



LA-ICP-MS ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN SILICATE MINERALS ON ICP-MS NEXION 300S MASS SPECTROMETER WITH NWR 213 ATTACHMENT FOR LASER ABLATION: METHODOLOGICAL ASPECTS

M.V. Chervyakovskaya [✉], V.S. Chervyakovskiy , S.L. Votyakov 

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15 Academician Vonsovsky St, Ekaterinburg 620016, Russia

ABSTRACT. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation (LA) are widely used to study the trace element composition of minerals, including silicates; nevertheless, methodological activities in this area aimed at increasing the sensitivity and locality and reducing composition error, remain relevant. The paper describes methodological approaches for studying the trace element composition of a number of silicate minerals using NexION 300S quadrupole ICP-MS with an NWR 213 LA attachment, obtained on standard synthetic glasses NIST SRM 612 and 610, as well as a number of interlaboratory zircon standards Mud Tank, GJ-1, 91500, Plesovice, Temora-2 and clinopyroxene samples 1636 and 1780 from clinopyroxenite of the Nizhniy Tagil massif (Urals). Presented here are the metrological characteristics of the analysis technique (the accuracy in the determination of elements from Li to U) and variations in sensitivity for different elements, obtained with a crater diameter of 13, 20, 25, 50 and 100 microns. The MS sensitivity drift analysis has been performed through an 8-hour analytical session; a comparison has been made between the results obtained and the literature data; a satisfactory agreement of the results has been observed. The analytical errors allow the use of methods for conducting research in solving various geochemical problems.

KEYWORDS: mass spectrometry; laser ablation; trace element analysis; silicate minerals; LA-ICP-MS

FUNDING: The study was supported by the state assignment of the "Geoanalitik" Shared Research Facilities of IGG UB RAS (AAAA-A18-118053090045-8) and RFBR grant 20-05-00403. The re-equipment and integrated development of the "Geoanalitik" Shared Research Facilities is financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement 075-15-2021-680).

SHORT COMMUNICATION

Received: December 7, 2021

Revised: April 20, 2022

Correspondence: Maria V. Chervyakovskaya, masha_vuf_91@mail.ru

Accepted: April 27, 2022

FOR CITATION: Chervyakovskaya M.V., Chervyakovskiy V.S., Votyakov S.L., 2022. LA-ICP-MS Analysis of Trace Elements in Silicate Minerals on ICP-MS NexION 300S Mass Spectrometer with NWR 213 Attachment for Laser Ablation : Methodological Aspects. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2s), 0605. doi:10.5800/GT-2022-13-2s-0605

ЛОКАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ НА МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ NEXION 300S С ЛА ПРИСТАВКОЙ NWR 213: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

М.В. Червяковская, В.С. Червяковский, С.Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, Россия

АННОТАЦИЯ. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и лазерной абляцией (ЛА) широко применяется для изучения микроэлементного состава минералов, в том числе силикатных. Тем не менее в настоящее время методические работы в этой области, цель которых – повышение чувствительности и локальности, снижение погрешности определения, остаются актуальными. В статье описаны методические подходы к изучению микроэлементного состава ряда силикатных минералов, реализованные на квадрупольном ИСП-МС NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213, полученные на стандартных синтетических стеклах NIST SRM 612 и 610, а также на ряде межлабораторных образцов сравнения циркона Mud Tank, GJ-1, 91500, Plesovice, Temora-2 и внутрилабораторных образцов сравнения клинопироксена 1636 и 1780 из клинопироксенита Нижнетагильского массива (Урал). Представлены метрологические характеристики методики анализа (правильность определения элементов от Li до U) и вариации чувствительности по разным элементам, полученные при диаметре кратера 13, 20, 25, 50 и 100 мкм; проанализирован дрейф чувствительности МС за время аналитической сессии в течение 8 ч, проведена сравнительная характеристика полученных и литературных данных; получено удовлетворительное согласие результатов. Достигнутые погрешности анализа позволяют использовать методики для проведения исследований при решении различных геохимических проблем.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: масс-спектрометрия; лазерная абляция; микроэлементный анализ; силикатные минералы; LA-ICP-MS

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН и гранта РФФИ № 20-05-00403. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» осуществляется при поддержке Минобрнауки РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

1. ВВЕДЕНИЕ

Анализ микроэлементного состава *in situ* твердых образцов, не требующий трудоемкой пробоподготовки, включающей их химическое разложение, является приоритетным в области аналитической химии. В работе [Gray, 1985] были впервые изложены результаты анализа элементного и изотопного состава Pb в гранитах с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией проб (ЛА-ИСП-МС); в дальнейшем авторами [Jackson et al., 1992] был продемонстрирован высокий потенциал метода для микроэлементного анализа минеральных проб. В настоящее время ЛА-ИСП-МС методики широко используются в различных разделах наук о Земле; они позволяют изучать локальную неоднородность отдельных зерен минералов с чувствительностью до единиц ppb; при этом загрязнения, связанные с пробоподготовкой, сведены к минимуму.

Правильность и точность микроэлементного ЛА-ИСП-МС анализа определяется целым рядом факторов: типом масс-спектрометра (МС), его чувствительностью, разрешением и временным дрейфом, типом приставки для лазерной абляции (ЛА), длиной волны излучения и формой импульса лазера, используемым стандартом, позволяющим провести учет влияния матричных эффектов и фракционирования [Liu et

al., 2013]. Известно [Yamasaki et al., 2015], что для МС с индуктивно связанной плазмой (ИСП) характерна относительно невысокая кратковременная стабильность плазменного источника ионов, поэтому для повышения точности анализа необходимо увеличение времени задержки на массе для квадрупольного фильтра масс. При ЛА-ИСП-МС анализе уменьшение интенсивности сигнала возможно при формировании кратера и/или флуктуаций интенсивности сигнала из-за нестабильного введения образца (вследствие более стабильного введения гомогенного аэрозоля в плазму масс-спектрометрия растворов характеризуется большей стабильностью сигнала и правильностью измерения по сравнению с ЛА-ИСП-МС). Стабильное введение аэрозоля от ЛА приставки в МС без использования специальных устройств-гомогенизаторов достигается путем оптимизации параметров ЛА приставки и МС на стандартных образцах и/или внутрилабораторных образцах сравнения.

При ЛА-ИСП-МС анализе задача «преобразования» масс-спектра в концентрацию элементов осложняется вследствие ограниченного числа стандартов в виде соответствующей сертифицированной микрогомогенной матрицы минерала. В ряде случаев, когда стандарты для калибровки с подходящей матрицей недоступны, для увеличения правильности и точности анализа

в ЛА-ИСП-МС методике используется внутренняя стандартизация, заключающаяся в нахождении соотношения между измеренными и известными содержаниями элемента сравнения и «внутреннего стандарта» [Hager, 1990]. Таким образом, и до настоящего времени сохраняет актуальность проблема подбора стандартных образцов микрогомогенного состава, соответствующих по матрице природным пробам разнообразного состава и свойств. ЛА-ИСП-МС метод в приложении к разным группам минералов требует детальной проработки и начальной стадии анализа – испарения пробы и формирования аэрозоля частиц для плазменной горелки с минимизацией эффектов элементного фракционирования пробы. Методические работы в области микроэлементного ЛА-ИСП-МС анализа остаются актуальными и сегодня.

Настоящая работа посвящена описанию методики определения микроэлементного состава ряда силикатных минералов с использованием квадрупольного ИСП-МС NexION 300S и ЛА приставки NWR 213.

2. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ОБРАЗЦЫ

Для постановки методики определения содержания элементов Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U в ряде силикатных минералов использован МС NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213. Транспортировка материала пробы после абляции в горелку МС осуществлялась потоком газов He марки А (ТУ 0271–135–31323949–2005) и Ar (ГОСТ 10157–79). Методика отработана на синтетических стандартных стеклах NIST SRM 612 и 610 (содержание P3Э 36–40 и 430–460 ppm соответственно), на ряде международных образцов сравнения циркона [Mud Tank [Black, Gulson, 1978]], GJ-1 [Jackson et al., 2004], 91500 [Wiedenbeck et al., 2004], Plesovice [Slama et al., 2008], Temora-2 [Black et al., 2004]], а также на внутрилабораторных образцах клинопироксена [Shmelev, Chervyakovskaya, 2020]. Корректировка дрейфа МС осуществлялась по стандартным стеклам; для выбора оптимальных параметров работы прибора использовался стандартный раствор Smart Tune Solution фирмы Perkin Elmer, содержащий элементы Ba, Be, Ce, Co, In, Mg, Pb, Rh, U (концентрация 10 мкг/дм³).

3. МЕТОДИКА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО ЛА-ИСП-МС АНАЛИЗА

Для получения максимального и стабильного сигнала проведена оптимизация операционных параметров МС и приставки по стандартным растворам и стеклам NIST SRM 610, 612. Для достижения максимальной чувствительности МС в рабочем диапазоне масс проводилась его настройка с использованием раствора Smart Tune Solution. Оптимизировалось значение высокочастотной мощности, положение горелки, расход пробоподающего газа Ar, ионная оптика, проводилась также калибровка коллекторов. В качестве критерия

достижения оптимальных параметров МС полагалось, что интенсивность элементов в растворе Smart Tune Solution должна быть не менее 4000, 20000, 65000 и 45000 cps по Be, Mg, In и U соответственно; приборный фон на массе 220 не должен превышать 1 cps; уровень оксидов, определяемый отношением CeO/Ce, не выше 0.025, а уровень двухзарядных ионов, определяемый отношением Ce⁺⁺/Ce⁺, не выше 0.03.

Оптимизированные параметры приставки ЛА определены по стеклам NIST SRM 610, 612 и выбраны с учетом минимизации погрешности анализа, достижения максимума чувствительности анализа, снижения элементного фракционирования, получения стабильного сигнала.

При анализе содержания микроэлементов в силикатных минералах в качестве оптимизированных предлагается использовать следующие параметры МС и ЛА приставки:

- мощность генератора МС ~1100 Вт; число циклов сканирования – 1; число реплик – 500; расход плазмообразующего, вспомогательного и пробоподающего потока Ar при длине соединительной трубки МС с ЛА приставкой 1.5 м – 18.00, 1.20 и 0.94 дм³/мин соответственно; время задержки на массе – 10 мс;

- энергия лазерного излучения – 10.5–11.5 Дж/см²; частота повторения импульсов – 10 Гц; диаметр кратера 25 или 50 мкм; расход транспортирующего потока He – 400 см³/мин; время разогрева лазера – 20 с; время его работы – 50 с; траектория движения лазерного луча по стандартным стеклам – линия (скорость 70 мкм/с), по силикатным минералам – «точечная» абляция.

В работе в качестве внешнего стандарта при анализе использовались стекла NIST SRM 610 и 612, позволяющие обеспечить высокую воспроизводимость данных. Использование стекол обусловлено тем, что для силикатных минералов нет аттестованных природных образцов сравнения, для которых воспроизводимость микроэлементного состава по пробе позволяла бы использовать их в аналитической практике. Однако существенно иные физико-химические характеристики стекол (в частности, их испаряемость под пучком лазера, пониженная по сравнению с силикатными минералами плотность, составляющая по нашим оценкам ~3 г/см³ против 4.68–4.71 и 3.44–3.55 г/см³ для циркона и пироксенов соответственно) не позволяют использовать точечную абляцию, поскольку уже за непродолжительное время в стекле образуется глубокий кратер и происходит расфокусировка лазерного пучка. В настоящей работе абляция стекол проводилась с использованием линейного движения луча со скоростью 70 мкм/с по стеклу длиной ~700 мкм; при этом за время абляции лазерный пучок совершал четыре прохода.

Для корректировки дискриминации ионов по массе и фракционирования использовался «метод внутреннего стандарта», в качестве последнего принято содержание SiO₂ в мас. %, оцененное по данным электронно-зондового анализа.

Оценки уровня сигнала, чувствительности и метрологические показатели измерения стекол NIST SRM 610, 612 выполнены при диаметре кратера 13, 20, 25, 50 и 100 мкм. На рис. 1 представлен вид сигнала от изотопа ²⁰⁸Pb на стандартном стекле NIST SRM 610 при приведенных выше операционных параметрах МС и ЛА приставки и диаметре кратера 50 мкм; демонстрируется также выбор областей фонового и полезного сигналов.

Обработка результатов проводилась в программе GLITTER V4.4. с использованием внутреннего стандарта SiO₂; в качестве внешнего стандарта использовалось

стекло NIST SRM 610, измеренное методом «взятия в вилку» через десять кратеров.

Содержание микроэлементов рассчитывалось согласно [Van Achterbergh et al., 2001]:

$$conc_{ni} = (cps_{nij} / abundance_j) / (yield_{ni}),$$

где $conc_{ni}$ – концентрация элемента i в анализе n ; cps_{nij} – средняя скорость счета (за вычетом фона) изотопа j элемента i в анализе n ($cps = \text{имп}/с$); $abundance_j$ – естественная распространенность изотопа j ; – cps/ppm элемента i в анализе n . Значение $yield_{ni} = yield_{ns} \cdot Int(yield_{ni} / yield_{ns})^{std}$, где $yield_{ns}$ – cps/ppm внутреннего стандарта s

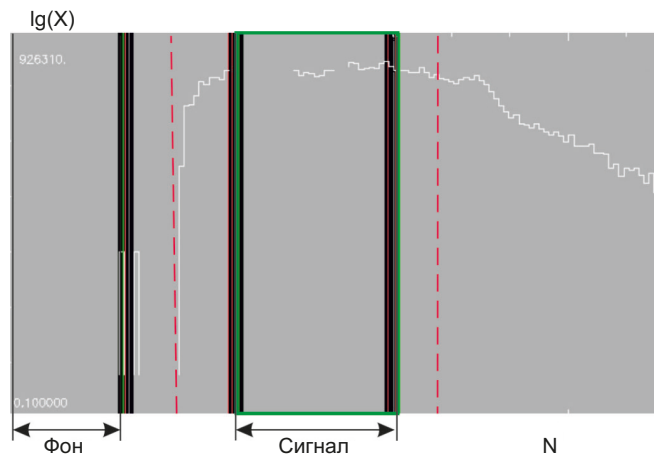


Рис. 1. Типичные сигналы изотопа ²⁰⁸Pb на стандартном стекле NIST SRM 610 при диаметре кратера 50 мкм. N – номер реплики измерения; X – интенсивность сигнала изотопа (имп/с); красные пунктиры – моменты включения – выключения лазера; стрелки – области, средние значения сигналов в которых принимаются за фон и сигнал от изотопа.

Fig. 1. Typical signals of the ²⁰⁸Pb isotope on standard glass NIST SRM 610 at crater diameters of 50 μm. N is the number of measurement replicate; X – isotope signal intensity (counts/s); red dotted lines are the moments of laser on/off; arrows are the areas where the average values of the signals are taken as the background and the isotope signal.

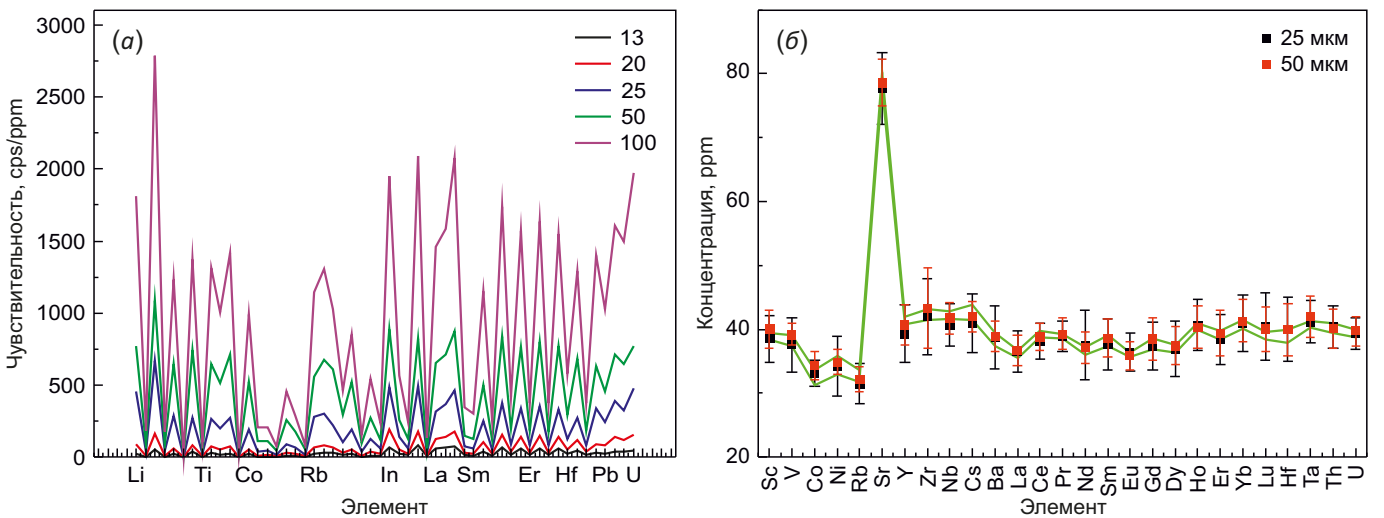


Рис. 2. Показатели чувствительности методики для определяемых элементов от Li до U в стандартном стекле NIST SRM 610 при диаметре кратера 13, 20, 25, 50, 100 мкм (а) и отклонение результатов от «истинного» значения согласно [Norman et al., 2007] (зеленые линии), для стандартного стекла NIST SRM 612 при диаметре кратера 25 и 50 мкм (б).

Fig. 2. Sensitivity indices of the technique for determination of elements from Li to U in standard glass NIST SRM 610 with a crater diameter of 13, 20, 25, 50, 100 μm (a) and deviation of the results from the "true" value, according to [Norman et al., 2007] (green lines), in standard glass NIST SRM 612 with a crater diameter of 25 and 50 μm (b).

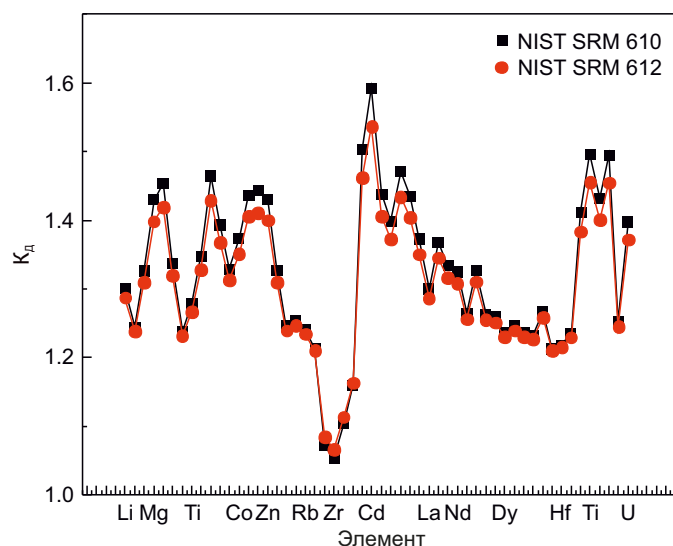


Рис. 3. Коэффициент дрейфа чувствительности K_d за восьмичасовую аналитическую сессию для определяемых элементов от Li до U в стандартных стеклах NIST SRM 610 и NIST SRM 612.

Fig. 3. Sensitivity drift coefficient K_d within the 8-h analytical session determination of elements from Li to U in standard glasses NIST SRM 610 and NIST SRM 612.

в анализе n ; $Int(yield_{ni}/yield_{ns})^{std}$ – отношение величины $yield$ элемента i в анализе n к величине $yield$ внутреннего стандарта s в анализе n , интерполированное по анализу стандарта.

На рис. 2, а, представлены вариации чувствительности методики по разным элементам на стекле NIST SRM 610 при различном значении кратера абляции; установлено, что при его увеличении от 13 до 100 мкм чувствительность определения в зависимости от выбранного элемента возрастает в 18–75 раз (в среднем в 37), а при увеличении кратера от 25 до 50 мкм – в 1.6–2.9 раза (в среднем в 2.2). Значение показателя чувствительности по стеклу NIST SRM 610 для определяемых элементов Li–U составляет 0.3–81, 0.8–190, 2.7–668, 6.6–1085, 13–2787 cps/ppm при диаметре кратера 13, 20, 25, 50 и 100 мкм соответственно. Правильность определения элементов от Li до U для стекла NIST SRM 612 при диаметре 13 и 100 мкм составляет 0.25–49 и 0.01–19 % соответственно, для NIST SRM 610 – 0.01–4.80 и 0.01–1 % соответственно.

При долговременной работе лазера происходит уменьшение его мощности, в частности, вследствие теплового расширения элементов оптической схемы лазера. Это уменьшение выше в случае использования высоких значений рабочей мощности. Неконтролируемое уменьшение мощности вызывает дрейф чувствительности МС; в работе выполнены его оценки за время одной измерительной сессии продолжительностью 8 ч. Для количественной оценки дрейфа использован коэффициент дрейфа чувствительности K_d , рассчитанный как отношение интенсивности сигнала от элемента в cps в начале аналитической сессии к соответствующей интенсивности в ее конце. На рис. 3 представлено значение K_d для определяемых элементов в стеклах NIST SRM 610 и 612: установлено, что за время

18 измерений стекла NIST SRM 610 при непрерывной работе в течение сессии наблюдается снижение чувствительности МС в 1.05–1.62 раза (в среднем в 1.3), что необходимо учитывать при выполнении анализов проб с низкой концентрацией элементов. Максимальное значение $K_d=1.6$ характерно для ^{114}Cd ; для ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{95}Mo значение K_d лежит в диапазоне 1.05–1.20; для ^7Li , ^9Be , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{74}Ge , ^{75}As , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{139}La , ^{147}Sm , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{167}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{180}Hf , ^{181}Ta , ^{232}Th $K_d=1.2$ –1.3; для ^{23}Na , ^{42}Ca , ^{51}V , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{71}Ga , ^{118}Sn , ^{135}Ba , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{153}Eu , ^{238}U $K_d=1.3$ –1.4; для ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{52}Cr , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{109}Ag , ^{115}In , ^{123}Sb , ^{133}Cs , ^{184}W , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi $K_d=1.4$ –1.5.

На основании полученных данных, с учетом погрешностей анализа, уровня аналитического сигнала, требования высокой локальности анализа при среднем размере зерен минералов до 100 мкм, для последующих аналитических работ по определению микроэлементного состава минералов в работе рекомендуется использовать абляцию при диаметре кратера 25 и 50 мкм. На рис. 2, б, представлены данные для стекла NIST SRM 612 при диаметре кратера 25 и 50 мкм по отклонению авторских аналитических результатов за четырехлетний период работы от «истинного» значения, принятого согласно [Norman et al., 2007]. В целом, можно говорить об удовлетворительном согласии результатов.

4. АПРОБАЦИЯ МЕТОДИКИ

На рис. 4 представлены данные по содержанию РЗЭ в ряде межлабораторных образцов сравнения циркона Mud Tank, Plesovice, GJ-1 и 91500; в отдельных измерениях концентрация элементов La, Pr, Nd, Sm и Eu ниже предела обнаружения методики (эти результаты на рис. 4 не представлены). Отмечено, что распределение

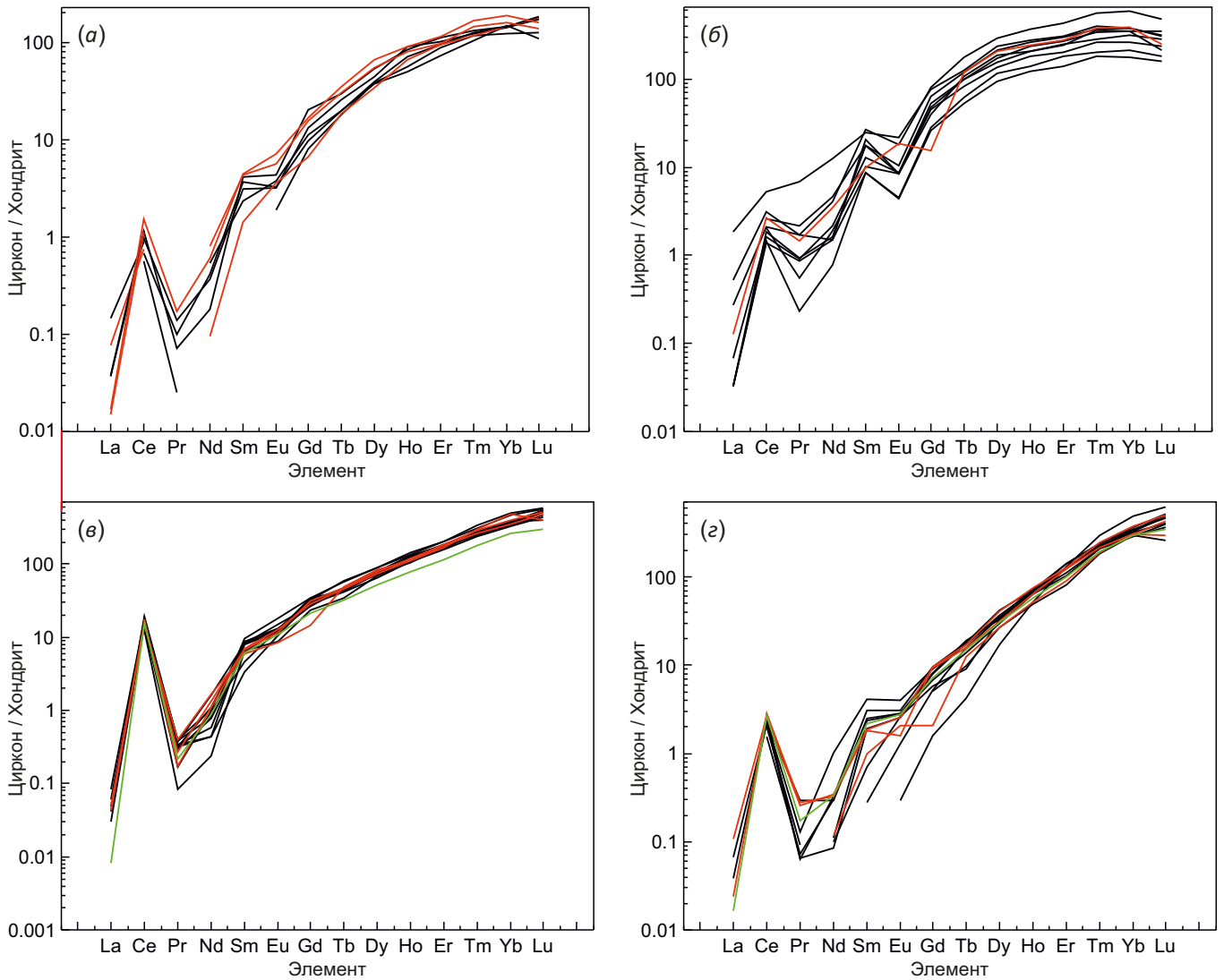


Рис. 4. Содержание РЗЭ, нормированное на хондритовый резервуар, в ряде международных образцов сравнения циркона. (а) – Mud Tank, (б) – Plesovice, (е) – GJ-1, (z) – 91500. Красные и черные линии – авторские данные (кратер 50 и 25 мкм соответственно); зеленые – данные [Wiedenbeck et al., 2004] (е) и [Piazolo et al., 2017] (z).

Fig. 4. The REE concentration normalized to the chondrite reservoir of the international comparison sample of zircon. (a) – Mud Tank, (b) – Plesovice, (e) – GJ-1, (z) – 91500. Red and black lines are the authors data (crater 50 and 25 μm respectively); green lines are the data from [Wiedenbeck et al., 2004] (e) and [Piazolo et al., 2017] (z).

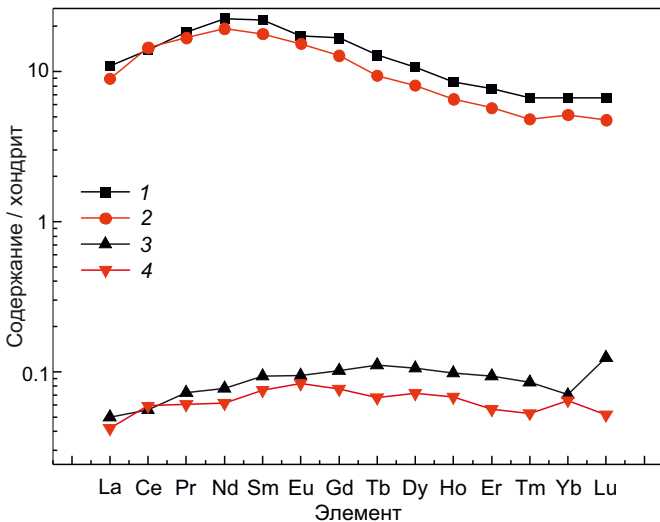


Рис. 5. Содержание РЗЭ, нормированное к хондритовому резервуару, во внутрилабораторных образцах сравнения клинопироксена 1636 (1, 2) и 1780 (3, 4) Нижнетагильского массива по авторским данным (1, 3) и данным лаборатории университета Канадзава, Япония (2, 4).

Fig. 5. The REE concentration normalized to the chondrite reservoir in intralaboratory comparison samples of clinopyroxene 1636 (1, 2) and 1780 (3, 4) from the Nizhny Tagil massif according to the authors data (1, 3) and data from the laboratory of Kanadzawa University, Japan (2, 4).

РЗЭ по зернам образцов сравнения циркона неоднородно: в различных зернах одной пробы концентрация микроэлементов значимо варьируется, вследствие чего сопоставление авторских и литературных данных по абсолютным значениям концентраций элементов представляется некорректным; тем не менее идентичный характер распределения элементов на рис. 4 свидетельствует об удовлетворительном согласии авторских и литературных данных.

На рис. 5 представлены данные по содержанию РЗЭ во внутрилабораторных образцах сравнения клинопироксена 1636 и 1780 из клинопироксенита Нижнетагильского массива (Урал) повышенной (0.21) железистости с высоким (4–5 мас. %) содержанием Al_2O_3 и низкой (0.08) железистости с невысоким (0.9 мас. %) содержанием Al_2O_3 . Авторские данные сопоставлены с таковыми, полученными в сертифицированной лаборатории университета Канадзава (Япония) на MC Agilent7500S с приставкой 193 nm ArF excimer MicroLas GeoLas Q-plus [Shmelev, Chervyakovskaya, 2020]. Содержание РЗЭ в клинопироксене 1636 варьируется в диапазоне 0.2–15 ppm (погрешность 1σ – 5–15 %); в пробе 1780 – в диапазоне 0.01–1.50 ppm (погрешность 1σ – 14–100 на границе предела обнаружения %). Представляется, что с учетом неоднородности микроэлементного состава зерен идентичный характер распределения элементов на рис. 5 свидетельствует об удовлетворительном согласии авторских данных с таковыми, полученными в сертифицированной лаборатории.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная в работе ЛА-ИСП-МС методика позволяет определять в ряде силикатных минералов элементы от Li до U, в том числе РЗЭ при их содержании выше 0.1 ppm; при более низких содержаниях анализ носит лишь качественный характер.

В 2019–2021 гг. методика использована для решения различных геохимических и геохронологических задач при изучении проб циркона из ряда геологических объектов Урала [Osipova et al., 2019], из кимберлитовых трубок и алмазоносных россыпей рек Молодо и Эбелях (Якутия) [Agashev et al., 2020], а также оливина Сибирской платформы [Chayka et al., 2020].

6. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

7. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Все авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

8. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Agashev A.M., Chervyakovskaya M.V., Serov I.V., Tolstov A.V., Agasheva E.V., Votyakov S.L., 2020. Source Rejuvenation vs. Re-Heating: Constraints on Siberian Kimberlite Origin from U-Pb and Lu-Hf Isotope Compositions and Geochemistry of Mantle Zircons. *Lithos* 364–365, 105508. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105508>.

Black L.P., Gulson B.L., 1978. The Age of the Mud Tank Carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. *Journal of Australian Geology and Geophysics* 3, 227–232.

Black L.P., Kamo S.L., Allen C.M., Davis D.W., Aleinikoff J.N., Valley J.W., Foudoulis C., 2004. Improved $^{206}Pb/^{238}U$ Microprobe Geochronology by the Monitoring of a Trace-Element-Related Matrix Effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and Oxygen Isotope Documentation for a Series of Zircon Standards. *Chemical Geology* 205 (1–2), 115–140. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.01.003>.

Chayka I.F., Sobolev A.V., Izokh A.E., Batanova V.G., Krashe-ninnikov S.P., Chervyakovskaya M.V., Kontonikas-Charos A., Kutryev A.V., Lobastov B.M., Chervyakovskiy V.S., 2020. Fingerprints of Kamafugite-Like Magmas in Mesozoic Lamproites of the Aldan Shield: Evidence from Olivine and Olivine-Hosted Inclusion. *Minerals* 10 (4), 337. <https://doi.org/10.3390/min10040337>.

Gray A.L., 1985. Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source-Mass Spectrometry. *Analyst* 110, 551–556. <https://doi.org/10.1039/AN9851000551>.

Hager J.W., 1990. Elemental Analysis of Solids Using Laser-Sampling Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. In: *Optical Spectroscopic Instrumentation and Techniques for the 1990s: Applications in Astronomy, Chemistry, and Physics*. Proceedings of the Conference (June 4–6, 1990, Las Cruces, USA). Vol. 1318. SPIE, p. 166–177. <https://doi.org/10.1117/12.22110>.

Jackson S.E., Longerich H.P., Dunning G.R., Dunning G.R., Fryer B.J., 1992. The Application of Laser-Ablation Microprobe – Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LAM-ICP-MS) to in Situ Trace-Element Determinations in Minerals. *Canadian Mineralogist* 30, 1049–1064.

Jackson S.E., Norman J.P., William L.G., Belousova E.A., 2004. The Application of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to in Situ U-Pb Zircon Geochronology. *Chemical Geology* 211 (1–2), 47–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.017>.

Liu Y.S., Hu Z.C., Li M., Gao S., 2013. Applications of LA-ICP-MS in the Elemental Analyses of Geological Samples. *Chinese Science Bulletin* 58, 3863–3878. <https://doi.org/10.1007/s11434-013-5901-4>.

Norman M.D., Pearson N.J., Sharma A., Griffin W.L., 2007. Quantitative Analysis of Trace Elements in Geological Materials by Laser Ablation ICPMS: Instrumental Operating Conditions and Calibration Values of NIST Glasses. *Geostandards and Geoanalytical Research* 20 (2), 247–261. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00186.x>.

Osipova T.A., Kallistov G.A., Zaitseva M.V., 2019. Zircon in High-Mg Diorite of the Chelyabinsk Massif (South Urals): Morphology, Geochemical Signature, and Petrogenesis

Implications. *Geodynamics & Tectonophysics* 10 (2), 289–308 (in Russian) [Осипова Т.А., Каллистов Г.А., Зайцева М.В. Циркон из высокомагнезиального диорита Челябинского массива (Южный Урал): морфология, геохимические особенности, петрогенетические аспекты // Геодинамика и тектонофизика. 2019. Т. 10. № 2. С. 289–308]. <https://doi.org/10.5800/GT-2019-10-2-0415>.

Piazolo S., Belousova E., La Fontaine A., Corcoran Ch., Cairney J.M., 2017. Trace Element Homogeneity from Micron- to Atomic Scale: Implication for the Suitability of the Zircon GJ-1 as a Trace Element Reference Material. *Chemical Geology* 456, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.001>.

Shmelev V., Chervyakovskaya M., 2020. Ultramafic Zoned Complexes of the Urals and Siberia: New Geochemical Evidence of Magmatic Origin. *Acta Geologica Sinica* 94 (S1), 58–59. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.14466>.

Slama J., Kosler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A. et al., 2008. Plešovice Zircon – a New Natural Reference Material for U-Pb and Hf Isotopic Microanalysis. *Chemical Geology* 249 (1–2), 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.11.005>.

Van Achterbergh E., Ryan C.G., Griffin W.L., 2001. GLITTER User's Manual. On-Line Interactive Data Reduction for the LA-ICP-MS Microprobe. Version 4. GEMOC, 72 p.

Wiedenbeck M., Hanchar J.M., Peck W.H., Sylvester P., Valley J., Whitehouse M., Kronz A., Morishita Y. et al., 2004. Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28 (1), 9–39. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01041.x>.

Yamasaki T., Yamashita K., Ogasawara M., Saito G., 2015. Multiple Trace Element Analyses for Silicate Minerals and Glasses by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Bulletin of the Geological Survey of Japan* 66 (9/10), 179–197.