

**ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ НИКЕЛЯ В ПИРОПАХ
ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ГЕОТЕРМОМЕТРИИ ПЕРИДОТИТОВ****Ю.Г. Лаврентьев, В.Н. Королюк, Л.В. Усова, А.М. Логвинова***Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*

Ni-пироповый геотермометр, базирующийся на протонно-зондовом определении содержания Ni в пиробах, воспроизведен с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Измерения выполнены на микроанализаторе JXA-8100. Достигнут предел обнаружения 6 г/т, близкий к рекордным характеристикам метода. Стандартное отклонение воспроизводимости 3 г/т. Правильность определений, оцененная сравнением с результатами протонно-зондового анализа, составила 9 г/т, что соответствует стандартному отклонению по температуре около 50 °С.

*Геотермометрия, электронно-зондовый микроанализ, перидотиты, пиропы.***ELECTRON PROBE MICROANALYSIS OF PYROPEs FOR NICKEL TRACES AS APPLIED
TO STUDY OF THE GEOTHERMOMETRY OF PERIDOTITES****Yu.G. Lavrent'ev, V.N. Korolyuk, L.V. Usova, and A.M. Logvinova**

Nickel-pyropes geothermometer, based on proton microprobe determination of Ni contents in pyropes, has been reproduced by applying electron probe microanalysis (EPMA). The measurements were made on a JEOL JXA-8100 microprobe. The detection limit of 6 ppm was reached, which is nearly a record value for EPMA. Precision standard deviation is 3 ppm. The accuracy of determination, estimated as the difference between the data obtained by the PIXE and EPMA methods, is 9 ppm, which corresponds to a temperature standard deviation of about 50 °С.

*Geothermometry, electron probe microanalysis, peridotites, pyropes***ВВЕДЕНИЕ**

Данной статьей продолжена публикация работ по воспроизведению мономинеральных геотермометров перидотитов с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Начало серии было положено работой [1], где метод РСМА был использован для реализации Zn-шпинелевого геотермометра; в настоящей работе предметом исследования служит Ni-пироповый геотермометр.

Как следует из названия, Ni-пироповый термометр предполагает определение содержания Ni в пиропе. Он был предложен [2] группой австралийских исследователей на базе метода PIXE, или метода протонного микрозондирования. После некоторой дискуссии, возникшей в научной печати, термометр был скорректирован [3], и в настоящее время соотношение между температурой минерального равновесия (T , °С) и содержанием никеля (Ni, г/т) имеет вид:

$$T = \frac{1000}{1,506 - 0,189 \ln Ni} - 273.$$

Повторная калибровка была выполнена по данным оливин-гранатового геотермометра О'Нейла и Вуда [4]. Авторы работы [3] оценивают расхождение Ni-пиропового и оливин-гранатового термометров величиной стандартного отклонения $s = 50$ °С.

Наибольшие затруднения при электронно-зондовом определении Ni в пиробах связаны с его низким содержанием. Даже в наиболее высокотемпературных образцах ($T = 1500$ °С) концентрация Ni не превышает 145 г/т, а в большинстве случаев составляет всего нескольких десятков. Очевидно, что использование РСМА может стать успешным только при достижении предела обнаружения, близкого к рекордным характеристикам метода, т. е. близкого к величине около 10 г/т. Тогда область гарантированных определений Ni начнется с содержания 20 г/т, что соответствует нижнему пределу определяемых температур — 800 °С. По причинам, обсуждаемым ниже, получение подобных показателей при сколь угодно массовых анализах возможно только на электронно-зондовых микроанализаторах последнего поколения.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Работа выполнена на микроанализаторе JXA-8100, относящемся к последнему поколению электронно-зондовых приборов. В качестве прототипа принята методика, описанная в [1]. Однако ужесточение

аналитической задачи потребовало существенных корректив с целью более полной мобилизации ресурсов метода. Если предел обнаружения Ni в хромшпинелидах по [1] равен 0,006 %, а в силикатных минералах — около 0,005 %, то для необходимого 5-кратного снижения порога чувствительности в соответствии со статистикой Пуассона требуется увеличить число регистрируемых импульсов в 25 раз. Для этого использовали комплексный подход. Во-первых, увеличение продолжительности измерений в рамках практически приемлемого времени. Во-вторых, увеличение тока зонда до пределов, обусловленных электронно-оптической системой микрозонда и термическими свойствами образцов. В-третьих, параллелизация измерений: регистрацию NiK α -линии вели одновременно на трех спектрометрах, два из которых стандартные, а третий светосильный (спектрометр Н-типа). Все эти спектрометры оснащены ксенонowymi отпаянными счетчиками с повышенной эффективностью регистрации сравнительно коротковолнового излучения. В результате число регистрируемых импульсов удалось увеличить более чем в 36 раз по сравнению с прототипом (время счета увеличено в 4 раза, сила тока — в 3 раза, а эффективность регистрации — более чем в 3 раза), что удовлетворяет поставленному требованию. Казалось бы, первые два приема из числа перечисленных являются тривиальными, однако их реализация возможна только на электронно-зондовых микроанализаторах последнего поколения, поскольку только такие приборы обеспечивают долговременную стабильность пучка при высоких значениях тока зонда. Действительно, непрерывная регистрация излучения от одного из образцов пиропы в течение 1—2 ч, показала отсутствие заметного дрейфа интенсивности при разбросе результатов относительно среднего практически в соответствии со статистикой Пуассона.

Таким образом, методика количественного определения Ni в пиропых сводится к следующему: ускоряющее напряжение 25 кВ; ток зонда 300 нА при расширенном до 5 мкм пучке; кристалл-анализатор LiF; время набора сигнала на пике линии и фоне по 400 с (фон измеряют на расстоянии 1,25 мм по обе стороны от пика); образец сравнения — оливин Ч-1 (содержание Ni = 2750 г/т); регистрация одновременно на трех спектрометрах, один из которых светосильный. Типичные спектры в окрестности аналитической линии (рис. 1) служат иллюстрацией к выбору места измерения фона. В таблице приведены параметры рентгеноспектрального определения Ni при различных способах регистрации. Преимущества одновременного использования трех спектрометров достаточно наглядны.

Необходимо пояснить расчет концентрации по измеренным значениям интенсивности. Дело в том, что стандартная фирменная программа выдает результаты анализа в массовых процентах и только с тремя знаками после запятой, т. е. до тысячных долей процента. В данном случае такая точность недостаточна, поэтому содержание Ni рассчитывали дополнительно с помощью электронных таблиц Excel после извлечения из „бортового“ компьютера файлов с результатами измерений. Вычисления облегчаются тем, что поправка на матричный эффект в самых неблагоприятных случаях не превышает 2 отн.%, и ее можно не вводить. Строгая последовательность расчета предполагает, что сначала суммируют значения интенсивностей, зарегистрированные в отдельных спектрометрических каналах, и уже по суммарному результату находят концентрацию. Мы все же сочли возможным отступить от строгой процедуры и рассчитывать концентрацию по каждому каналу с последующим усреднением. Тем самым облегчается процесс контроля результатов анализа, что особенно важно на стадии разработки методики. Практика

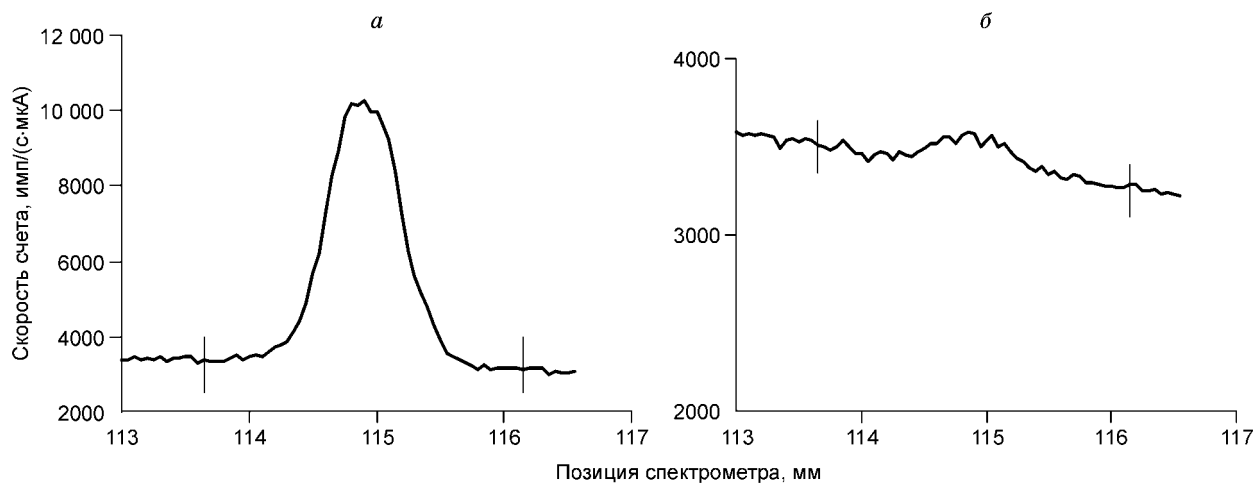


Рис. 1. Рентгеновский спектр в окрестности NiK α -линии.

Светосильный спектрометр Н-типа, штрихами отмечены места измерения фона. *a* — образец сравнения, оливин Ч-1 (Ni = 2750 г/т); *б* — контрольный образец, пироп О-145 (Ni = 65 г/т).

Параметры электронно-зондового определения Ni в пиропсах при различных способах регистрации

Параметр	Спектрометр		Суммарное измерение
	стандартный	светосильный	
I_1 — удельная скорость счета аналитической линии, $\frac{\text{имп}}{\text{с} \cdot \text{мкА} \cdot \text{г/т}}$	0,950	2,7	4,6
$I_{\text{ф}}$ — скорость счета на фоне, $\frac{\text{имп}}{\text{с} \cdot \text{мкА}}$	825	3600	5250
$C_{\text{ф}}$ — фоновая концентрация, г/т	880	1350	1140
N_1 — число импульсов, соответствующее содержанию Ni = 1 г/т, $\frac{\text{имп}}{\text{г/т}}$	114	319	547
$N_{\text{ф}}$ — число импульсов, набранное на фоне	105	$4,3 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^5$
$C_{\text{пр}}$ — предел обнаружения Ni (3 σ -критерий), г/т	12	9	6
Превышение аналитической линии над фоном на пределе обнаружения, %	1,4	0,7	0,5

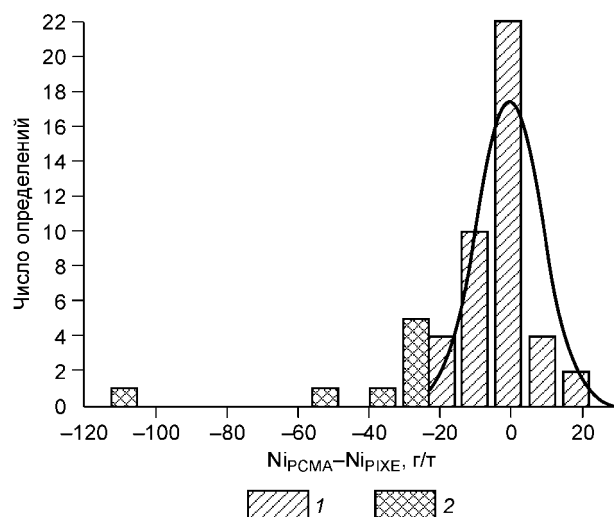
показала, что разброс результатов анализа Ni по отдельным спектрометрическим каналам характеризуется стандартным отклонением около 5 г/т.

Возможность дальнейшего существенного снижения предела обнаружения следует, к сожалению, оценить пессимистично. Хотя для уменьшения статистической погрешности имеются еще небольшие ресурсы, но основной ограничивающий фактор заключается в принципиальном недостатке РСМА — низком отношении сигнал—фон. Из таблицы видно, что контрастность аналитической линии на пределе обнаружения составляет всего 0,5 %, и дальнейшее снижение статистической погрешности путем увеличения времени счета и тока зонда малоперспективно из-за возрастания роли различного рода инструментальных погрешностей. Эта погрешность, по нашей оценке, имеет величину порядка 0,1—0,2 %, т. е. сопоставима с самим сигналом. Некоторого, не слишком, впрочем, значительного повышения контрастности можно еще добиться при увеличении ускоряющего напряжения, но тогда ухудшится локальность анализа, что нежелательно и опасно возможностью искажения результатов. Пример такого искажения будет показан ниже.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для оценки метрологических характеристик методики была использована представительная выборка из 52 образцов хромовых пиропсов в виде включений в алмазах из якутских кимберлитовых тр. Удачная и Сытыканская (коллекция Н.В. Соболева). В 1990—1992 гг. они были проанализированы методом PIXE на протонном микрозонде в Университете Макуори (Австралия) [5]. Содержание Ni в них находится в пределах от 35 до 90 г/т.

Среднеквадратичная погрешность сходимости, оцененная по разбросу параллельных определений, составила 6 г/т для стандартного спектрометра, 4 г/т для светосильного и 3 г/т для суммарного результата. Примерно такова же воспроизводимость и при анализе пиропса O-145 из тр. Обнаженная, который использо-



вался нами как контрольный образец при всех электронно-зондовых определениях Ni и вообще широко известен как стандартный образец состава при анализе породообразующих минералов. Пользуясь случаем, приводим результат многократного определения в нем содержания Ni — 65 г/т.

Наиболее интересны итоги сравнения с методом PIXE, позволяющие составить представление о правильности методики. Как видно из гистограммы (рис. 2), расхождение между методами для

Рис. 2. Гистограмма, отражающая расхождение результатов определения содержания Ni в пиропсах методами РСМА и PIXE.

1 — расхождения, соответствующие кривой нормального распределения со стандартным отклонением 9 г/т; 2 — резко выделяющиеся расхождения.

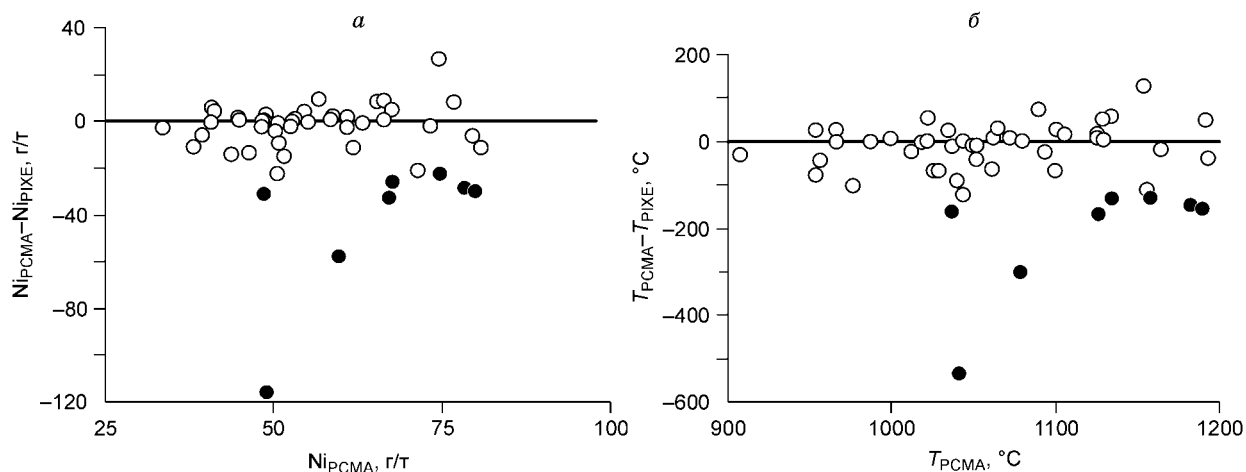


Рис. 3. Расхождение результатов, полученных методами РСМА и PIXE: а — по содержанию Ni, б — по температуре.

Залитые кружки — результаты, для которых расхождение превышает утроенное стандартное отклонение.

подавляющего большинства определений ($n = 44$) характеризуется стандартным отклонением 9 г/т при незначимом смещении. Однако для 8 образцов результат определения по методу PIXE явно завышен: расхождение достигает 26—32 г/т, а иногда доходит до 58 и даже до 116 г/т. Явно завышена в этих случаях и оценка температуры по данным метода PIXE (рис. 3). Скорее всего, результаты протонного микрозондирования искажены из-за присутствия в таких образцах микровостков минералов с более высоким, чем в пиропе, содержанием Ni, т. е. практически любого из минералов перидотитового парагенезиса: оливина, пироксена, хромшпинелида, не говоря уже о Ni-содержащих сульфидах. Во всяком случае, результаты метода PIXE более уязвимы для искажений, поскольку область возбуждения рентгеновского излучения при бомбардировке протонами на два порядка больше, чем при электронном ударе. Так, по данным [3], диаметр пучка протонов составлял обычно 20—30 мкм при глубине проникновения около 30 мкм. Оценка проникновения электронов в пироп по номограмме С. Рида [6, с. 226] дает значение всего около 2 мкм.

После отбраковки отмеченных выбросов расхождение в температуре, рассчитанной по результатам РСМА и PIXE, описывается стандартным отклонением около 50 °С, что соответствует неопределенности при сопоставлении Ni-пиропового и оливин-гранатового термометров [3]. Таким образом, разработанная методика электронно-зондового определения примеси Ni в Cr-пиропе удовлетворяет требованиям термометрии пироповых перидотитов.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант 03-05-65031).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Королюк В.Н., Логвинова А.М. Электронно-зондовое определение примесей цинка и никеля в хромшпинелидах для целей геотермометрии перидотитов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (7), с. 741—745.
2. Griffin W.L., Cousens D.R., Ryan C.G. et al. Ni in chrome-pyropе garnets: a new geothermometer // Contr. Miner. Petrol., 1989, v. 103, p. 199—202.
3. Ryan C.G., Griffin W.L. Garnet geotherms: pressure-temperature data from Cr-pyropе garnet xenocrysts in volcanic rocks // J. Geophys. Res., 1996, v. 101, p. 5611—5625.
4. O'Neill H.S.C., Wood B.J. An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer // Contr. Miner. Petrol., 1979, v. 70, p. 59—70.
5. Griffin W.L., Sobolev N.V., Ryan C.G. et al. Trace elements in garnets and chromites: diamond formation in the Siberian lithosphere // Lithos, 1993, v. 29, p. 235—256.
6. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М., Мир, 1979, 423 с.