

УДК 543.51, 549.02

DOI: 10.24930/1681-9004-2021-21-5-712-723

## К методике определения изотопного состава Sm/Nd и Sr на ICP-MS Neptune Plus с LA приставкой NWR 213

М. В. Червяковская, В. С. Червяковский

Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15,  
e-mail: zaitseva.mv1991@gmail.com

Поступила в редакцию 25.06.2021 г., принята к печати 03.09.2021 г.

**Объект исследования.** Изотопная система Sm/Nd в ряде межлабораторных природных образцов апатита, титани-та, алланита, монацита и во внутрилабораторных пробах апатита (из карбонатитов Ильменогорского массива, Юж-ный Урал), монацита (из пегматитов Адуйского гранитного массива и его обрамления, Средний Урал) и титани-та (из кальцитовых жил Сарановского месторождения хромита, Средний Урал, и из щелочного пегматита рудни-ка Шпат, Вишневые горы, Южный Урал); изотопная система Sr в ряде межлабораторных природных образцов апа-тита и во внутрилабораторных пробах апатита (из апатит-карбонатной жилы Слюдяногорского месторождения, Иркутская область, и из карбонатитов Ильменогорского массива, Южный Урал). **Метод.** Исследование проведе-но на многоколлекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus (ThermoFisher) с при-ставкой для лазерной абляции NWR 213 (ESI), размещенном в помещении класса чистоты 7 ИСО в ЦКП “Гео-аналитик” (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). **Результаты.** В работе описаны методические подходы для изучения изотопных систем Sm/Nd и Sr в природных фосфатных и силикатных минералах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией, реализованные на оборудовании ЦКП “Геоаналитик” (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). Проведена сравнительная характеристика результатов с литературными данными по исследованию межлабораторных природных образцов, получено удовлетворительное совпадение данных. По раз-работанным методикам анализа были изучены образцы апатита (анализ Sr изотопной системы) и образцы апа-тита, монацита, титани-та (анализ Sm/Nd изотопной системы). **Заключение.** Проведенная методическая работа по ана-лизу изотопных систем Sm/Nd и Sr рекомендована для изучения различных минералов: апатит, титани-та, алланит, монацит (анализ Sm/Nd изотопной системы); апатит (анализ Sr изотопной системы). Достигнутые погрешности анализа позволяют использовать результаты для интерпретаций различных геохимических процессов.

**Ключевые слова:** лазерная абляция, изотопный состав Sm/Nd, изотопный состав Sr

### Источник финансирования

Работа выполнена в ЦКП “Геоаналитик” при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-05-00403 и в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное разви-тие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства нау-ки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680

## Determination of Sm/Nd and Sr isotopic composition using an ICP-MS Neptune Plus equipped with an NWR 213 attachment for laser ablation

Maria V. Chervyakovskaya, Vasiliy S. Chervyakovskiy

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, 15 Akad. Vonsovskogo st., Ekaterinburg 620110, Russia,  
e-mail: zaitseva.mv1991@gmail.com

Received 25.06.2021, accepted 03.09.2021

**Research subject.** The Sm/Nd isotope system was investigated using inter-laboratory natural samples of apatite, titanite, allanite, monazite, as well as intra-laboratory samples of apatite (from carbonatites, Ilmenogorsk massif, Ural), mona-zite (from pegmatites of the Aduy granite massif and its framing, Middle Urals) and titanite (from calcite veins, Saranov-

**Для цитирования:** Червяковская М.В., Червяковский В.С. (2021) К методике определения изотопного состава Sm/Nd и Sr на ICP-MS Neptune Plus с LA приставкой NWR 213. *Литосфера*, 21(5), 712–723. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-5-712-723>

**For citation:** Chervyakovskaya M.V., Chervyakovskiy V.S. (2021) Determination of Sm/Nd and Sr isotopic composition using an ICP-MS Neptune Plus equipped with an NWR 213 attachment for laser ablation. *Lithosphere (Russia)*, 21(5), 712–723. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-5-712-723>

© М.В. Червяковская, В.С. Червяковский, 2021

skoye chromite deposit, Middle Urals and from alkaline pegmatite, Shpat mine, Vishnevy mountains, South Urals). The Sr isotope system was investigated using inter-laboratory natural apatite samples and intra-laboratory apatite samples (from the apatite-carbonate vein, Slyudyanogorskoe deposit, Irkutsk region and from carbonatites, Ilmenogorsk massif, Ural). *Methods.* The research was carried using a Neptune Plus multicollector mass spectrometer with inductively coupled plasma (ThermoFisher) equipped with an NWR 213 (ESI) laser ablation attachment, located in a room of ISO class 7 at the “Geoanalyst” Center for Collective Use (IGG Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg). *Results.* The article describes methodological approaches for studying Sm/Nd and Sr isotope systems in natural phosphate and silicate minerals by inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation, implemented on the equipment of the Center for Collective Use “Geoanalyst” (IGG Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg). A comparative analysis of the obtained results with those reported in literature showed their satisfactory agreement. The developed analytical approaches were used to study apatite samples (analysis of the Sr isotope system) and those of apatite, monazite, titanite (analysis of the Sr isotope system). *Conclusions.* The developed approaches to the analysis of Sm/Nd and Sr isotopic systems can be recommended for investigating such minerals, as apatite, titanite, allanite, monazite (analysis of the Sm/Nd isotope system); apatite (analysis of the Sr isotope system). The achieved analysis errors allow the results to be used for interpreting various geochemical processes.

**Keywords:** laser ablation, Sm/Nd isotopic composition, Sr isotopic composition

#### Funding information

LA-ICP-MS study was supported by RFBR grant No. 20-05-00403 and the state assignment of Centre for Collective Use “Geoanalyst” of IGG UB RAS (No. AAAA-A18-118053090045-8). The re-equipment and comprehensive development of the Centre for Collective Use “Geoanalyst” is financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. Agreement No. 075-15-2021-680

## ВВЕДЕНИЕ

Апатит – широко распространенный минерал (Pan, Fleet, 2002; Poitrasson et al., 2002), химический и изотопный состав которого используется при петрогенетических исследованиях, а именно при анализе генезиса рудных месторождений, изотопно-геохимическом анализе и др. (см., например, (Belousova et al., 2002; Chu et al., 2009)). Минерал содержит важную информацию о двух изотопных системах Sr и Nd (Zaitsev, Bell, 1995; Rakovan et al., 1997). Вследствие чрезвычайно низкого отношения  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  (в большинстве проб апатита менее 0.0001) изотопный состав  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в минерале рассматривается в качестве исходного для магм, что открывает перспективы использования  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  изотопных данных при исследованиях происхождения магм. Традиционно для изотопного  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  анализа апатитов используется метод TIMS (термоионизационная масс-спектрометрия), для которого необходимо как минимум 4 мкг образца (3–10 нг Sr) (Charlier, 2006). Развитие техники ICP-MS (масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой) в сочетании с LA (лазерной абляцией) дает возможность изучать изменения изотопного состава Sr с пространственным разрешением до 50–100 мкм, причем со значительным сокращением времени анализа и малым “повреждением” образцов по сравнению с TIMS (Horstwood et al., 2008). Впервые изотопный *in situ* LA-ICP-MS (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией) анализ Sr в плагиоклазе и биоапатите (пробах гастропод) был описан в работе (Christensen et al., 1995) при диаметре кратера 150–300 мкм и в растровом режиме измере-

ния. Авторы работы достигли погрешности измерения изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , сравнимые с таковыми с методом TIMS.

Несмотря на большой потенциал использования метода LA-ICP-MS для анализа изотопной системы Rb/Sr, методика не стала рутинной. Восемь из одиннадцати работ, опубликованных в период с 1995 по 2006 г., в которых сообщалось об изотопном анализе Sr *in situ* методом LA-ICP-MS, в основном были сосредоточены на разработке методик. Очевидно, что существует большой потенциал и потребность в применении изотопного анализа Sr *in situ* LA-ICP-MS (Vroon et al., 2008).

С помощью LA-ICP-MS достигаются точности измерения около десятков г/т Sr и, следовательно, при оптимальных аналитических условиях (например, высоком содержании Sr и низком содержании Rb) изотопные данные Rb/Sr системы сравнимы с данными, полученными с помощью TIMS. В настоящее время различные методические работы направлены на выявление факторов, влияющих на точность и правильность полученных изотопных данных, среди которых изобарические и молекулярные помехи, масс-фракционирование прибора, уровень фона, лазерное изотопное и элементное фракционирование и статистическая обработка данных (Vroon et al., 2008; Munos et al., 2016). Основным препятствием в изотопном анализе Sr является интерференция  $^{87}\text{Rb}$  на  $^{87}\text{Sr}$ , которая требует, чтобы анализируемый материал имел чрезвычайно низкие отношения Rb/Sr < 0.02 (Vroon et al., 2008; Yang et al., 2009).

Изотопный состав Nd – важный индикатор петрогенеза и эволюции мантии земной коры. Изотопная система Sm-Nd уже давно используется как в

качестве геохронометра, так и в качестве изотопного индикатора (Lugmair, Carlson, 1978; De Paolo, 1981). Традиционный подход к определению изотопов Sm и Nd включает в себя растворение основной массы породы или минерала с последующей ионообменной хроматографией для отделения Sm и Nd от матрицы и друг от друга. Изотопный состав и содержание Sm и Nd затем определяют с помощью TIMS или ICP-MS. Хотя этот подход дает высокоточные изотопные определения, сложность отбора проб может привести к потере важной геохимической информации, сохраняющейся в пределах зерен. Изотопный анализ Sm/Nd *in situ* LA-ICP-MS характеризуется высоким пространственным разрешением, относительно высокой точностью, высокой пропускной способностью и может применяться как при анализе отдельных зерен, залитых в шашку, так и при анализе тонких срезов горных пород (шлиф). Различные акцессорные минералы, обогащенные легкими РЗЭ и имеющие достаточное содержание неодима, могут быть проанализированы LA-ICP-MS с получением качественных результатов по изотопной системе Sm/Nd. Так, в работах (Foster, Vance, 2006; McFarlane, McCulloch, 2007; Yang et al., 2008, 2009) продемонстрировано изучение *in situ* LA-ICP-MS апатита, титанита, алланита, перовскита и монацита. Основными сложностями для получения точных изотопных данных Sm/Nd системы с помощью LA-ICP-MS следующие (Fisher et al., 2011): корректировка изобарной помехи изотопа  $^{144}\text{Sm}$  на изотоп  $^{144}\text{Nd}$ ; определение инструментальных поправочных коэффициентов смещения массы для Sm и Nd; точное определение изотопного отношения  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ . Также большой сложностью является поиск стандартных образцов, так как практически все природные материалы характеризуются различиями в отношении Sm/Nd. В работе (McFarlane, McCulloch, 2007) сообщалось о разработке синтетических стандартов, но это не снимает проблему поиска и подбора природных стандартов для преодоления различий в матричных эффектах.

Также важным фрагментом при любой методике LA-ICP-MS анализа является разработка алгоритма обработки полученных данных, включающего в себя все необходимые корректировки интерференций и влияний (как правило, это оценка масс дискриминации, коррекция изобарных влияний, вклад фонового сигнала и т.д.).

#### АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРОЦЕДУРА ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения выполнялись на оборудовании MS (масс-спектрометре) Neptune Plus (ThermoFisher) с приставкой LA NWR 213 (ESI), размещенном в помещении класса чистоты 7 ИСО в ЦКП “Геоаналитик” (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург).

При анализе изотопного состава Sm/Nd системы использованы следующие образцы: стандартные стекла (Fisher et al., 2011), предоставленные Геологической службой Японии, JNd<sub>i</sub>-1 (оксид Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, концентрация Nd  $\approx 35000$  г/т;  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115 \pm \pm 7$  (TIMS) и  $0.512089 \pm 23$  (LA-ICP-MS при  $d = 40\text{--}80$  мкм) и LREE Nd<sub>j</sub> – аналог стекла JNd<sub>i</sub>-1 с добавками Ce, Pr, Sm, Eu и Gd (концентрация Nd  $\approx 12\,000$ , Sm  $\approx 5000$  г/т). Апробация методики выполнена на серии межлабораторных образцов сравнения, включающих в себя фторапатит Durango (карьер Серро-де-Меркадо, северная окраина г. Дуранго, Мексика (Yang et al., 2014; Fisher et al., 2011)); фрагмент апатита Mun Mad; титанит Hongo Canyon NM-1 (граниты, каньон Хонго, северо-восток от г. Таос, Нью-Мексико (Fisher et al., 2011)); алланит Diabosatsu (гранитный пегматит, возраст  $\approx 13$  млн лет, перевал Дайбосатсу, Яманаси, Япония (Fisher et al., 2011)); монацит Trebilcock (пегматит Trebilcock, возраст  $\approx 270$  млн лет (Fisher et al., 2011)). Методика использована при изучении зерен апатита Ар-3 (карбонатиты, Ильменогорский массив, Урал (Левин и др., 1997)); монацита OZ-1 (пегматиты Адуйского гранитного массива и его обрамления, Средний Урал, пробы В.А. Губина); титанита Т-3 (кальцитовые жилы, Сарановское месторождение хромита, Средний Урал) и Т-386 (щелочной пегматит, рудник Шпат, Вишневые горы, Южный Урал (Левин и др., 1997)).

При анализе изотопного состава Sr системы использованы следующие образцы: фторапатит Durango; синий апатит ювелирного качества Mun Mad (Мадагаскар (Yang et al., 2014)) и апатит Slyudyanka (юго-западное побережье оз. Байкал (Yang et al., 2014)). Методика использована при изучении зерен апатита Ар-2 (apatit из карбонатных жил, Слюдяногорское месторождение, Иркутская область (Калинин, Роненсон, 1957)) и Ар-3.

Исследовали отдельные кристаллы, вмонтированные в блоки (“шашки”) с использованием эпоксидной смолы. Перед анализом поверхность образцов, смонтированных в шашки, шлифовали, полировали и обрабатывали 0.5 н HNO<sub>3</sub> (3 мас. %) для удаления загрязнений.

#### Процедура измерения и обработки данных при изучении изотопной системы Sm/Nd

Оптимизацию операционных параметров MS (табл. 1) проводили до минимизации времени и погрешности измерения при достижении максимума сигналов изотопов Sm и Nd с использованием стандартных растворов одноэлементного раствора Sm и JNd<sub>i</sub>-1 в виде раствора и в виде стекла. Критерием при оптимизации операционных параметров MS и приставки LA служила согласованность полученных значений изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в стандартном стекле JNd<sub>i</sub>-1 с литературными дан-

**Таблица 1.** Операционные параметры MC Neptune Plus и LA приставки NWR 213

**Table 1.** Optimized values of operating parameters of NexION 300S mass spectrometer and NWR 213 attachment for laser ablation

Операционный параметр	Значение		
MS Neptune Plus			
Мощность радиочастотного генератора, Вт	≈1100		
Расход плазмообразующего газа Ar, л/мин	15		
Расход вспомогательного газа Ar, л/мин	1		
Расход пробоподающего газа Ar, л/мин	0.9		
Время интегрирования сигналов, с	0.131		
Количество интегрирований	1		
Число циклов	500		
LA приставка NWR 213			
Плотность энергии лазерного излучения, Дж/см <sup>2</sup>	12.5–13.5		
Частота повторения импульсов, Гц	20		
Диаметр кратера, мкм	50–80 <sup>1</sup>	13–50 <sup>2</sup>	
Расход транспортирующего газа He, мл/мин	≈400 <sup>1</sup>	500–800 <sup>2</sup>	
Время прогрева лазера, с	20		
Время работы лазера, с	50		

Примечание. Анализ изотопного состава: <sup>1</sup> Sr, <sup>2</sup> Sm/Nd.

Note. Isotopic analysis: <sup>1</sup> Sr, <sup>2</sup> Sm/Nd.

**Таблица 2.** Конфигурация коллекторов для измерения сигналов изотопов

**Table 2.** Collector configuration for measuring isotope signals

Изотопы	Коллектор								
	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Sr	<sup>82</sup> Kr	<sup>83</sup> Kr	<sup>84</sup> Sr + <sup>84</sup> Kr	<sup>85</sup> Rb	<sup>86</sup> Sr + <sup>86</sup> Kr	<sup>87</sup> Sr + <sup>87</sup> Rb	<sup>88</sup> Sr	—	—
Sm/Nd	<sup>142</sup> Nd + <sup>142</sup> Ce	<sup>143</sup> Nd	<sup>144</sup> Nd + <sup>144</sup> Sm	<sup>145</sup> Nd	<sup>146</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>149</sup> Sm	<sup>153</sup> Eu	<sup>157</sup> Gd

ными при минимальной погрешности измерения. Конфигурация коллекторов MS для измерения сигналов от изотопов: <sup>142</sup>Nd + <sup>142</sup>Ce, <sup>143</sup>Nd, <sup>144</sup>Nd + <sup>144</sup>Sm, <sup>145</sup>Nd, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>149</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd (табл. 2).

Процедура обработки данных выполнена согласно работе (Fisher et al., 2011).

Для коррекции изобарной помехи изотопа <sup>144</sup>Sm на изотоп <sup>144</sup>Nd использовали подход измерения другого изотопа мешающего элемента (в данном случае измерение изотопа <sup>149</sup>Sm) и расчет истинного сигнала изотопа <sup>144</sup>Sm, применяя известное значение изотопного отношения <sup>144</sup>Sm/<sup>149</sup>Sm, также при этом необходимо ввести поправку на масс-фракционирование.

Сигнал от изотопа <sup>144</sup>Sm с учетом масс-фракционирования рассчитывали следующим образом:

$$^{144}\text{Sm} = ^{149}\text{Sm} \left( ^{144}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} \right)_{\text{true}} \left( ^{149}\text{M}_{\text{Sm}}/^{144}\text{M}_{\text{Sm}} \right)^{\beta_{\text{Sm}}},$$

$$\text{где } \beta_{\text{Sm}} = \frac{\ln \left[ \left( \left( ^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} \right)_{\text{true}} \right) / \left( \left( ^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} \right)_{\text{meas}} \right) \right]}{\ln \left( ^{147}\text{M}_{\text{Sm}}/^{149}\text{M}_{\text{Sm}} \right)} -$$

коэффициент дискриминации масс (mass bias). (<sup>144</sup>Sm/<sup>149</sup>Sm)<sub>true</sub> – истинное значение изотопного отношения – приняли равным 0.22332, по (Isnard et al., 2005). (<sup>147</sup>Sm/<sup>149</sup>Sm)<sub>true</sub> – истинное значение изотопного отношения, принятое равным 1.08680, по (Dubois, 1992). (<sup>147</sup>Sm/<sup>149</sup>Sm)<sub>meas</sub> – измеренное значение изотопного отношения. <sup>144</sup>M<sub>Sm</sub>, <sup>147</sup>M<sub>Sm</sub> и <sup>149</sup>M<sub>Sm</sub> – атомные массы изотопов <sup>144</sup>Sm, <sup>147</sup>Sm и <sup>149</sup>Sm соответственно, по IUPAC (Berglund, Wieser, 2011).

Далее рассчитывали сигнал изотопа <sup>144</sup>Nd с учетом изобарной помехи <sup>144</sup>Sm следующим образом:

$$^{144}\text{Nd} = ^{144}(\text{Nd} + \text{Sm}) - ^{144}\text{Sm},$$

где <sup>144</sup>(Nd + Sm) – суммарный сигнал от изотопов <sup>144</sup>Nd и <sup>144</sup>Sm, измеренный в MS.

Для расчета скорректированного изотопного отношения (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd)<sub>cor</sub> на масс-фракционирование использовали экспоненциальный закон:

$$\left( ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \right)_{\text{cor}} = \left( ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \right)_{\text{meas}} \times \left( ^{143}\text{M}_{\text{Nd}}/^{144}\text{M}_{\text{Nd}} \right)^{\beta_{\text{Nd}}},$$

$$\text{где } \beta_{\text{Nd}} = \frac{\ln \left[ \left( \left( {}^{146}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd} \right)_{\text{true}} \right) / \left( \left( {}^{146}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd} \right)_{\text{meas}} \right) \right]}{\ln \left( {}^{146}\text{M}_{\text{Nd}} / {}^{144}\text{M}_{\text{Nd}} \right)}$$

коэффициент дискриминации масс.  $({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{meas}}$  – измеренное изотопное отношение с учетом корректировки изобарной помехи  ${}^{144}\text{Sm}$ .  $({}^{146}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{true}}$  – истинное значение изотопного отношения, принятое равным 0.7219, по (Wasserburg et al., 1981).  ${}^{143}\text{M}_{\text{Nd}}$  и  ${}^{144}\text{M}_{\text{Nd}}$  – атомная масса изотопов  ${}^{143}\text{Nd}$  и  ${}^{144}\text{Nd}$  соответственно, по IUPAC (Berglund, Wieser, 2011).

Для расчета скорректированного изотопного отношения  $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{cor}}$  на масс-фракционирование использовали экспоненциальный закон:

$$\left( {}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd} \right)_{\text{cor}} = \left( {}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd} \right)_{\text{meas}} \times \left( {}^{147}\text{M}_{\text{Sm}} / {}^{144}\text{M}_{\text{Nd}} \right)^{\beta_{\text{Nd}}},$$

где  $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{meas}}$  – измеренное изотопное отношение с учетом корректировки изобарной помехи.  ${}^{147}\text{M}_{\text{Sm}}$  и  ${}^{144}\text{M}_{\text{Nd}}$  – атомная масса изотопов  ${}^{147}\text{Sm}$  и  ${}^{144}\text{Nd}$  соответственно, по IUPAC (Berglund, Wuiser, 2011).

Параметр  $\epsilon_{\text{Nd}}$  (отклонение измеренного изотопного отношения  ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$  от изотопного отношения  ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$  в CHUR (chondritic uniform reservoir – однородный хондритовый резервуар), выраженное в десятичных долях, ‰),

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \left[ \frac{\left( {}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd} \right)_{\text{meas}}}{\left( {}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd} \right)_{\text{ch}}} - 1 \right] \cdot 10^4,$$

где  $({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{ch}}$  – значение изотопного отношения в CHUR, равное 0.512638 (Jacobsen, Wasserburg, 1984).

### Процедура измерения и обработки данных при изучении изотопной системы Sr

Оптимизацию операционных параметров MS (см. табл. 1) проводили до минимизации времени и погрешности измерения при достижении максимума сигналов изотопов Sr с использованием стандартного раствора Sr NBS 987. Критерием при оптимизации операционных параметров MS и приставки LA служила согласованность полученных значений изотопного отношения  ${}^{86}\text{Sr}/{}^{87}\text{Sr}$  в стандартном растворе NBS 987 с литературными данными при минимальной погрешности измерения. Конфигурация коллекторов MS для измерения сигналов от изотопов следующая:  ${}^{82}\text{Kr}$ ,  ${}^{83}\text{Kr}$ ,  ${}^{84}\text{Sr} + {}^{84}\text{Kr}$ ,  ${}^{85}\text{Rb}$ ,  ${}^{86}\text{Sr} + {}^{86}\text{Kr}$ ,  ${}^{87}\text{Sr} + {}^{87}\text{Rb}$ ,  ${}^{88}\text{Sr}$  (см. табл. 2).

Проведена отработка процедуры корректировки эффектов фракционирования, дискриминации ионов по массе и изобарных помех:  ${}^{84}\text{Kr}$  на  ${}^{84}\text{Sr}$ ,  ${}^{86}\text{Kr}$  на  ${}^{86}\text{Sr}$  и  ${}^{87}\text{Rb}$  на  ${}^{87}\text{Sr}$ .

Сигнал изотопа  ${}^{87}\text{Sr}$  с учетом изобарной помехи  ${}^{87}\text{Rb}$  рассчитали следующим образом:

$${}^{87}\text{Sr} = {}^{87}(\text{Sr} + \text{Rb}) - {}^{87}\text{Rb},$$

где  ${}^{87}(\text{Sr} + \text{Rb})$  – суммарный сигнал от изотопов  ${}^{87}\text{Sr}$  и  ${}^{87}\text{Rb}$ , измеренный в MS;  ${}^{87}\text{Rb}$  – сигнал от изотопа, полученный с использованием изотопного отношения  $({}^{87}\text{Rb}/{}^{85}\text{Rb}) = 0.386000$  (Steiger, Jäger, 1977).

Для расчета скорректированного изотопного отношения  $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{cor}}$  на масс-фракционирование использовали экспоненциальный закон:

$$\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{cor}} = \left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{meas}} \left( {}^{87}\text{M}_{\text{Sr}} / {}^{86}\text{M}_{\text{Sr}} \right)^{\beta_{\text{Sr}}},$$

$$\text{где } \beta_{\text{Sr}} = \frac{\ln \left[ \left( \left( {}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{true}} \right) / \left( \left( {}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{meas}} \right) \right]}{\ln \left( {}^{88}\text{M}_{\text{Sr}} / {}^{86}\text{M}_{\text{Sr}} \right)}$$

коэффициент дискриминации масс.  $({}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{meas}}$  – измеренное изотопное отношение с учетом корректировки изобарной помехи  ${}^{86}\text{Sr}$  (используя изотопное отношение  ${}^{83}\text{Kr}/{}^{86}\text{Kr} = 0.664162$ ).  $({}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{true}}$  – истинное значение изотопного отношения, принятое равным 8.375209, по (Steiger, Jäger, 1977).  ${}^{88}\text{M}_{\text{Sr}}$  и  ${}^{86}\text{M}_{\text{Sr}}$  – атомная масса изотопов  ${}^{88}\text{Sr}$  и  ${}^{86}\text{Sr}$  соответственно, по IUPAC (Berglund, Wuiser, 2011).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Процедура анализа экспериментальных данных отработана на образце фторапатита Durango; измеренное изотопное отношение  ${}^{86}\text{Sr}/{}^{87}\text{Sr}$  при диаметре кратера 60 мкм составляет  $0.70695 \pm 16$ , при 80 мкм –  $0.70685 \pm 8$  (табл. 3), что удовлетворительно согласуется с ранее опубликованными данными –  $0.70629 \pm 2$  (TIMS) и  $0.70638 \pm 13$  (LA-ICP-MS;  $d = 100\text{--}137$  мкм) (McFarlane, McCulloch, 2008). Таким образом, результаты измерения апатита Durango свидетельствуют о корректности данных, получаемых в рамках разработанной методики. Авторские данные по изотопному отношению  ${}^{86}\text{Sr}/{}^{87}\text{Sr}$ , полученные на серии межлабораторных образцов сравнения – апатитах Mun Mad и Slyudyanka, представлены в табл. 3; отмечено их удовлетворительное согласие с литературными данными (Yang et al., 2014).

При оптимизированных операционных параметрах MS и приставки для LA по форме сигнала после выключения лазера проведены оценки времени “инерционности” ячейки – времени удаления испарившейся пробы из абляционной ячейки (“washout time”). Для стандартных образцов при измерении изотопного состава Sr апатита Durango “washout time” составляет 7–10 с (диаметр кратера 60 и 80 мкм), апатита Mun Mad 10–15 с ( $d = 50$  мкм), апатита Slyudyanka 8–10 с ( $d = 80$  мкм).

Достигнутая точность анализа Sr изотопной системы позволяет идентифицировать и исследовать

**Таблица 3.** Изотопное отношение  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  в апатитах

**Table 3.**  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  isotope ratio in apatites

Апатит	d, мкм	$^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$	$\pm 2\text{SD}$
Durango	60	0.70695	$\pm 16$
	80	0.70685	$\pm 8$
Mun Mad	50	0.71185	$\pm 6$
Slyudyanka	80	0.70763	$\pm 7$

изотопные неоднородности в микронном масштабе в зернах апатита, полученные результаты могут быть использованы для понимания различных геохимических процессов (таких как фракционная кристаллизация, источники геохимической неоднородности, смешение магм и др.).

Процедура обработки экспериментальных данных проводилась на образце стандартного стекла JNd<sub>i</sub>-1 с известным изотопным составом. Измеренное изотопное отношение  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в стекле при диаметре кратера 25 мкм составляет  $0.512092 \pm \pm 30$  (табл. 4), что удовлетворительно согласуется с ранее опубликованными данными –  $0.512115 \pm 7$  (TIMS) и  $0.512089 \pm 23$  (LA-ICP-MS, d = 40–80 мкм) (Fisher et al., 2011). Для оценки корректности определения изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в присутствии Sm выполнено исследование стекла LREE Ndj с добавками Ce, Pr, Sm, Eu и Gd (концентрация Nd  $\approx 12\,000$ , Sm  $\approx 5000$  г/т (Fisher et al., 2011)). Значение  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  для стекла LREE Ndj составляет  $0.512089 \pm 30$ , что удовлетворительно согласуется с литературными данными. Таким образом, результаты измерения стекол JNd<sub>i</sub>-1 и LREE Ndj свидетельствуют о корректности данных, получаемых в рамках разработанной методики. Авторские данные по изотопному отношению  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  и  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , полученные на серии межлабораторных образцов сравнения (апатиты Mun Mad и Durango, титанит Hondo Canyon, алланит Diabosatsu, монацит Trebilcock), представлены в табл. 4; отмечено их удовлетворительное согласие с литературными данными (Fisher et al., 2011; Yang et al., 2014).

Для стандартных образцов при измерении изотопного состава Sm/Nd стандартного стекла JNd<sub>i</sub>-1 “washout time” составляет 5–7 с (d = 25 мкм), стандартного стекла LREE Ndj 6–8 с (d = 50 мкм), апатита Durango 6–8 с (d = 25 и 50 мкм), апатита Mun Mad 15–18 с (d = 50 мкм), титанита Hondo Canyon 13–15 с (d = 25 мкм), алланита Diabosatsu 4–6 с (d = 25 мкм), монацита Trebilcock 4–6 с (d = 13 мкм).

Достигнутая точность анализа Sm/Nd изотопной системы позволяет использовать полученные данные для различных геологических исследований, например для определения источников сноса детритовых минералов, процессов формирования земной коры, проведения различных петрогенетических исследований и др.

По разработанным методикам изучения изотопного состава Sm/Nd и Sr систем исследованы образцы апатита, титанита и монацита.

#### Изучение изотопного состава Sm/Nd и Sr систем апатита

Исследован изотопный состав Sm/Nd системы апатита Ap-3 при диаметре кратера 50 мкм и изотопный состав Sr апатитов Ap-2 и Ap-3 при диаметре кратера 80 мкм.

При измерении изотопного состава Sm/Nd в качестве стандартов для проверки правильности настройки MS и LA использовали стандарты JNd<sub>i</sub>-1 (в виде раствора и синтетического стекла) и LREE Ndj (в виде синтетического стекла). Значение изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  для JNd<sub>i</sub>-1 в виде раствора и синтетического стекла равно  $0.512117 \pm 19$  (2 $\sigma$ ) и  $0.512111 \pm 9$  (2 $\sigma$ ) соответственно в рамках данной аналитической сессии. Значение изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в синтетическом стекле LREE Ndj составляет  $0.512088 \pm 19$  (2 $\sigma$ ). В качестве стандартного образца апатита использовали Mun Mad апатит. Средневзвешенные значения изотопных отношений апатита Mun Mad  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  и  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  за время данной аналитической сессии составляют  $0.511340 \pm 28$  (2 $\sigma$ ) и

**Таблица 4.** Изотопный состав Sm/Nd в ряде стандартов и минералов

**Table 4.** Sm/Nd isotopic composition of standards and minerals

Образец	d, мкм	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\text{SD}$	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\text{SD}$
Стандартное стекло JNd <sub>i</sub> -1	25	0.512092	$\pm 30$	–	–
Стандартное стекло LREE Ndj	50	0.512089	$\pm 30$	0.2431	$\pm 6$
Апатит Durango	25	0.512435	$\pm 16$	0.0763	$\pm 1$
	50	0.512429	$\pm 13$	0.0753	$\pm 7$
Апатит Mun Mad	50	0.511336	$\pm 77$	0.0841	$\pm 1$
Титанит Hondo Canyon	25	0.512229	$\pm 137$	0.1128	$\pm 1$
Алланит Diabosatsu	25	0.512598	$\pm 13$	0.0710	$\pm 2$
Монацит Trebilcock	13	0.512610	$\pm 58$	0.2313	$\pm 1$

$0.711720 \pm 27$  (2 $\sigma$ ) соответственно. Полученные значения согласуются с литературными данными (Yang et al., 2014).

На рис. 1 представлены типичные сигналы от изотопов  $^{82}\text{Kr}$ ,  $^{83}\text{Kr}$ ,  $^{84}\text{Sr} + ^{84}\text{Kr}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{86}\text{Sr} + ^{86}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Sr} + ^{87}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ , полученные в апатитах Ар-3 и Ар-2. На рис. 2а продемонстрированы типичные сигналы от изотопов  $^{142}\text{Nd} + ^{142}\text{Ce}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{144}\text{Nd} + ^{144}\text{Sm}$ ,  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$  и  $^{157}\text{Gd}$  в апатите Ар-3. В табл. 5 и на рис. 3 представлены значения изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , а также вариации  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  по зернам в апатитах Ар-2, Ар-3 и в стандарте Mun Mad. В табл. 6 и на рис. 3а, б показаны значения изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , а также вариации  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  по зернам в апатите Ар-3 и в стандарте Mun Mad. Средневзвешенное отношение  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  в апатитах Ар-2 и Ар-3 составило  $0.707613 \pm 33$  (2 $\sigma$ , N = 5) и  $0.703969 \pm 9$  (2 $\sigma$ , N = 6) соответственно. Средневзвешенное отношение  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в апатите Ар-3 равно  $0.512223 \pm 25$  (2 $\sigma$ , N = 7),  $\epsilon_{\text{Nd}}$  – в пределах  $-7.3 \dots -9.3$ .

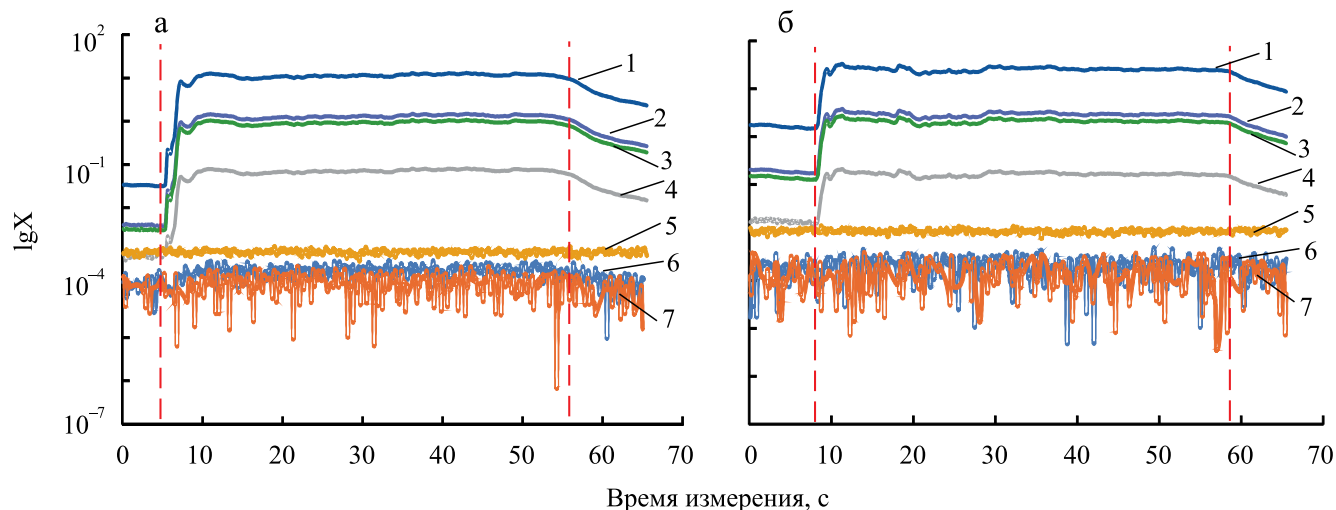
Небольшой разброс значений изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в зернах Ар-2 и Ар-3 и изотопного состава  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в апатите Ар-3 свидетельствует об однородности зерен и о том, что в момент кристаллизации расплав с большой вероятностью не претерпевал значительных изотопных изменений. Для более детальных выводов необходимы дальнейшие исследования, поиск возможных неоднородностей поверхности зерен.

### Изучение изотопного состава Sm/Nd системы титанита

Исследован изотопный состав Sm/Nd титанитов Т-3 и Т-386 при диаметре кратера 100 мкм.

При измерении изотопного состава Nd в качестве стандартов для проверки правильности настройки MS и LA использовали стандарты JNd<sub>1</sub>-1 (в виде раствора и синтетического стекла) и LREE Ndj (в виде синтетического стекла). Значение изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  для JNd<sub>1</sub>-1 в виде раствора и синтетического стекла составляет  $0.512072 \pm 25$  (2 $\sigma$ ) и  $0.512105 \pm 36$  (2 $\sigma$ ) соответственно в данной аналитической сессии. Значение изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в синтетическом стекле LREE Ndj равно  $0.512102 \pm 65$  (2 $\sigma$ ). В качестве стандартного образца титанита использовали Hondo Canyon титанит. Средневзвешенные значения изотопного отношения титанита Hondo Canyon  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  за время данной аналитической сессии составляют  $0.512206 \pm 28$  (2 $\sigma$ ). Полученные значения согласуются с литературными данными (Fisher et al., 2011).

На рис. 2б, в продемонстрированы типичные сигналы от изотопов  $^{142}\text{Nd} + ^{142}\text{Ce}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{144}\text{Nd} + ^{144}\text{Sm}$ ,  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$  и  $^{157}\text{Gd}$ , полученные в титанитах Т-3 и Т-386. В табл. 6 и на рис. 3в представлены значения изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , а также вариации  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  по зернам в титанитах Т-3 и Т-386 и в стандарте Hondo Canyon. Средневзвешенное отношение

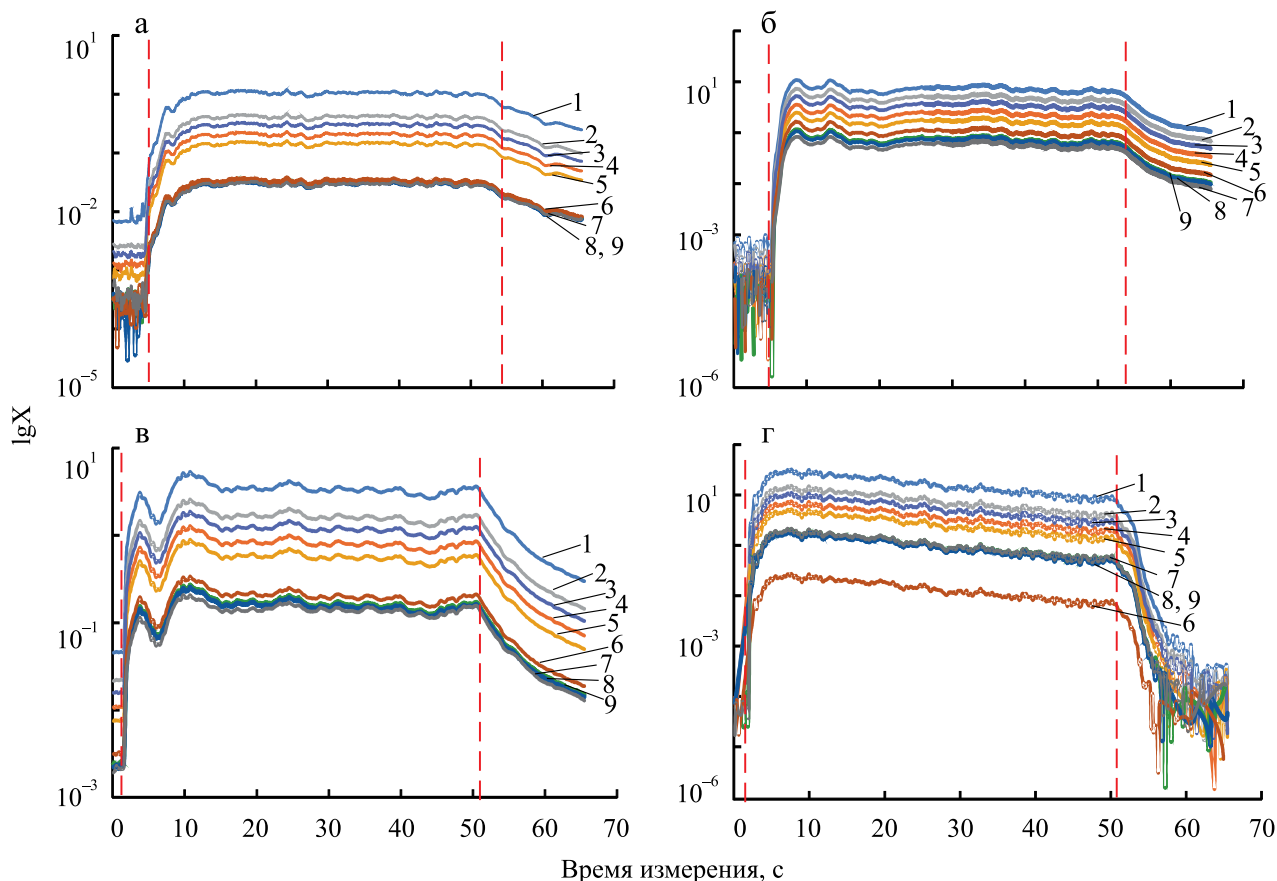


**Рис. 1.** Типичные сигналы от изотопов  $^{82}\text{Kr}$  (6),  $^{83}\text{Kr}$  (7),  $^{84}\text{Sr} + ^{84}\text{Kr}$  (4),  $^{85}\text{Rb}$  (5),  $^{86}\text{Sr} + ^{86}\text{Kr}$  (2),  $^{87}\text{Sr} + ^{87}\text{Rb}$  (3),  $^{88}\text{Sr}$  (1) в апатитах Ар-3 (а), Ар-2 (б).

Красный пунктир – момент включения (выключения) лазера. X – интенсивность сигнала, В.

**Fig. 1.** Typical signals from isotopes  $^{82}\text{Kr}$  (6),  $^{83}\text{Kr}$  (7),  $^{84}\text{Sr} + ^{84}\text{Kr}$  (4),  $^{85}\text{Rb}$  (5),  $^{86}\text{Sr} + ^{86}\text{Kr}$  (2),  $^{87}\text{Sr} + ^{87}\text{Rb}$  (3),  $^{88}\text{Sr}$  (1) in apatites Ap-3 (a), Ap-2 (b).

Red dotted line – the moment of switching on (off) the laser. X – signal intensity, V.



**Рис. 2.** Типичные сигналы от изотопов  $^{142}\text{Nd} + ^{142}\text{Ce}$  (1),  $^{143}\text{Nd}$  (4),  $^{144}\text{Nd} + ^{144}\text{Sm}$  (2),  $^{145}\text{Nd}$  (5),  $^{146}\text{Nd}$  (3),  $^{147}\text{Sm}$  (9),  $^{149}\text{Sm}$  (8),  $^{153}\text{Eu}$  (6),  $^{157}\text{Gd}$  (7) в апатите Ap-3 (а), титанитах Т-3 (б) и Т-386 (в), монаците OZ-1 (г).

Красный пунктир – момент включения (выключения) лазера. X – интенсивность сигнала, V.

**Fig. 2.** Typical signals from isotopes  $^{142}\text{Nd} + ^{142}\text{Ce}$  (1),  $^{143}\text{Nd}$  (4),  $^{144}\text{Nd} + ^{144}\text{Sm}$  (2),  $^{145}\text{Nd}$  (5),  $^{146}\text{Nd}$  (3),  $^{147}\text{Sm}$  (9),  $^{149}\text{Sm}$  (8),  $^{153}\text{Eu}$  (6),  $^{157}\text{Gd}$  (7) in apatite Ap-3 (a), titanites T-3 (б) and T-386 (в), monazite OZ-1 (г).

Red dotted line – the moment of switching on (off) the laser. X – signal intensity, V.

**Таблица 5.** Изотопное отношение  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  в апатитах Ap-2 и Ap-3

**Table 5.**  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  isotope ratio in apatites Ap-2 and Ap-3

Проба, точка	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE
Ap-2_1	0.707710	0.000063
Ap-2_2	0.707627	0.000072
Ap-2_3	0.707565	0.000073
Ap-2_4	0.707554	0.000077
Ap-2_5	0.707545	0.000091
Ap-3_1	0.703981	0.000022
Ap-3_2	0.703961	0.000023
Ap-3_3	0.703953	0.000024
Ap-3_4	0.703943	0.000022
Ap-3_5	0.703991	0.000026
Ap-3_6	0.703988	0.000022

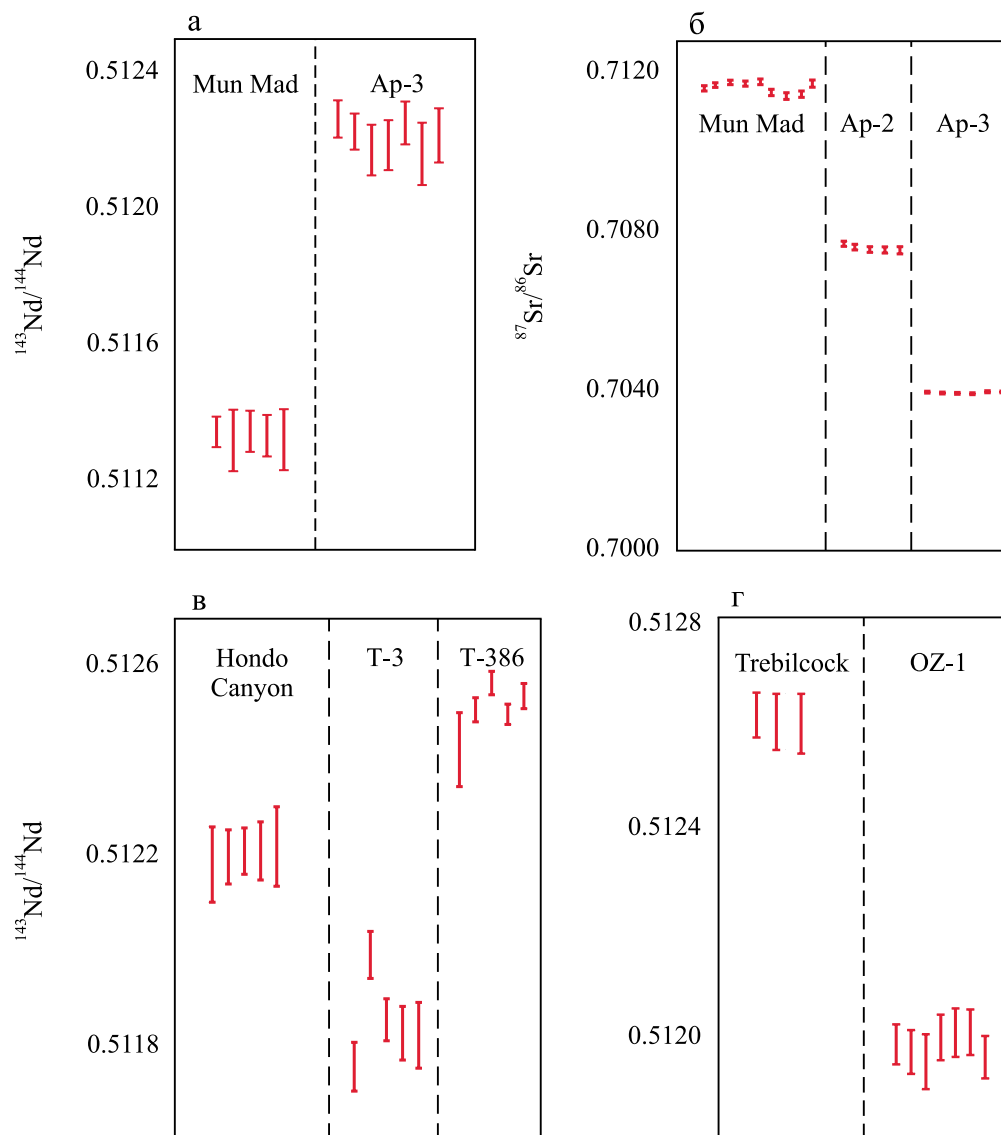
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в титанитах Т-3 и Т-386 составило  $0.511858 \pm 23$  ( $2\sigma$ ,  $N = 5$ ) и  $0.512523 \pm 12$  ( $2\sigma$ ,  $N = 5$ ) соответственно;  $\epsilon_{\text{Nd}}$  – в пределах  $-12.6 \dots -17.2$  и  $-1.4 \dots -4.2$  соответственно. Вариации отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в минералах свидетельствуют об однородности зерен.

### Изучение изотопного состава Sm/Nd системы монацита

Исследован изотопный состав Nd монацита OZ-1 при диаметре кратера 13 мкм.

При измерении изотопного состава Nd в качестве стандартов для проверки правильности настройки MS и LA использовали стандарты JNd<sub>1</sub>-1 (в виде раствора и синтетического стекла) и LREE Nd<sub>j</sub> (в виде синтетического стекла). Значение изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  для JNd<sub>1</sub>-1 в виде раствора и синтетического стекла составляет  $0.512109 \pm 23$





**Рис. 3.** Вариации изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в апатитах Mun Mad, Ap3 (а); титанитах Hondo Canyon, T-3, T-386 (в); монацитах Trebilcock, OZ-1 (г) и изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в апатитах Mun Mad, Ap-2, Ap-3 (б).

**Fig. 3.** Variations in the  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  isotope ratio in apatites Mun Mad, Ap3 (a); titanites Hondo Canyon, T-3, T-386 (в); monazites Trebilcock, OZ-1 (г) and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio in Mun Mad, Ap-2, Ap-3 apatites (б).

( $2\sigma$ ) и  $0.512114 \pm 18$  ( $2\sigma$ ) соответственно. Значение изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в синтетическом стекле LREE Ndj равно  $0.512108 \pm 28$  ( $2\sigma$ ). В качестве стандартного образца монацита использовали Trebilcock монацит. Средневзвешенные значения изотопного отношения титанита Trebilcock  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  за время данной аналитической сессии составляют  $0.512604 \pm 28$  ( $2\sigma$ ). Полученные значения согласуются с литературными данными (Fisher et al., 2011).

На рис. 2г представлены типичные сигналы от изотопов  $^{142}\text{Nd} + ^{142}\text{Ce}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{144}\text{Nd} + ^{144}\text{Sm}$ ,  $^{145}\text{Nd}$ ,

$^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$  и  $^{157}\text{Gd}$ , полученные в монаците OZ-1. В табл. 6 и на рис. 3г показаны значения изотопного отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , а также вариации  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  по зернам в монаците OZ-1 и в стандарте Trebilcock. Средневзвешенное отношение  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в монаците OZ-1 составило  $0.511980 \pm 16$  ( $2\sigma$ ,  $N = 7$ );  $\epsilon_{\text{Nd}}$  – в пределах  $-12.4 \dots -13.5$ . Вариации отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в минералах свидетельствуют об однородности зерен.

Отрицательные значения  $\epsilon_{\text{Nd}}$ , полученные в исследуемых пробах апатита, титанита и монаци-

**Таблица 6.** Изотопный состав Sm/Nd в пробах апатита Ap-3, титанита T-3, T-386 и монацита OZ-1

**Table 6.** Sm/Nd isotopic composition in Ap-3 apatite, T-3, T-386 titanite and OZ-1 monazite

Аналитическая точка	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$\epsilon_{\text{Nd}}$
Апатит Ap-3				
1	0.0755	0.512265	0.000055	-7.3
2	0.0754	0.512228	0.000053	-8.0
3	0.0753	0.512174	0.000074	-9.1
4	0.0753	0.512188	0.000073	-8.8
5	0.0757	0.512254	0.000063	-7.5
6	0.0756	0.512163	0.000092	-9.3
7	0.0751	0.512217	0.000080	-8.2
Титанит T-3				
2	0.1521	0.511759	0.000051	-17.2
3	0.1402	0.511993	0.000049	-12.6
4	0.1347	0.511857	0.000044	-15.2
5	0.1370	0.511829	0.000056	-15.8
6	0.1471	0.511824	0.000069	-15.9
Титанит T-386				
1	0.0918	0.512425	0.000078	-4.2
2	0.0919	0.512509	0.000025	-2.5
3	0.1109	0.512565	0.000025	-1.4
4	0.0993	0.512499	0.000021	-2.7
Монацит OZ-1				
1	0.1320	0.511982	0.000038	-12.8
2	0.1316	0.511967	0.000042	-13.1
6	0.1304	0.511948	0.000053	-13.5
7	0.1306	0.511995	0.000044	-12.5
8	0.1302	0.512004	0.000046	-12.4
9	0.1301	0.512005	0.000044	-12.4
10	0.1291	0.511957	0.000041	-13.3

та, означают, что породы произошли из источника, имеющего более низкое значение отношения Sm/Nd, чем хондритовый резервуар. Следовательно они произошли в результате переработки и ассимиляции древних коровых пород. Отношения Sm/Nd при первоначальном отделении их от CHUR были понижены (Фор, 1989). Для более детальных выводов необходимы дальнейшие исследования, поиск возможных неоднородностей поверхности зерен.

## ВЫВОДЫ

Представлена процедура разработки методики для изучения изотопного состава Sm/Nd и Sr систем, реализованная на ICP-MS Neptune Plus с LA NWR 213, размещенных в помещении класса чистоты ИСО 7 в ЦКП “Геоаналитик” (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). Методика изучения изотопного состава Sr системы отработана на стандартных образцах апатита, методика изучения изотопного состава Sm/Nd системы – на стандартных образцах апатита, титанита, монацита и алланита.

На основе представленных результатов можно утверждать, что метод LA-ICP-MS обеспечивает быстрое и эффективное определение степени изотоп-

ной неоднородности в пределах одного образца или отдельных зерен с аналитической точностью, позволяющей различать геологические события. Эта работа показывает важность детальных изотопных исследований *in situ* для расшифровки сложной динамики магматических систем. Точность результатов в значительной степени зависит от интенсивности сигналов изотопов Sm, Nd, Rb, Sr, которая связана с содержанием этих элементов в анализируемом материале и с количеством образца, израсходованным во время абляции (т. е. с объемом лазерного кратера).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Калинин П.В., Роненсон Б.М. (1957) Геолого-структурные особенности и генезис Слюдянских флогопитовых месторождений. *Сов. геология*, **58**, 56-73.
- Левин В.Я., Роненсон Б.М., Самков В.С. (1997) Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург: Уралгеолком, 274 с.
- Фор Г. (1989) Основы изотопной геологии. М.: Мир, 590 с.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S., Fisher N.I. (2002) Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: trace-element compositions and their relationship to host rock type. *J. Geochem. Explor.*, **76**, 45-69. doi: 10.1016/S0375-6742(02)00204-2

- Berglun M., Wieser M.E. (2011) Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, **83**(2), 397-410. doi: 10.1351/PAC-REP-10-06-02
- Charlier B.L.A., Ginibre C., Morgan D., Nowell G.M., Pearson D.G., Davidson J.P., Otley C.J. (2006) Methods for the microsampling and high-precision analysis of strontium and rubidium isotopes at single crystal scale for petrological and geochronological applications. *Chem. Geol.*, **232**, 114-133. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.015
- Christensen J.N., Halliday A.N., Lee D.C., Hall C.M. (1995) *In situ* Sr isotopic analysis by laser ablation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **136**, 79-85. doi: 10.1016/0012-821X(95)00181-6
- Chu M.F., Wang K.L., Griffin W.L., Chung S.L., O'Reilly S.Y., Pearson N.J., Iizuka Y. (2009) Apatite composition: tracing petrogenetic processes in Transhimalayan granitoids. *J. Petrol.*, **50**, 1829-1855. doi: 10.1093/petrology/egp054
- De Paolo D.J. (1981) Trace Element and Isotopic Effects of Combined Wallrock Assimilation and Fractional Crystallization. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **53**, 189-202. doi: 10.1016/0012-821X(81)90153-9
- Dubois J.C., Retali G., Cesario J. (1992) Isotopic analysis of rare earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass spectrometry. *Intern. J. Mass Spectrom., Ion Proc.*, **129**, 163-177.
- Fisher C.M., McFarlane C.R.M., Hanchar J.M., Schmitz M.D., Sylvester P.J., Lam R., Longerich H.P. (2011) Sm-Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: methods and potential natural and synthetic reference materials. *Chem. Geol.*, **284**, 1-20. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.01.012
- Foster G.L., Vance D. (2006) *In situ* Nd isotopic analysis of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS. *J. Anal. Atomic Spectrom.*, **21**, 288-296. doi: 10.1039/B513945G
- Horstwood M.S.A., Evans J.A., Montgomery J. (2008) Determination of Sr isotopes in calcium phosphates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and their application to archaeological tooth enamel. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **72**, 5659-5674. doi: 10.1016/j.gca.2008.08.016
- Isnard H., Brennetot R., Caussignac C., Caussignac N., Chartier F. (2005) Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS. *Int. J. Mass Spectrom.*, **246**, 66-73. doi: 10.1016/j.ijms.2005.08.008
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. (1984) Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**(2), 137-150. doi: 10.1016/0012-821X(80)90125-9
- Lugmair G.W., Carlson R.W. (1978) The Sm-Nd history of KREEP. *Lunar Planet. Sci. Conf. Proc.*, **1**, 689-704.
- McFarlane C.R.M., McCulloch M.T. (2007) Coupling of in-situ Sm-Nd systematics and U-Pb dating of monazite and allanite with applications to crustal evolution studies. *Chem. Geol.*, **245**, 45-60. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.07.020
- McFarlane C.R.M., McCulloch M.T. (2008) Sm-Nd and Sr isotope systematics in LREE-rich accessory minerals using LA-MC-ICP-MS. *Laser-Ablation ICPMS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada Short Course, Series 40, 117-133.
- Munoz P.M., Alves A., Guitarrari Azzone R., Cordeons P., Morano S., Sproesser W., Souza S. (2016) *In situ* Sr isotope analyses by LA-MC-ICP-MS of igneous apatite and plagioclase from magmatic rocks at the CPGeo-USP. *Braz. J. Geol.*, **46**(1), 227-243. doi: 10.1590/2317-488920160032093
- Pan Y., Fleet M.E. (2002) Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. *Rev. Miner. Geochem.*, **48**(1), 13-49. doi:10.2138/rmg.2002.48.2
- Poitras F., Hanchar J.M., Schaltegger U. (2002) The current state and future of accessory mineral research. *Chem. Geol.*, **191**, 3-24. doi: 10.1016/S0009-2541(02)00146-8
- Rakovan J., McDaniel D.K., Reeder R. (1997) Use of surface-controlled REE sectoral zoning in apatite from Llalagua, Bolivia, to determine a single-crystal Sm-Nd age. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **146**, 329-336. doi: 10.1016/S0012-821X(96)00226-9
- Steiger R.H., Jäger E. (1977) Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **36**, 359-362.
- Vroon P.Z., van der Wagt B., Koornneef J.M., Davies G.R. (2008) Problems in obtaining precise and accurate Sr isotope analysis from geological materials using laser ablation MC-ICPMS. *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**, 465-476. doi: 10.1007/s00216-007-1742-9
- Wasserburg G.J., Jacobsen S.B., DePaolo D.J., McCulloch M.T., Wen T. (1981) Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2311-2324. doi: 10.1016/0016-7037(81)90085-5
- Yang Y.H., Sun J.F., Xie L.W., Fan H.R., Wu F.Y. (2008) *In situ* Nd isotopic measurement of natural geologic materials by LA-MC-ICPMS. *Chin. Sci. Bull.*, **53**, 1062-1070. doi: 10.1007/s11434-008-0166-z
- Yang Y.H., Wu F.Y., Wilde S.A., Lui X.M., Zhang Y.B., Xie L.W., Yang J.H. (2009) *In situ* perovskite Sr-Nd isotopic constraints on the petrogenesis of the Ordovician Mengyin kimberlites in the North China Craton. *Chem. Geol.*, **264**, 24-42. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.02.011
- Yang Yue-Heng, Wu Fu-Yuan, Yang Jin-Hui, Chew David M., Xie Lie-Wen, Chu Zhu-Yin, Zhang Yan-Bin, Huang Chao. (2014) Sr and Nd isotopic compositions of apatite reference materials used in U-Th-Pb geochronology. *Chem. Geol.*, **385**, 35-55. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.07.012
- Zaitsev A., Bell K. (1995) Sr and Nd isotope data of apatite, calcite and dolomite as indicators of source, and the relationships of phosphorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **121**, 324-335. doi: 10.1007/BF02688247

## REFERENCES

- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S., Fisher N.I. (2002) Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: trace-element compositions and their relationship to host rock type. *J. Geochem. Explor.*, **76**, 45-69. doi: 10.1016/S0375-6742(02)00204-2
- Berglun M., Wieser M.E. (2011) Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, **83**(2), 397-410. doi: 10.1351/PAC-REP-10-06-02

- Charlier B.L.A., Ginibre C., Morgan D., Nowell G.M., Pearson D.G., Davidson J.P., Otley C.J. (2006) Methods for the microsampling and high-precision analysis of strontium and rubidium isotopes at single crystal scale for petrological and geochronological applications. *Chem. Geol.*, **232**, 114-133. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.015
- Christensen J.N., Halliday A.N., Lee D.C., Hall C.M. (1995) *In situ* Sr isotopic analysis by laser ablation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **136**, 79-85. doi: 10.1016/0012-821X(95)00181-6
- Chu M.F., Wang K.L., Griffin W.L., Chung S.L., O'Reilly S.Y., Pearson N.J., Iizuka Y. (2009) Apatite composition: tracing petrogenetic processes in Transhimalayan granitoids. *J. Petrol.*, **50**, 1829-1855. doi: 10.1093/ptology/egp054
- De Paolo D.J. (1981) Trace Element and Isotopic Effects of Combined Wallrock Assimilation and Fractional Crystallization. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **53**, 189-202. doi: 10.1016/0012-821X(81)90153-9
- Dubois J.C., Retali G., Cesario J. (1992) Isotopic analysis of rare earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass spectrometry. *Intern. J. Mass Spectrom., Ion Proc.*, **129**, 163-177.
- Fisher C.M., McFarlane C.R.M., Hanchar J.M., Schmitz M.D., Sylvester P.J., Lam R., Longerich H.P. (2011) Sm-Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: methods and potential natural and synthetic reference materials. *Chem. Geol.*, **284**, 1-20. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.01.012
- For G. (1989) Fundamentals of isotope geology. Moscow, Mir Publ., 590 p. (In Russ.)
- Foster G.L., Vance D. (2006) *In situ* Nd isotopic analysis of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS. *J. Anal. Atomic Spectrom.*, **21**, 288-296. doi: 10.1039/B513945G
- Horstwood M.S.A., Evans J.A., Montgomery J. (2008) Determination of Sr isotopes in calcium phosphates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and their application to archaeological tooth enamel. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **72**, 5659-5674. doi: 10.1016/j.gca.2008.08.016
- Isnard H., Brennetot R., Caussignac C., Caussignac N., Chartier F. (2005) Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS. *Int. J. Mass Spectrom.*, **246**, 66-73. doi: 10.1016/j.ijms.2005.08.008
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. (1984) Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**(2), 137-150. doi: 10.1016/0012-821X(80)90125-9
- Kalinin P.V., Ronenson B.M. (1957) Geological and structural features and genesis of the Slyudyanskiy phlogopite deposits. *Sovet. Geol.*, **58**, 56-73. (In Russ.)
- Levin V.Ya., Ronenson B.M., Samkov V.S. (1997) Alkaline-carbonatite complexes of the Urals. Ekaterinburg, Uralgeolkom Publ., 274 p. (In Russ.)
- Lugmair G.W., Carlson R.W. (1978) The Sm-Nd history of KREEP. *Lunar Planet. Sci. Conf. Proc.*, **1**, 689-704.
- McFarlane C.R.M., McCulloch M.T. (2007) Coupling of in-situ Sm-Nd systematics and U-Pb dating of monazite and allanite with applications to crustal evolution studies. *Chem. Geol.*, **245**, 45-60. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.07.020
- McFarlane C.R.M., McCulloch M.T. (2008) Sm-Nd and Sr isotope systematics in LREE-rich accessory minerals using LA-MC-ICP-MS. *Laser-Ablation ICPMS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada Short Course, Series 40, 117-133.
- Munoz P.M., Alves A., Guitarrari Azzone R., Cordeons P., Morano S., Sproesser W., Souza S. (2016) *In situ* Sr isotope analyses by LA-MC-ICP-MS of igneous apatite and plagioclase from magmatic rocks at the CPGeo-USP. *Braz. J. Geol.*, **46**(1), 227-243. doi: 10.1590/2317-488920160032093
- Pan Y., Fleet M.E. (2002) Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. *Rev. Miner. Geochem.*, **48**(1), 13-49. doi: 10.2138/rmg.2002.48.2
- Poitras F., Hanchar J.M., Schaltegger U. (2002) The current state and future of accessory mineral research. *Chem. Geol.*, **191**, 3-24. doi: 10.1016/S0009-2541(02)00146-8
- Rakovan J., McDaniel D.K., Reeder R. (1997) Use of surface-controlled REE sectoral zoning in apatite from Llalagua, Bolivia, to determine a single-crystal Sm-Nd age. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **146**, 329-336. doi: 10.1016/S0012-821X(96)00226-9
- Steiger R.H., Jäger E. (1977) Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **36**, 359-362.
- Vroon P.Z., van der Wagt B., Koornneef J.M., Davies G.R. (2008) Problems in obtaining precise and accurate Sr isotope analysis from geological materials using laser ablation MC-ICPMS. *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**, 465-476. doi: 10.1007/s00216-007-1742-9
- Wasserburg G.J., Jacobsen S.B., DePaolo D.J., McCulloch M.T., Wen T. (1981) Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2311-2324. doi: 10.1016/0016-7037(81)90085-5
- Yang Y.H., Sun J.F., Xie L.W., Fan H.R., Wu F.Y. (2008) *In situ* Nd isotopic measurement of natural geologic materials by LA-MC-ICPMS. *Chin. Sci. Bull.*, **53**, 1062-1070. doi: 10.1007/s11434-008-0166-z
- Yang Y.H., Wu F.Y., Wilde S.A., Lui X.M., Zhang Y.B., Xie L.W., Yang J.H. (2009) In situ perovskite Sr-Nd isotopic constraints on the petrogenesis of the Ordovician Mengyin kimberlites in the North China Craton. *Chem. Geol.*, **264**, 24-42. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.02.011
- Yang Yue-Heng, Wu Fu-Yuan, Yang Jin-Hui, Chew David M., Xie Lie-Wen, Chu Zhu-Yin, Zhang Yan-Bin, Huang Chao. (2014) Sr and Nd isotopic compositions of apatite reference materials used in U-Th-Pb geochronology. *Chem. Geol.*, **385**, 35-55. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.07.012
- Zaitsev A., Bell K. (1995) Sr and Nd isotope data of apatite, calcite and dolomite as indicators of source, and the relationships of phosphorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **121**, 324-335. doi: 10.1007/BF02688247