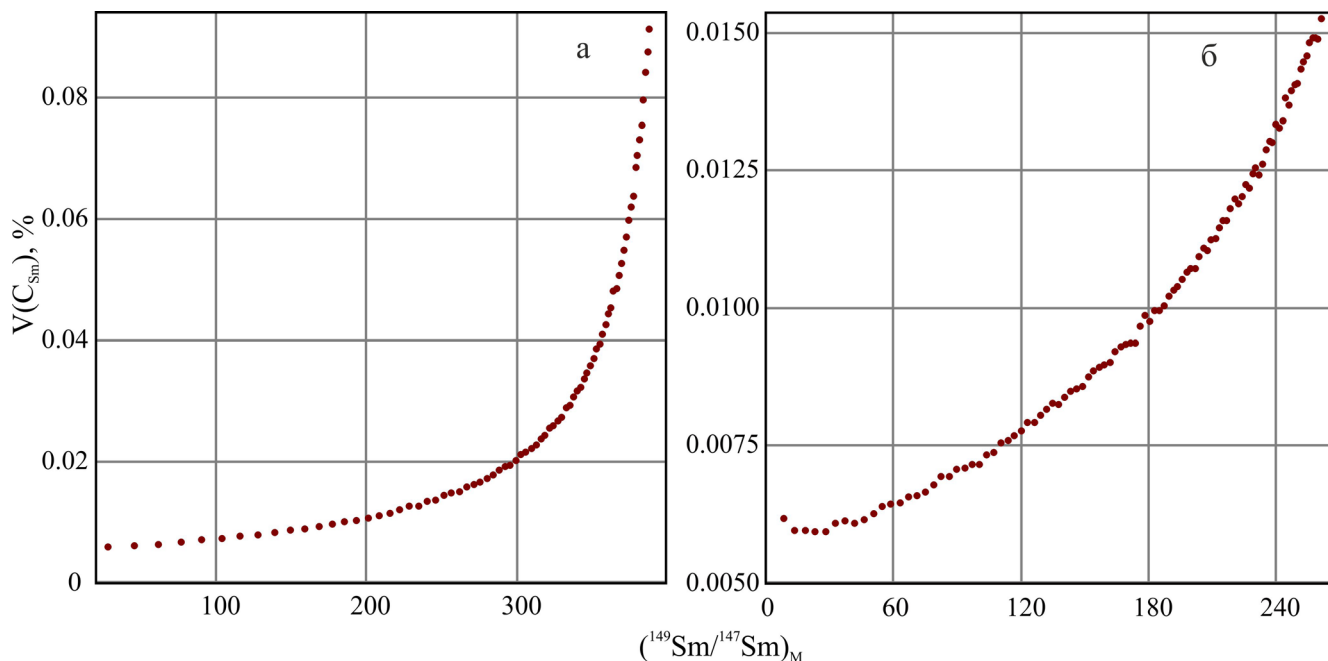
**Рис. 2.** Блок-схема алгоритма вычислений методом Монте-Карло.

Сплошными и пунктирными линиями показаны стратегии вычислений результатов измерения и их статистик соответственно [1]. На рисунке отображен случай, когда средние значения полученных в опыте величин X, Y, и Z с их выборочными стандартными отклонениями  $S_x, S_y, S_z$  подвергаются математической обработке для вычисления результатов A, B и C. Используя генератор случайных чисел, возвращающий случайные числа, нормально распределенные около заданного среднего с заданным его стандартным отклонением, можно получить сколь угодно большой массив модельных значений “непосредственно измеряемых”  $X_1, Y_1, Z_1 \dots X_n, Y_n, Z_n$ . Массив вычисленных по этим данным результатов  $A_i, B_i$  и  $C_i$  позволяет с помощью обыкновенной математической статистики рассчитать необходимые стандартные отклонения  $S_A, S_B, S_C$  и коэффициенты их корреляции  $r(S_A, S_B), r(S_A, S_C), r(S_B, S_C)$ .

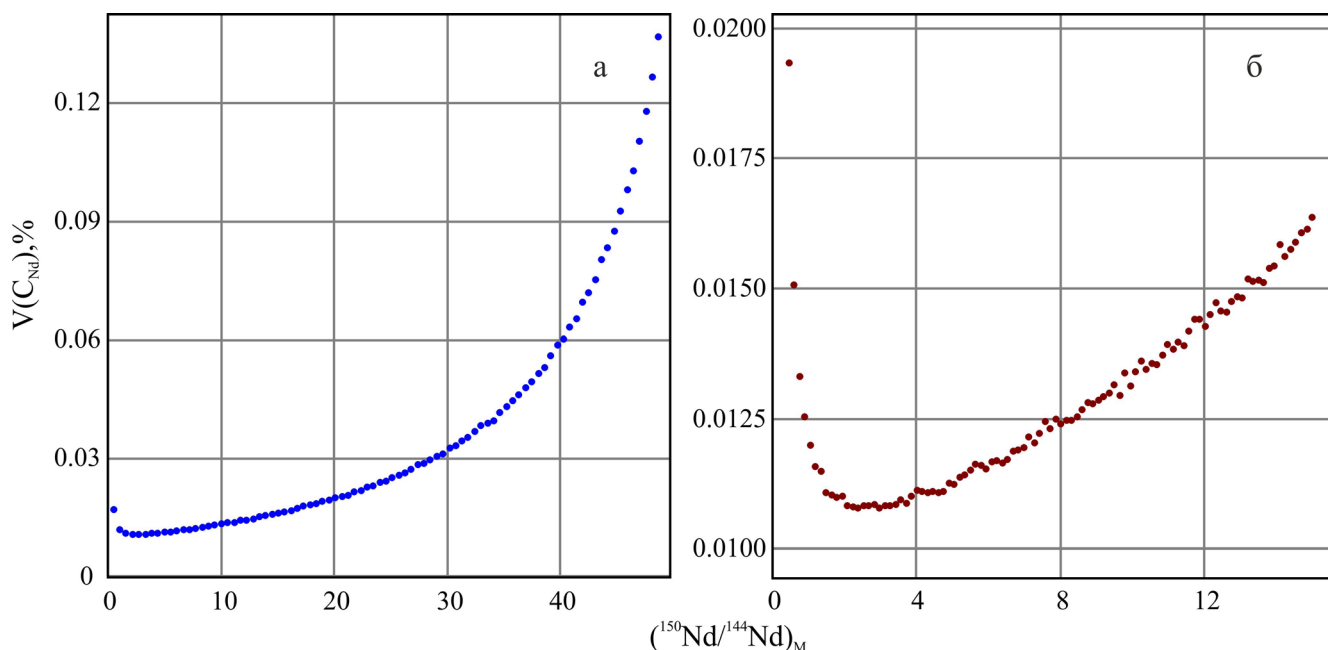
соответствующем подсчете статистик получаемых результатов.

В частности, для (<sup>149</sup>Sm+<sup>150</sup>Nd)-индикатора, используемого в ИГГ УрО РАН уже более 20 лет (табл. 1), вычисления методом Монте-Карло проводились в соответствии с блок-схемой, представленной на рис. 2. Интересующая область изотопных отношений  $X_M$  (W на рис. 1) разбивалась на 99 интервалов. Для каждого из 100 получаемых значений  $X_M$  с помощью соотношений (1) вычислялся изотопный состав Nd в смеси и необходимая доля индикатора. Для каждой из смесей генерировалось 5000 масс-спектрометрических “сессий” с дальнейшим подсчетом их статистических характеристик (как для Nd, так и для Sm). Количество природного Nd и отношение Sm/Nd задавались априори.

Некоторые результаты настоящей работы представлены на рис. 3–5. Из приведенных графиков видно, что рассматриваемые погрешности определения концентраций методом изотопного разбавления самария ( $C_{Nd}$ ) имеют довольно монотонное возрастание функций от величин (<sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Sm)<sub>M</sub> (см. рис. 3), тем не менее характеризуются относительно низкой погрешностью в достаточно широ-



**Рис. 3.** Зависимость погрешностей определения концентраций Sm методом разбавления от отношения  $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm})_{\text{M}}$  смеси индикатора и образца в широком (а) и менее широком (б) диапазонах соответственно.

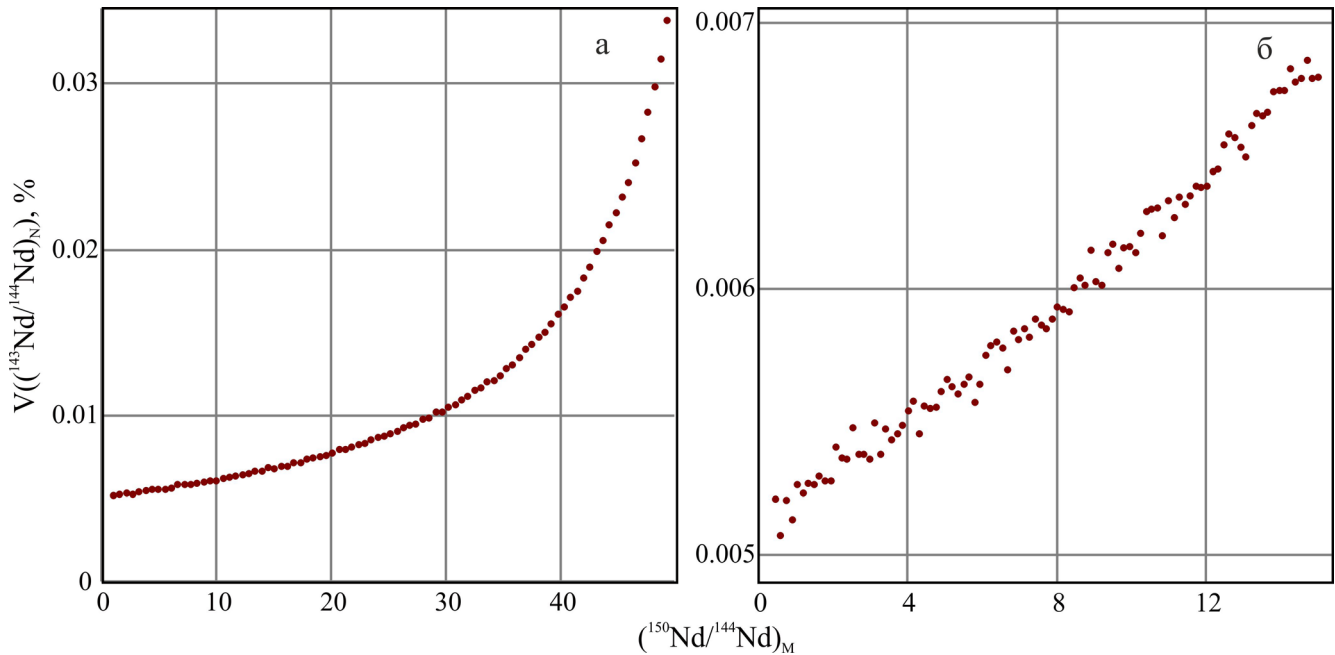


**Рис. 4.** Зависимость погрешностей определения концентраций Nd методом разбавления от отношения  $(^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{M}}$  смеси индикатора и образца в широком (а) и менее широком (б) диапазонах соответственно.

ком диапазоне, с учетом того, что типичная неопределенность (выявленная путем анализа параллельных измерений соответствующих стандартов, к примеру BCR2) **определения этой величины** составляет 0.5–1.0%. Гораздо меньше влияние отношения  $(^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{M}}$  на величину  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{NORM}}$  (см. рис. 5). И, наконец, изменение измеряемого

отношения  $(^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm})_{\text{M}}$  более чем на два порядка практически не влияет на погрешность определения концентрации самария, поскольку, как и для неодима (см. выше), обычное значение  $V(C_{\text{Sm}})$  также определяется интервалом 0.5–1.0%.

Таким образом, в повседневной практике проведения аналитических процедур по определению



**Рис. 5.** Зависимость погрешностей определения отношения  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{NORM}}$  методом разбавления от отношения  $(^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{M}}$  смеси индикатора и образца в широком (а) и менее широком (б) диапазонах соответственно.  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{NORM}}$  – отношение  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , исправленное на дискриминационные эффекты, возникающие в ходе масс-спектрометрического анализа неода.

концентраций и изотопного состава Sm–Nd масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления нет необходимости точно придерживаться значения оптимального смешения, поскольку величина отношений в приготовляемых смесях индикатора и образца могут изменяться достаточно широко без заметного увеличения погрешностей определения Sm, Nd и еще в меньшей степени отношения  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{NORM}}$ . По-видимому, не менее важным фактором является эффект масс-дискриминации [5], заслуживающий отдельного изучения.

Рассматриваемый подход справедлив и для иных радиогенных изотопных систем (Rb–Sr, Lu–Hf, Re–Os и т.д), позволяя получить наглядное представление о характере зависимостей параметров масс-спектрометрического метода изотопного разбавления в зависимости от конкретного изотопного состава применяемого индикатора, что, в свою очередь, дает возможность учесть соответствующие погрешности при определении концентраций исследуемых элементов и изотопных пространственностей их изотопов.

Автор признателен Н.Н. Мельникову за помощь в вычислениях.

*Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке проекта УрО РАН № 12-У-5-2022.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Н.Н. Эффективность метода двойного изотопного разбавления при масс-спектрометрическом анализе свинца для геохронологии // Геохимия. 2010. № 8. С. 876–886.
2. Allegre A. Isotope Geology. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 512 p.
3. Anderson G.M. Error propagation by Monte Carlo method in geochemical calculation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. V. 40, № 12. P. 1533–1538.
4. Briquet L., de la Boisse H. U-Pb geochronology: Systematic development of mixing equations and application of Monte Carlo numerical simulation to the error propagation in the Concordia diagram // Chem. Geol. 1990. V. 88, № 1/2. P. 69–83.
5. Wasserburg G.J., Jacobsen S.B., DePaolo D.J., McCulloch M.T., Wen T. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. P. 2311–2323.
6. Webster R. K. Mass spectrometric isotope dilution analysis // Methods in geochemistry / Eds A.A. Smales, L.R. Wager. N. Y.: Interscience, 1960. P. 202–246.