

Реализация и опыт использования в ЦКП “Геоаналитик” методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в образцах пород

Н. Г. Солошенко, М. В. Стрелецкая, М. В. Червяковская, Д. В. Киселева

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: soloshenko@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 26.02.2024 г., принята к печати 09.04.2024 г.

Объекты исследования. Международные образцы сравнения для изучения изотопных систем Sm, Nd и Rb, Sr (AGV-2, BHVO-2); минеральные образцы – разнообразные породы и минералы. **Методы.** Анализ изотопного состава Sm, Nd и Rb, Sr проведен с использованием масс-спектрометров NeptunePlus и TritonPlus. **Цель.** Реализация методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в минеральных образцах (разнообразных породах и минералах) с использованием двух типов масс-спектрометров – многоколлекторного с индуктивно связанной плазмой NeptunePlus и с термической ионизацией TritonPlus (ThermoFisher), а также описание процедуры обработки экспериментальных данных и опыта применения методик в ЦКП “Геоаналитик” за период 2015–2023 гг. **Результаты.** Реализованные аналитические методики включали: 1) хроматографическую подготовку в колонках различного размера с использованием различных смол, оптимизированную по соотношению трудозатраты/качество результатов анализа; 2) измерение изотопных отношений на двух типах масс-спектрометров; 3) коррекцию масс-дискриминации результатов измерений изотопных отношений и определение концентраций Sm и Nd, Rb и Sr методом изотопного разбавления с применением изотопной метки смесей $^{149}\text{Sm} + ^{150}\text{Nd}$ и $^{85}\text{Rb} + ^{84}\text{Sr}$. Апробация методик выполнена на ряде международных образцов сравнения AGV-2, BHVO-2; представлены их метрологические характеристики. При использовании MC TritonPlus воспроизводимость (BHVO-2, $n = 60$) измерения изотопных отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и концентраций Sm и Nd составляют ± 0.000020 , ± 0.0004 , ± 1.3 , ± 0.4 соответственно; показатели правильности определения отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ – 0.001 и 0.25%, концентраций Sm и Nd – 2%; воспроизводимость (BHVO-2, $n = 63$) измерения изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и концентраций (Rb и Sr) составляют ± 0.0025 , ± 1.5 , $\pm 2\%$, соответственно. Неопределенность единичного измерения изотопного отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, представленная стандартной ошибкой среднего единичного измерения в образце, достигает не более 0.0025%. **Выводы.** Полученные результаты по образцам сравнения удовлетворительно согласуются с таковыми в базе GeoReM, а также с сертифицированными значениями производителя стандартов – Геологической Службы США (USGS). Описанные методики анализа применялись в ЦКП “Геоаналитик” для выполнения анализов разнообразных проб пород и минералов; в работе представлен ряд полученных экспериментальных результатов, которые в дальнейшем использованы при геохронологических построениях.

Ключевые слова: самарий, неодим, изотопный анализ, изотопное разбавление, хроматография

Источник финансирования

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН “Геоаналитик” в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН

Implementation and experience of using methods for analyzing the isotopic composition of Sm and Nd, Rb and Sr in rock samples at the Geoanalitik Center for Collective Use

Natalia G. Soloshenko, Maria V. Streletskaya, Maria V. Chervyakovskaya, Daria V. Kiseleva

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia,
e-mail: soloshenko@igg.uran.ru

Received 26.02.2024, accepted 09.04.2024

Для цитирования: Солошенко Н.Г., Стрелецкая М.В., Червяковская М.В., Киселева Д.В. (2024) Реализация и опыт использования в ЦКП “Геоаналитик” методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в образцах пород. *Литосфера*, 24(2), 364–375. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-364-375>

For citation: Soloshenko N.G., Streletskaya M.V., Chervyakovskaya M.V., Kiseleva D.V. (2024) Implementation and experience of using methods for analyzing the isotopic composition of Sm and Nd, Rb and Sr in rock samples at the Geoanalitik Center for Collective Use. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 364–375. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-364-375>

© Н.Г. Солошенко, М.В. Стрелецкая, М.В. Червяковская, Д.В. Киселева, 2024

Research subject. AGV-2 and BHVO-2 geochemical reference materials for studying the Sm, Nd and Rb, Sr isotope systems along with various rocks and mineral samples. **Materials and Methods.** An analysis of the isotopic composition of Sm, Nd and Rb, Sr was carried out using Neptune Plus and Triton Plus mass spectrometers. **Aim.** To implement analytical techniques for the isotopic composition of Sm and Nd, Rb, and Sr in various rock and mineral samples using two types of multicollector mass spectrometers – inductively coupled plasma NeptunePlus and thermal ionization TritonPlus (ThermoFisher), as well as a description of the procedure of processing experimental data and the experience in using techniques at the “Geoanalitik” shared research facilities of the IGG UB RAS for the period 2015-2023. **Results.** The analytical techniques implemented included (1) column chromatography using various ion-exchange resins, optimised for the ratio of labour costs/quality of analytical results; (2) the measurement of isotope ratios using two types of mass spectrometers; (3) the correction of mass bias of isotope ratios and the determination of Sm and Nd, Rb, and Sr concentrations by the isotope dilution method using $^{149}\text{Sm}+^{150}\text{Nd}$ and $^{85}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$ spikes. Testing of the techniques was carried out using the AGV-2 and BHVO-2 geochemical reference materials; their metrological characteristics were presented. When using TritonPlus, the reproducibility (BHVO-2, n=60) of measurements of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios and Sm and Nd concentrations are ± 0.000020 , ± 0.0004 , ± 1.3 and ± 0.4 , respectively; indicators of correctness of determining the ratios $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ – 0.001 and 0.25% and concentrations of Sm and Nd – 2%; the reproducibility (BHVO-2, n=63) of measurements of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios and concentrations (Rb and Sr) are $\pm 0.0025\%$, $\pm 1.5\%$, $\pm 2\%$, respectively. The uncertainty of a single measurement of the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio, represented by the standard error of the average single measurement in the sample, does not exceed 0.0025%. **Conclusions:** the results obtained for the geochemical reference materials are in satisfactory agreement with those provided in the GeoReM database, as well as with the certified values provided by the United States Geological Survey (USGS). The described analytical techniques are used at the “Geoanalitik” shared research facilities of the IGG UB RAS to analyse various rock and mineral samples. The work presents a number of experimental results obtained, which are subsequently used in geochronological applications.

Keywords: samarium, neodymium, isotope analysis, isotope dilution, chromatography

Funding information

The work was carried out at the Geoanalitik Center for Collective Use of the Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences (IGG UB RAS), Yekaterinburg, Russia as part of the state assignment of the IGG UB RAS No. 123011800012-9

Acknowledgements

The authors are grateful to S.L. Votyakov for initiating the work, the useful discussion of the results and editing the text, to Yu.O. Larionova and K.N. Shatagin for sharing the experience and fruitful discussion of the results, and to Yu.L. Ronkin for providing the solutions of mixed isotope spikes. We thank anonymous reviewers for constructive comments that have improved the manuscript greatly.

ВВЕДЕНИЕ

Эволюция изотопных систем Sm-Nd и Rb-Sr в минеральных объектах – временной индикатор разнообразных геологических процессов (Wasserburg et al., 1981; Горохов, 1985; McCulloch, Bennett, 1994). В настоящее время Sm-Nd и Rb-Sr методы датирования геологических объектов, включающие в себя определение изотопных отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и концентраций Sm и Nd, Rb и Sr (Сысоев и др., 1993; Blichert-Toft, Frei, 2001; Raczek et al., 2001, 2003; Cheng et al., 2008; Gregory et al., 2009; Li et al., 2011, 2021; Mitchell et al., 2011; Carlson, 2014; Alfing et al., 2021; Bai et al., 2021, 2023; Zhang et al., 2022), могут быть отнесены к числу рутинных, реализованных в большом числе аналитических геохимических лабораторий.

В настоящей работе представлено описание реализации методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в минеральных образцах, включающих в себя: 1) стадию пробподготовки; 2) измерения изотопных отношений на многоколлекторном масс-спектрометре (МС) двойной фоку-

сировки с индуктивно связанной плазмой (ИСП) NeptunePlus и многоколлекторном МС двойной фокусировки с термической ионизацией (ТИ) TritonPlus; 3) определение концентраций Sm и Nd, Rb и Sr методом изотопного разбавления с помощью изотопных меток ^{149}Sm и ^{150}Nd , ^{85}Rb и ^{84}Sr ; 4) апробацию методик на ряде международных ОС за период 2015–2023 гг. В статье также приведены данные по применению методик в ЦКП “Геоаналитик”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе измерение изотопных отношений Sm и Nd проводилось на ИСП-МС NeptunePlus и ТИМС TritonPlus (ThermoFisher); измерение изотопных отношений Rb и Sr – на TritonPlus.

Используемая вода и кислоты очищались дважды с помощью аппаратов очистки реагентов при температуре ниже температуры кипения в аппаратах Savillex DST-100 (Savillex) и Berghof (Berghof) (далее по тексту – ультрачистые). Вся посуда и оборудование для очистки реактивов в лаборатории –

из материалов PFA и PTFE, обладающих минимальной адсорбцией.

Все работы выполнялись в блоке чистых помещений класса чистоты ИСО 6 и 7.

Пробоподготовка для изотопного анализа Sm и Nd

Навески образцов массой 100 мг в виде пудры отбирали в PFA бюксы (Saville, USA), добавляли определенное количество трассера $^{149}\text{Sm} + ^{150}\text{Nd}$ и смесь концентрированных кислот: HNO_3 и HF . После добавления кислот бюксы закрывались крышкой и выдерживались в сушильном шкафу при 120°C в течение 72 ч.

По истечении выдержки при повышенной температуре образцы выпаривались до сухого остатка. Затем к нему добавляли HNO_3 и HCl в соотношении 1:3, выпаривали досуха, добавляли концентрированную HCl и снова выпаривали до сухого остатка.

На завершающем этапе процедуры вскрытия проводилась подготовка образца к хроматографии: добавляли к остатку разбавленную HNO_3 , перенесли полученный раствор в центрифужную пробирку (Eppendorf, объем 1.5 см^3) и центрифугировали раствор на скорости 7000 об/мин в течение 15 мин. Обязательное центрифугирование образца перед проведением колоночной хроматографии обусловлено допущением неполного вскрытия образцов в методе изотопного разбавления и, как следствие, возможности наличия небольшого осадка в азотнокислом растворе образца перед загрузкой в колонку. Для исключения загрязнения хроматографической смолы и поддержания скорости движения образца и элюента по колонке на высоком уровне в колонку загружали только прозрачный азотнокислый раствор образца после центрифугирования, не захватывая осадок.

Экстракционная хроматография Sm и Nd

Для экстракционной хроматографии использовались смолы TRU и LN (Triskem) с размером частиц 50–100 мкм. Смола TRU применяется для извлечения и разделения трансураниевых элементов (www.eichrom.com). Группу легких РЗЭ выделяли на колонке со смолой TRU. Процедура очистки смолы между хроматографическими сессиями заключалась в последовательном применении ультрачистой воды и соляной кислоты. Выбор типа элюента для очистки и его количество подтверждены процедурой контроля холостого опыта. Показано, что данная процедура является достаточной для сохранения значения холостого опыта колонки на приемлемом уровне, не оказывающем значимого влияния на правильность и точность последующих изотопных измерений. Между процедурами

выделения заполненные смолой колонки хранили в ультрачистой воде (Horwitz et al., 1993; McAlister, Horwitz, 2007).

На смоле LN при сочетании 0.25 М HCl и 0.75 М HCl были достигнуты приемлемые показатели селективности и эффективности в отношении Sm и Nd при сохранении достаточно высокого (более 90%) массового выхода элементов. Несмотря на это, во фракции Sm наблюдается присутствие некоторого количества Nd, связанное с моментом смены элюента и, как следствие, с уменьшением сродства Nd к смоле при увеличении концентрации HCl . Наличие Nd не оказывает значимого влияния на масс-спектрометрическое определение Sm, так как для анализа используются изотопы $^{147}, ^{149}, ^{152}\text{Sm}$, для которых изобарные наложения Nd отсутствуют. В результате хроматографического выделения получали фракции Sm и Nd в виде сухого остатка, готовые как к масс-спектрометрическому определению термоионизационным способом, так и к ионизации в индуктивно связанной плазме (Пупышев, Сермягин, 2006; Сермягин, Пупышев, 2008).

Пробоподготовка для изотопного анализа Rb и Sr

Разложение образцов выполнялось при 120°C в течение 3 сут в сосудах PFA (SavilleTM) в смеси концентрированных HF и HNO_3 , взятых в объемном соотношении 3:1. Навеску образца ($\approx 100\text{ мг}$), растертую в пудру, с дозированным количеством трассера и смесью кислот помещали в сосуд для разложения (Pin et al., 1994; Pin, Zaldugui, 1997). В качестве изотопной добавки использовали смешанный трассер $^{85}\text{Rb}-^{84}\text{Sr}$; калибровка раствора трассера была проведена в лаборатории в 2013 г. Добавляемое к образцу количество трассера рассчитывалось исходя из условий оптимального смешения и минимизации погрешностей; при несоблюдении оптимальных соотношений между трассером и природным элементом точность определения изотопного состава может быть существенно снижена (Журавлев и др., 1987). После достижения изотопного равновесия трассер–образец раствор выпаривали, сухой остаток солей обрабатывали 10 М HCl и выпаривали досуха.

Хроматографическое разделение Rb и Sr

Осуществлялось в две стадии: 1) разделение Rb и Sr; 2) доочистка Sr. При такой процедуре также происходит отделение фракций Rb и Sr от основных породообразующих элементов Fe, Na, K, Ti, Mn, Mg (Pin, Zaldugui, 1997). Сухой остаток солей растворяли в слабой HCl и после центрифугирования (7000 об/мин, 15 мин) в виде прозрачного раствора вносили в PFA хроматографическую колонку

ку с катионитом Bio-RadAG 50 × 8 (200–400 меш). Разделение Rb и Sr на этой стадии осуществляется ступенчатым элюированием 2 и 4 М HCl. Фракцию Rb выпаривали до сухого остатка и направляли на приборное измерение. Фракцию Sr выпаривали до сухого остатка, растворяли в HCl и вносили в хроматографическую колонку (катионит Sr.Spec (Triskem), 100–150 мкм). В качестве элюэнта использовали 2.3 М HCl. Фракцию Sr после второй стадии, выпаренную до сухого остатка, перед измерением обрабатывали концентрированной HNO₃ с последующим выпариванием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение изотопного состава Sm и Nd на MC NeptunePlus

Выполнен выбор оптимальных параметров работы MC, в частности расхода плазмообразующего потока газа Ar, мощности радиочастотного генератора, конфигурации коллекторов Фарадея, количества блоков и циклов, времени интегрирования сигналов. В качестве образцов сравнения использовались андезит AGV-2 и базальт BHVO-2 (United States Geological Survey, USGS, USA, www.usgs.gov).

Ввод образца осуществлялся в виде раствора в 3% HNO₃. Результат измерения изотопных отношений Nd представлялся в виде среднего значения по 7 блокам (91 цикл) измерений со стандартной ошибкой среднего; результат измерений изотопных отношений Sm – в виде среднего значения по 63 циклам измерений со стандартной ошибкой среднего. При этом значения в рамках блоков и циклов тестировались программным обеспечением на выбросы с применением 2σ-критерия.

В результатах измерения учитывались изобарные интерференции ¹⁵²CeO⁺ на ¹⁵²Sm, которые присутствуют в процедуре коррекции масс-фракционирования, по следующему принципу: $^{152}\text{масса} = ^{152}\text{Sm} + ^{152}\text{CeO}^+$.

Воспроизводимость и правильность измерения изотопных отношений Nd оценивались по отношению ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd в стандартном растворе JNdi-1 (Tanaka et al., 2000, 2021), равному 0.512106 ± 7 (2σ, n = 27); коррекция масс-дискриминации проводилась по экспоненциальному закону с учетом того, что ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219. Для оценки воспроизводимости измерения изотопных отношений Sm использовался раствор чистого Sm₂O₃. ¹⁴⁹Sm/¹⁴⁷Sm = 0.92166 ± 4 (2σ, n = 35, 2σ-критерий определения выбросов); коррекция масс-дискриминации проводилась по экспоненциальному закону по ¹⁴⁸Sm/¹⁵⁴Sm = 0.49419.

Значение холостого опыта для Sm и Nd составляло 30 и 50 пкг соответственно.

Определение изотопного состава Sm и Nd на MC TritonPlus

Выполнен выбор оптимальных параметров работы MC, в частности температуры ионизатора и испарителя, скоростей их нагрева, конфигурации коллекторов Фарадея, количества блоков и циклов, времени интегрирования сигналов. Измерения изотопных отношений Nd и Sm выполняли в статическом режиме на рениевых лентах (испаритель и ионизатор) из раствора 3% HNO₃ с активатором 0.1 М H₃PO₄.

Результат измерения изотопных отношений Nd в образце представлялся в виде среднего значения по 9 блокам измерений со стандартной ошибкой среднего (всего 90 циклов), Sm – в виде среднего значения по 60 циклам измерений со стандартной ошибкой среднего. При обработке данных учитывали выбросы по 2σ-критерию и проводили коррекцию на интерференцию по ¹⁵²CeO⁺ аналогично таковой при обработке данных, полученных на MC NeptunePlus.

Воспроизводимость и правильность измерения изотопных отношений Nd оценивались по стандарту JNdi-1; отношение ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd составило 0.512112 ± 11 (2σ, n = 47, 2σ-критерий определения выбросов); коррекция масс-дискриминации проводилась по экспоненциальному закону по ¹⁴⁸Nd/¹⁴⁴Nd = 0.241578. Для оценки воспроизводимости измерения изотопных отношений Sm использовали раствор чистого ¹⁴⁹Sm/¹⁴⁷Sm = 0.92167 ± 3 (2σ, n = 35, 2σ-критерий определения выбросов), коррекцию масс-дискриминации проводили по экспоненциальному закону по ¹⁴⁸Sm/¹⁵⁴Sm = 0.49419.

Значение холостого опыта для Sm и Nd составляло 19 и 28 пкг соответственно.

В настоящей работе для коррекции масс-дискриминации, возникающей при измерении, и получения концентраций Sm и Nd применялся метод изотопного разбавления с изотопной меткой в виде смешанного трассера ¹⁴⁹Sm и ¹⁵⁰Nd (Костицын, Журавлев, 1987).

Апробация методик определения изотопного состава Sm и Nd

Результаты, полученные для международных ОС андезита AGV-2 и базальта BHVO-2, представлены в табл. 1. Все результаты анализа тестировали на выбросы критерием 2σ. Затем по значениям, удовлетворяющим тесту, для отношения ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd рассчитывались стандартное отклонение SD и погрешность при доверительной вероятности 95%: $SD = \sqrt{1/(N-1) \times \sum_{i=1}^N (x_i - x_{av})^2}$, где N – число значений ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd после 2σ-теста на выбросы; x_i – величина i-го значения ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd; x_{av} – среднее значение величины ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, рассчитанное по всем

Таблица 1. Содержание Nd и Sm, г/т, значение отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, стандартное отклонение (повторяемость) результатов измерения (SD) в ОС AGV-2 и BHVO-2 согласно авторским данным за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г. в сопоставлении с опубликованными и сертифицированными данными (USGS и GeoReM)

Table 1. Nd and Sm concentration, ppm, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio, standard deviation (repeatability) of measurement results (SD) in the AGV-2 and BHVO-2 reference materials according to the author's data for the period from March 2015 to December 2023 in comparison with published and certified data (USGS and GeoReM)

Источник данных		Nd	$\pm\Delta_{p=0.95}^*$	Sm	$\pm\Delta_{p=0.95}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	SD
AGV-2							
Референсные значения	USGS (www.usgs.gov)	30.00	2.00	5.70	0.30	0.512786	0.000014
	GeoReM (www.georem.mpch-mainz.gwdg.de)	30.49	0.47	5.509	0.078		
Авторские данные	NeptunePlus (n = 15)**	30.31	0.47	5.47	0.080	0.512767	0.000018
	TritonPlus (n = 32)**	30.52	0.35	5.40	0.08	0.512785	0.000008
BHVO-2							
Референсные значения	USGS	25.00	1.80	6.20	0.40	0.512979	0.000014
	GeoReM	24.27	0.25	6.023	0.057		
Авторские данные	NeptunePlus (n = 21)**	24.50	0.10	6.09	0.06	0.512983	0.000015
	TritonPlus (n = 60)**	24.30	0.16	6.00	0.08	0.512982	0.000020

*Здесь и в табл. 2 в качестве погрешности для данных USGS приведено значение стандартного отклонения SD, для базы GeoReM и авторских данных – погрешность $\Delta_{p=0.95}$ при доверительной вероятности 95% (www.georem.mpch-mainz.gwdg.de).

**Здесь и в табл. 2 число измерений с учетом выбросов по 2 σ -критерию.

*Here and in the Table 2 SD (standard deviation) is indicated as an error for the USGS data, while $\Delta_{p=0.95}$ at a confidence level of 95% is indicated as an error for the GeoReM database (www.georem.mpch-mainz.gwdg.de) and author's data.

**Here and in the Table. 2 number of measurements without outliers identified using the 2 σ criterion.

значениям после 2 σ -теста на выбросы; $\Delta_{p=0.95} = Z \times \sigma / \sqrt{N}$, где Z – квантиль нормального распределения, равный при 95% доверительной вероятности 1.96; σ / \sqrt{N} – среднеквадратическое отклонение значений от среднего.

Полученные результаты по ОС (см. табл. 1) удовлетворительно согласуются с таковыми в базе GeoReM, а также с сертифицированными значениями производителя стандартов – Геологической службы США (USGS), что позволяет использовать реализованные методики анализа изотопной системы Sm/Nd для изучения различных типов пород и минералов. Вариации по содержанию Nd и Sm, значению $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, стандартному отклонению (повторяемости) результатов измерения (SD) в ОС AGV-2 и BHVO-2 за период измерения с марта 2015 г. по декабрь 2023 г. представлены на рис. 1 и свидетельствуют об удовлетворительной долговременной сходимости результатов.

Определение изотопного состава Rb и Sr на MC TritonPlus

Для анализа Sr использовали одноленточный режим, для Rb – двухленточный источник ионов с рениевыми лентами. Фракцию Sr растворяли в 3%

HNO_3 и наносили с 1 мкл активатора оксида тантала на предварительно дегазированную ленту. Для Sr регистрировали сигналы 9 блоков по 10 циклов, для Rb измеряли 1 блок из 30 циклов (Platzner et al., 1997; Triton User Hardware Manual, 2002). Заключительная стадия анализа образцов методом двойного изотопного разбавления заключалась в математической обработке результатов измерения смесей трасер-образец с вычислением изотопных отношений Rb и Sr в образце, а также концентраций Rb и Sr в соответствии с работой (Журавлев и др., 1987).

В качестве образцов сравнения использовался андезит AGV-2 и базальты BHVO-2 (Jochum et al., 2016) (USGS, www.usgs.gov).

Холостой опыт всей аналитической процедуры на одну пробу (кислотное разложение и колоночная хроматография) составлял 0.2 нг для Rb и 1.4 нг для Sr.

Воспроизводимость и правильность измерения изотопных отношений Sr оценивались по стандарту NISTSRM987; отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составило 0.710256 ± 14 (2 σ , n = 76, 2 σ -критерий определения выбросов); коррекция масс-дискриминации проводилась по отношению $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.3752$ по экспоненциальному закону согласно (Wasserburg et al., 1981).

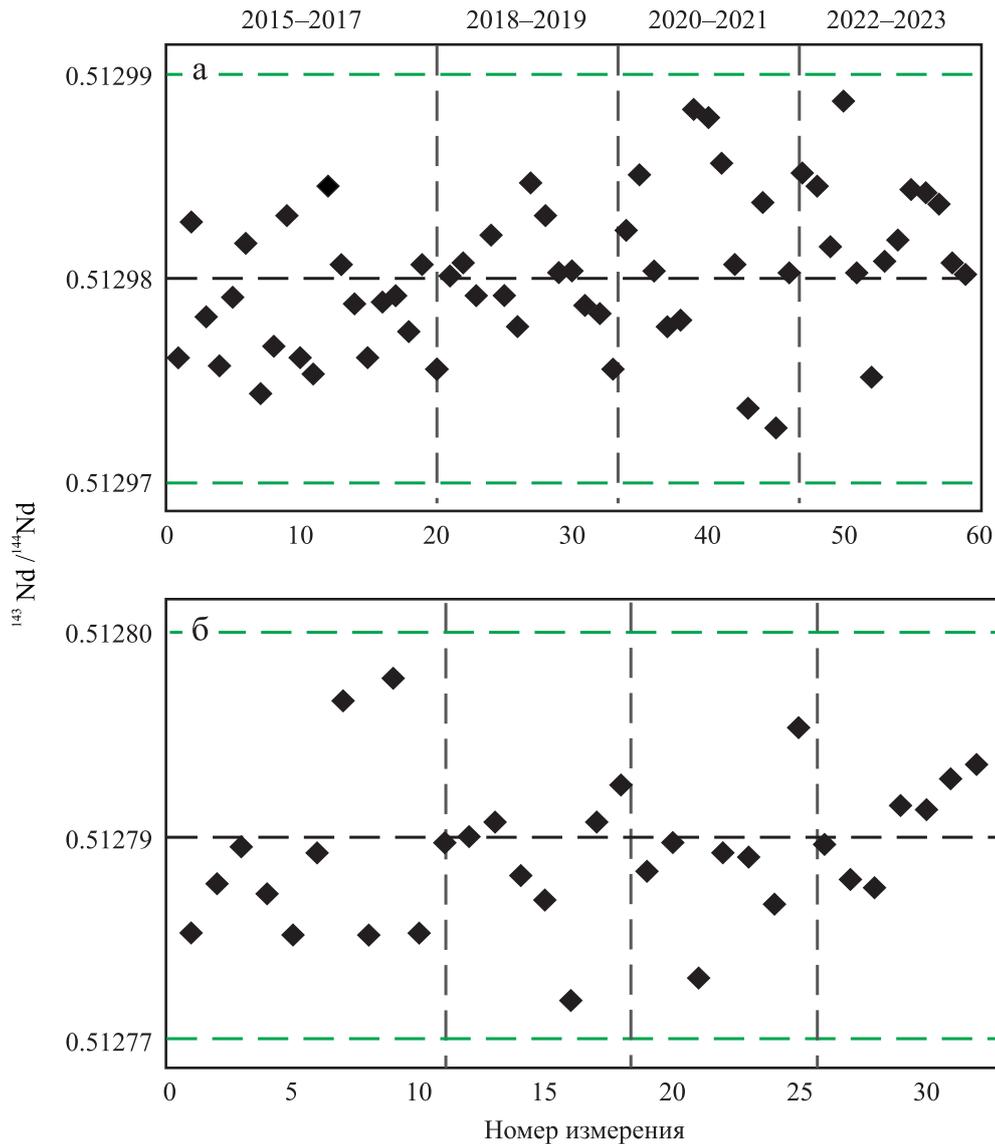


Рис. 1. Вариации изотопного отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в ОС BHVO-2 (а) и AGV-2 (б) за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г.

Горизонтальные черные и зеленые штриховые линии – средние значения и допустимые стандартные отклонения, согласно данным базы GeoReM.

Fig. 1. Variations in the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio in the BHVO-2 (a) and AGV-2 (б) reference materials for the period from March 2015 to December 2023.

Horizontal black and green dashed lines are average values and acceptable standard deviations according to the GeoReM database.

Апробация методики определения изотопного состава Rb и Sr

Результаты контроля, полученные для разных навесок при анализе разных партий образцов за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г., представлены в табл. 2 и на рис. 2. Определение изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и массовых концентраций Rb

и Sr в ОС BHVO-2, AGV-2 показало, что значения удовлетворительно согласуются с таковыми в базе GeoReM, а также с сертифицированными значениями производителя стандартов – Геологической службы США (USGS), что позволяет использовать реализованные методики анализа изотопной системы Sm/Nd для изучения различных типов пород и минералов.

Таблица 2. Содержание Rb и Sr, г/т, значение отношений $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, стандартное отклонение (повторяемость) результатов измерения (SD) в ОС AGV-2 и BHVO-2 согласно авторским данным за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г. в сопоставлении с опубликованными и сертифицированными данными (USGS и GeoReM)

Table 2. Rb and Sr concentrations, ppm, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, standard deviation (repeatability) of measurement results (SD) in the AGV-2 and BHVO-2 reference materials according to the author's data for the period from March 2015 to December 2023 in comparison with published and certified data (USGS and GeoReM)

Источник данных		Rb	$\pm\Delta_{p=0.95}^*$	Sr	$\pm\Delta_{p=0.95}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SD
AGV-2							
Референсные значения	USGS (www.usgs.gov)	68.6	2.3	658.0	17.0	0.703995	0.000060
	GeoReM (www.georem.mpch-mainz.gwdg.de)	67.79	0.66	659.5	5.7	0.703992	0.000033
Авторские данные	TritonPlus (n = 28)**	68.3	1.5	674.0	11.0	0.703973	0.000013
BHVO-2							
Референсные значения	USGS (www.usgs.gov)	9.3	0.8	391.0	10.0	0.703482	0.000034
	GeoReM (www.georem.mpch-mainz.gwdg.de)	9.261	0.096	394.1	1.7	0.703478	0.000034
Авторские данные	TritonPlus (n = 63)**	9.5	0.18	400.0	9.0	0.703470	0.000017

Практическое использование методик

Описанные методики анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr использованы в ЦКП УрО РАН "Геоаналитик" за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г. при выполнении анализов разнообразных проб пород и минералов. В табл. 3, 4 приведены типичные результаты, полученные для гнейсов и гранитов Мурзинско-Адуйского метаморфического комплекса (Ферштатер и др., 2019). Экспериментальные данные использованы при геохронологических построениях. Определен диапазон содержания Sm и Nd в пробах, в рамках которых корректно применение реализованных методик, при этом в качестве критерия корректности и правильности полученных аналитических данных полагалось их удовлетворительное согласие с аналогичными данными, полученными в мировых лабораториях, а также с представлениями об исследованном геологическом объекте.

ВЫВОДЫ

1. В работе описаны реализация методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в минеральных образцах и процедура обработки данных, включающие следующие этапы: 1) хроматографическую подготовку с использованием смол Dowex 50 × 8 (BioRad), TRU, LN и Sr.Spec (Triskem); 2) измерение изотопных отношений на двух типах MC – многоколлекторного с индуктивно связанной плазмой NeptunePlus и термической ионизацией TritonPlus; 3) коррекцию масс-дискриминации результатов измерений изотопных отношений и определение концентраций Sm и Nd, Rb и Sr ме-

тодом изотопного разбавления с использованием изотопной метки смесей $^{149}\text{Sm} + ^{150}\text{Nd}$ и $^{85}\text{Rb} + ^{84}\text{Sr}$. Апробация методик выполнена на ряде международных образцов сравнения AGV-2, BHVO-2.

2. Представлены метрологические характеристики реализованных методик анализа Sm и Nd: при использовании MC Neptune повторяемость измерения изотопных отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и концентраций Sm и Nd составляет ± 0.000018 , ± 0.0004 , ± 1.3 и ± 0.3 соответственно; показатели правильности отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ – 0.001 и 0.25% и концентраций Sm и Nd – 2%. При использовании MC TritonPlus повторяемость (BHVO-2, n = 60) измерения изотопных отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и концентраций Sm и Nd составляют ± 0.000020 , ± 0.0004 , ± 1.3 и ± 0.4 соответственно; показатели правильности определения отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ – 0.001 и 0.25% и концентраций Sm и Nd – 2%. Неопределенность единичного измерения изотопного отношения, представленная стандартной ошибкой среднего единичного измерения в образце, составляет не более 0.0025%.

3. Представлены метрологические характеристики реализованных методик анализа Rb и Sr. При использовании MC TritonPlus воспроизводимость (BHVO-2, n = 63) измерения изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и концентраций (Rb и Sr) составляют ± 0.0025 , ± 1.5 , $\pm 2.0\%$ соответственно. Неопределенность единичного измерения изотопного отношения, представленная стандартной ошибкой среднего единичного измерения в образце, равна не более 0.0025%.

4. Результаты по образцам сравнения удовлетворительно согласуются с таковыми в базе GeoReM,

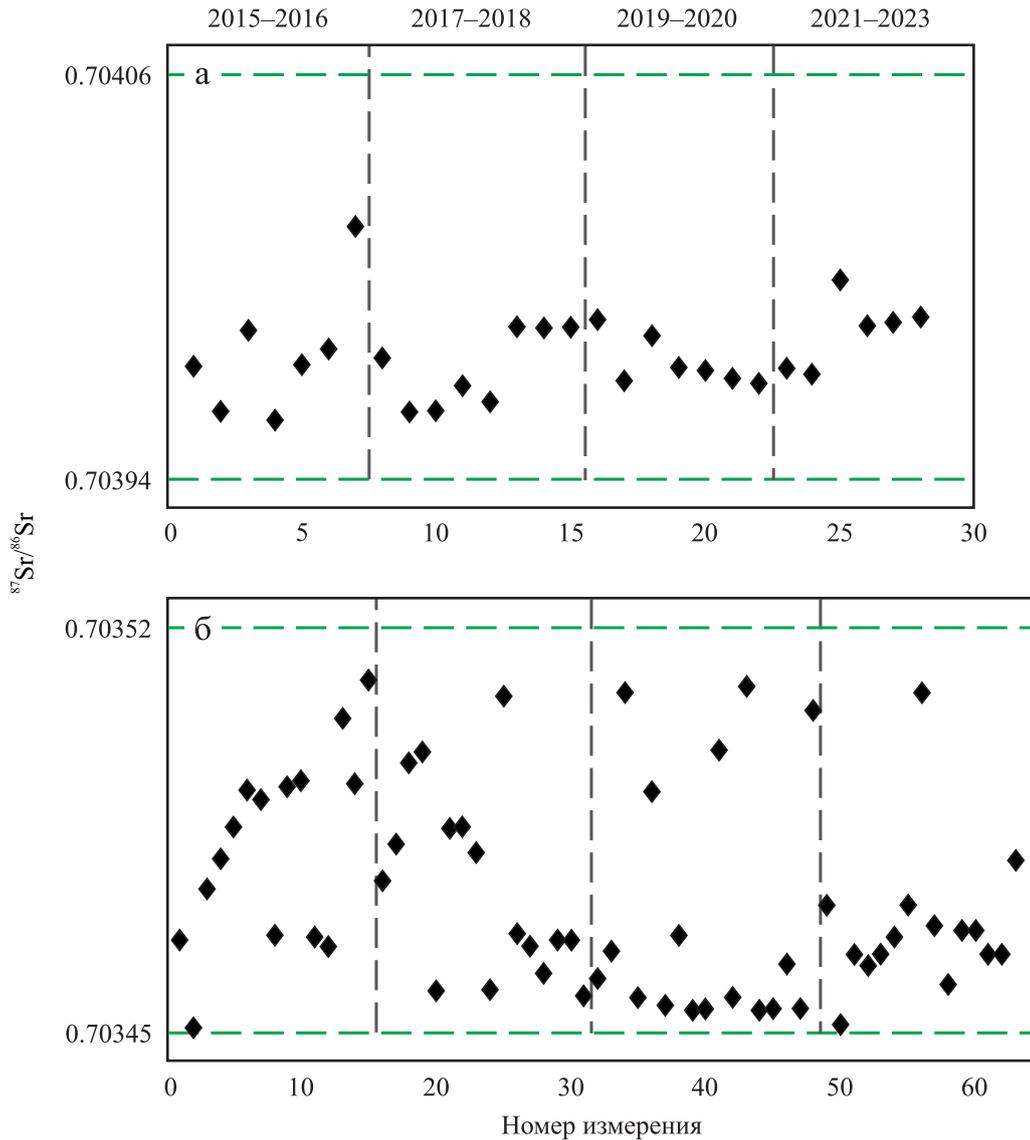


Рис. 2. Вариации изотопного отношения $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в ОС AGV-2 (а) и BHVO-2 (б) за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г.

Горизонтальные зеленые штриховые линии – допустимые стандартные отклонения, согласно данным базы GeoReM.

Fig. 2. Variations in the $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios in the AGV-2 (a) and BHVO-2 (б) reference materials for the period from March 2015 to December 2023.

Horizontal green dashed lines are acceptable standard deviations according to the GeoReM database.

а также с сертифицированными значениями производителя стандартов – Геологической службы США (USGS), что позволяет использовать реализованные методики анализа изотопной системы Sm и Nd, Rb и Sr для изучения различных типов пород и минералов.

5. Показана возможность применения реализованных методик для анализа образцов в широком диапазоне концентраций РЗЭ, а также для фракций с ультрамалыми содержаниями Nd (от 0.20 г/т) и Sm (от 0.06 г/т); при этом в качестве критерия кор-

ректности полученных аналитических данных полагалось их удовлетворительное согласие с аналогичными данными, полученными в мировых лабораториях, а также с представлениями об исследованном геологическом объекте.

5. Описанные методики определения изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г. использованы при выполнении в ЦКП УрО РАН “Геоаналитик” анализов разнообразных проб горных пород и минералов.

Таблица 3. Содержание Sm и Nd, г/т, значения отношений $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ для гнейсов и гранитов Мурзинско-Адуйского метаморфического комплекса (Ферштатер и др., 2019) (по данным методики на MC TritonPlus)**Table 3.** Sm and Nd concentrations, ppm, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios for gneisses and granites of the Murzinka-Adui metamorphic complex (Fershtater et al., 2019) (obtained by TIMS using the TritonPlus mass-spectrometer)

Проба	Sm	Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$
<i>Гнейсы</i>						
196	4.66	33.52	0.08412	0.00025	0.512348	0.000007
144	4.51	17.88	0.15255	0.00046	0.512106	0.000006
134	4.01	15.81	0.15343	0.00046	0.512888	0.000006
210/43	3.94	24.63	0.09681	0.00029	0.513034	0.000017
220/50	4.93	24.71	0.12060	0.00036	0.512684	0.000009
93	3.74	20.75	0.10902	0.00033	0.512722	0.000014
<i>Граниты</i>						
116	1.15	5.49	0.12709	0.00038	0.512625	0.000010
846	3.17	19.96	0.09587	0.00029	0.512691	0.000014
220/38.5	13.87	125.99	0.06656	0.00020	0.511695	0.000005
128/52.2	6.84	59.69	0.06926	0.00021	0.511756	0.000006
126	2.14	14.54	0.08880	0.00027	0.511604	0.000014
78	3.30	18.08	0.11045	0.00033	0.511795	0.000008

Таблица 4. Содержание Rb и Sr, г/т, значение отношений $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для гнейсов и гранитов Мурзинско-Адуйского метаморфического комплекса (Ферштатер и др., 2019)**Table 4.** Rb and Sr concentrations, ppm, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios for gneisses and granites of the Murzinka-Adui metamorphic complex (Fershtater et al., 2019)

Проба	Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$
<i>Гнейсы</i>						
73	158.41	1355.20	0.3382	0.0034	0.707306	0.000014
196	5.45	55.03	0.2863	0.0029	0.706880	0.000014
144	59.16	408.30	0.4191	0.0042	0.705901	0.000013
134	74.72	376.46	0.4701	0.0057	0.706542	0.000019
93	114.41	415.04	0.7015	0.0080	0.709698	0.000016
<i>Граниты</i>						
116	25.61	612.90	0.1208	0.0012	0.704518	0.000009
163	140.10	259.40	1.5635	0.0156	0.715234	0.000013
220/38.5	133.00	374.60	1.0279	0.0103	0.717740	0.000011
128/52.2	90.00	435.90	0.5979	0.006	0.714892	0.000014
122	118.98	404.70	0.8515	0.0085	0.717887	0.000020

Благодарности

Авторы признательны С.Л. Вотякову за инициирование работы, полезное обсуждение результатов и редактирование текста, Ю.О. Ларионовой и К.Н. Шатагину – за передачу опыта и полезное обсуждение результатов, Ю.Л. Ронкину – за предоставление растворов смешанных изотопных меток, анонимным рецензентам – за конструктивные замечания, которые способствовали улучшению рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Горохов И.М. (1985) Рубидий-стронциевый метод изотопной геохронологии. М.: Энергоатомиздат, 153 с.

Журавлев А.З., Журавлев Д.З., Костицын Ю.А., Чернышов И.В. (1987) Определение самарий-неодимового отношения для целей геохронологии. *Геохимия*, (8), 1115-1129.

Костицын Ю.А., Журавлев А.З. (1987) Анализ погрешностей и оптимизация метода изотопного разбавления. *Геохимия*, (7), 1024-1036.

Пупышев А.А., Сермягин Б.А. (2006) Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 132 с.

Сермягин Б.А., Пупышев А.А. (2008) Некоторые вопросы оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений изотопного состава элементов. *Масс-спектрометрия*, 5(3), 163-184.

- Сысоев А.А., Артаев В.Б., Кашеев В.В. (1993) Изотопная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 288 с.
- Ферштатер Г.Б., Краснобаев А.А., Монтеро П., Беа Ф., Бородина Н.С., Вишнякова М.Д., Солошенко Н.Г., Стрелецкая М.В. (2019) Возраст и изотопно-геохимические особенности мурзинско-аудуйского метаморфического комплекса в связи с проблемой формирования Мурзинского межформационного гранитного плутона. *Геология и геофизика*, **60**(3), 342-365. <https://doi.org/10.15372/GiG2019039>
- Alfing J., Bröcker M., Setiawan N.I. (2021). Rb-Sr geochronology of metamorphic rocks from the Central Indonesian Accretionary Collision Complex: additional age constraints for the Meratus and Luk Ulo complexes (South Kalimantan and Central Java). *Lithos*, **388**, 105971.
- Bai J.H., Lin M., Zhong S.X., Deng Y.N., Zhang L., Luo K., Wu H., Ma J.L., Wei G.J. (2023) High intermediate precision Sm isotope measurements in geological samples by MC-ICP-MS. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **38**(3), 629-637. <https://doi.org/10.1039/D2JA00412G>
- Bai J.H., Liu F., Zhang Z.F., Ma J.L., Zhang L., Liu Y.F., Zhong S.X., Wei G.J. (2021) Simultaneous measurement stable and radiogenic Nd isotopic compositions by MC-ICP-MS with a single-step chromatographic extraction technique. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **36**(12), 2695-2703. <https://doi.org/10.1039/D1JA00302J>
- Blichert-Toft J., Frei R. (2001) Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics in metamorphic garnets from the Isua supracrustal belt, West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**(18), 3177-3187. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00680-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00680-9)
- Carlson R.W. (2014) Thermal ionization mass spectrometry. *Treatise on Geochemistry*. (Ed. by H. Holland, K.E. Turekian). L.: Elsevier, 337-354.
- Cheng H., King R.L., Nakamura E., Vervoort J.D., Zhou Z. (2008) Coupled Lu-Hf and Sm-Nd geochronology constrains garnet growth in ultra-high-pressure eclogites from the Dabie orogen. *J. Metamorphic Geol.*, **26**(7), 741-758. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2008.00785.x>
- Gregory C.J., McFarlane C.R., Hermann J., Rubatto D. (2009) Tracing the evolution of calc-alkaline magmas: in situ Sm-Nd isotope studies of accessory minerals in the Bergell Igneous Complex, Italy. *Chem. Geol.*, **260**(1-2), 73-86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.12.003>
- Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M., Diamond H., Nelson D. (1993) Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Analyt. Chim. Acta*, **281**(2), 361-372. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)85194-O](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)85194-O)
- Jochum K.P., Weis U., Schwager B., Stoll B., Wilson S.A., Haug G.H., Andreae M.O., Enzweiler J. (2016) Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **40**(3), 333-350. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00392.x>
- Li C., Chu Z., Wang X., Guo J., Wilde S.A. (2021) Determination of $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and Rb-Sr contents on the same filament loading for geological samples by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Talanta*, **233**, 122537. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122537>
- Li C.F., Li X.H., Li Q.L., Guo J.H., Li X.H., Liu T. (2011) An evaluation of a single-step extraction chromatography separation method for Sm-Nd isotope analysis of micro-samples of silicate rocks by high-sensitivity thermal ionization mass spectrometry. *Analyt. Chim. Acta*, **706**(2), 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.036>
- McAlister D., Horwitz P. (2007) Characterization of Extraction of Chromatographic Materials Containing Bis(2-ethyl-1-hexyl)Phosphoric Acid, 2-Ethyl-1-Hexyl (2-Ethyl-1-Hexyl) Phosphonic Acid, and Bis(2,4,4-Trimethyl-1-Pentyl) Phosphinic Acid. *Solvent extraction and Ion exchange*, **25**(6), 757-769. <https://doi.org/10.1080/07366290701634594>
- McCulloch M.T., Bennett V.C. (1994) Progressive growth of the Earth's continental crust and depleted mantle: geochemical constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(21), 4717-4738. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90203-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90203-8)
- Mitchell R.H., Wu F.Y., Yang Y.H. (2011) In situ U-Pb, Sr and Nd isotopic analysis of loparite by LA-(MC)-ICP-MS. *Chem. Geol.*, **280**(1-2), 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.11.008>
- Pin C., Briot D., Bassin C., Poitrasson F. (1994) Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analyt. Chim. Acta*, **298**(2), 209-217. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00274-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00274-6)
- Pin Ch., Zalduegui J.F.C. (1997) Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analyt. Chim. Acta*, **399**(1-2), 79-89. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00499-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00499-0)
- Platzner I.T., Habfast K., Walder A.J., Goetz A. (1997) Modern isotope ratio mass spectrometry. N. Y.: John Wiley & Sons, 514 p.
- Raczek I., Jochum K.P., Hofmann A.W. (2003) Neodymium and Strontium Isotope Data for USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and Eight MPI-DING Reference Glasses. *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **27**(2), 173-179. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00644.x>
- Raczek I., Stoll B., Hofmann A.W., Jochum K.P. (2001) High-Precision Trace Element Data for the USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostand. Newslett.*, **25**(1), 77-86. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00789.x>
- Tanaka T., Togashi S., Kamioka H., Amakawa H., Kagami H., Hamamoto T., Yuhara M., Orihashi Y., Yoneda S., Shimizu H., Kunimaru T., Takahashi K., Yanagi T., Nakano T., Fujimaki H., Shinjo R., Asahara Y., Tanimizu M., Dragusanu C. (2000) JNdi-1: A neodymium isotope reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.*, **168**(3-4), 279-281. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00198-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00198-4)
- Triton User Hardware Manual. Rev.0. Iss. 12/2002.
- 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**(12), 2311-2323. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90085-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90085-5)
- Zhang L., Yang F., Hong L.B., Zhang Y., Soldner J., Zhang Y.Q., Ren Z.Y. (2022) In situ measurement of Sm-Nd isotopic ratios in geological materials with

Nd < 100 µg g⁻¹ by LA-MC-ICP-MS. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **37**(9), 1776-1786.

REFERENCES

- Alfing J., Bröcker M., Setiawan N.I. (2021). Rb-Sr geochronology of metamorphic rocks from the Central Indonesian Accretionary Collision Complex: additional age constraints for the Meratus and Luk Ulo complexes (South Kalimantan and Central Java). *Lithos*, **388**, 105971.
- Bai J.H., Lin M., Zhong S.X., Deng Y.N., Zhang L., Luo K., Wu H., Ma J.L., Wei G.J. (2023) High intermediate precision Sm isotope measurements in geological samples by MC-ICP-MS. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **38**(3), 629-637. <https://doi.org/10.1039/D2JA00412G>
- Bai J.H., Liu F., Zhang Z.F., Ma J.L., Zhang L., Liu Y.F., Zhong S.X., Wei G.J. (2021) Simultaneous measurement stable and radiogenic Nd isotopic compositions by MC-ICP-MS with a single-step chromatographic extraction technique. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **36**(12), 2695-2703. <https://doi.org/10.1039/D1JA00302J>
- Blichert-Toft J., Frei R. (2001) Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics in metamorphic garnets from the Isua supracrustal belt, West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**(18), 3177-3187. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00680-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00680-9)
- Carlson R.W. (2014) Thermal ionization mass spectrometry. *Treatise on Geochemistry*. (Ed. by H. Holland, K.E. Turekian). L., Elsevier, 337-354.
- Cheng H., King R.L., Nakamura E., Vervoort J.D., Zhou Z. (2008) Coupled Lu-Hf and Sm-Nd geochronology constrains garnet growth in ultra-high-pressure eclogites from the Dabie orogen. *J. Metamorphic Geol.*, **26**(7), 741-758. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2008.00785.x>
- Fershtater G.B., Krasnobaev A.A., Borodina N.S., Vishnyakova M.D., Soloshenko N.G., Streletskaya M.V., Montero P., Bea F. (2019) Age and isotope-geochemical features of the Murzinka-Adui metamorphic complex in connection with the problem of formation of the Murzinka interformational granite pluton. *Rus. Geol. Geophys.*, **60**(3), 287-308 (translated from *Geol. Geofiz.*, **60**(3), 342-365). <https://doi.org/10.15372/RGG2019039>
- Gorokhov I.M. (1985) Rubidium-strontium method of isotope geochronology. Moscow, Energoatomizdat Publ., 153 p. (In Russ.)
- Gregory C.J., McFarlane C.R., Hermann J., Rubatto D. (2009) Tracing the evolution of calc-alkaline magmas: in situ Sm-Nd isotope studies of accessory minerals in the Bergell Igneous Complex, Italy. *Chem. Geol.*, **260**(1-2), 73-86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.12.003>
- Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M., Diamond H., Nelson D. (1993) Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Analyt. Chim. Acta*, **281**(2), 361-372. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)85194-O](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)85194-O)
- Jochum K.P., Weis U., Schwager B., Stoll B., Wilson S.A., Haug G.H., Andreae M.O., Enzweiler J. (2016) Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **40**(3), 333-350. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00392.x>
- Kostitsyn Ju.A., Zhuravlev A.Z. (1987) An analysis of errors and optimize the method of isotopic dilution. *Geokhimiya*, (7), 1024-1036. (In Russ.)
- Li C., Chu Z., Wang X., Guo J., Wilde S.A. (2021) Determination of ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios and Rb-Sr contents on the same filament loading for geological samples by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Talanta*, **233**, 122537. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122537>
- Li C.F., Li X.H., Li Q.L., Guo J.H., Li X.H., Liu T. (2011) An evaluation of a single-step extraction chromatography separation method for Sm-Nd isotope analysis of microsamples of silicate rocks by high-sensitivity thermal ionization mass spectrometry. *Analyt. Chim. Acta*, **706**(2), 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.036>
- McAlister D., Horwitz P. (2007) Characterization of Extraction of Chromatographic Materials Containing Bis(2-ethyl-1-hexyl)Phosphoric Acid, 2-Ethyl-1-Hexyl (2-Ethyl-1-Hexyl) Phosphonic Acid, and Bis(2,4,4-Trimethyl-1-Pentyl) Phosphinic Acid. *Solvent extraction and Ion exchange*, **25**(6), 757-769. <https://doi.org/10.1080/07366290701634594>
- McCulloch M.T., Bennett V.C. (1994) Progressive growth of the Earth's continental crust and depleted mantle: geochemical constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(21), 4717-4738. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90203-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90203-8)
- Mitchell R.H., Wu F.Y., Yang Y.H. (2011) In situ U-Pb, Sr and Nd isotopic analysis of loparite by LA-(MC)-ICP-MS. *Chem. Geol.*, **280**(1-2), 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.11.008>
- Pin C., Briot D., Bassin C., Poitrasson F. (1994) Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analyt. Chim. Acta*, **298**(2), 209-217. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00274-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00274-6)
- Pin Ch., Zalduégui J.F.C. (1997) Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analyt. Chim. Acta*, **399**(1-2), 79-89. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00499-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00499-0)
- Platzner I.T., Habfast K., Walder A.J., Goetz A. (1997) Modern isotope ratio mass spectrometry. N. Y., John Wiley & Sons, 514 p.
- Pupyshev A.A., Sermyagin B.A. (2006) Discrimination ions according to mass at isotopic analysis by mass spectrometry with inductively coupled plasma. Ekaterinburg, GOU VPO UGTU-UPI, 132 p. (In Russ.)
- Raczek I., Jochum K.P., Hofmann A.W. (2003) Neodymium and Strontium Isotope Data for USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and Eight MPI-DING Reference Glasses. *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **27**(2), 173-179. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00644.x>
- Raczek I., Stoll B., Hofmann A.W., Jochum K.P. (2001) High-Precision Trace Element Data for the USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostand. Newslett.*, **25**(1), 77-86. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00789.x>
- Sermyagin B.A., Pupyshev A.A. (2008) Some issues in assessing the errors of mass spectrometric measurements of the isotopic composition of elements. *Mass-spectrometriya*, **5**(3), 163-184. (In Russ.)

- Sysoev A.A., Artaev V.B., Kashcheev V.V. (1993) Isotope mass spectrometry. Moscow, Energoatomizdat Publ., 288 p. (In Russ.)
- Tanaka T., Togashi S., Kamioka H., Amakawa H., Kagami H., Hamamoto T., Yuhara M., Orihashi Y., Yoneda S., Shimizu H., Kunimaru T., Takahashi K., Yanagi T., Nakano T., Fujimaki H., Shinjo R., Asahara Y., Tanimizu M., Dragusanu C. (2000) JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.*, **168**(3-4), 279-281. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00198-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00198-4)
- Triton User Hardware Manual. Rev.0. Iss. 12/2002.
- Wasserburg G.J., Jacobsen S.B., DePaolo D.J., McCulloch M.T., Wen T. (1981) Precise determination of SmNd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**(12), 2311-2323. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90085-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90085-5)
- Zhang L., Yang F., Hong L.B., Zhang Y., Soldner J., Zhang Y.Q., Ren Z.Y. (2022) In situ measurement of Sm-Nd isotopic ratios in geological materials with Nd < 100 µg g⁻¹ by LA-MC-ICP-MS. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **37**(9), 1776-1786.
- Zhuravlev A.Z., Zhuravlev D.Z., Kostitsyn Ju.A., Chernyshev I.V. (1987) Determination of samarium-neodymium ratios for the purposes of geochronology. *Geokhimiya*, **8**, 1115-1129. (In Russ.)