

**ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЦИНКА И НИКЕЛЯ
В ХРОМШПИНЕЛИДАХ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ГЕОТЕРМОМЕТРИИ ПЕРИДОТИТОВ****Ю.Г. Лаврентьев, Л.В. Усова, В.Н. Королюк, А.М. Логвинова***Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*

Шпинелевый геотермометр, базирующийся на протонно-зондовом определении содержания Zn, а для качественных оценок еще и содержания Ni, воспроизведен с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Измерения были выполнены на микроанализаторах Camebax Micro и JXA-8100. Сходимость параллельных определений характеризуется стандартным отклонением (S) около 0,003 %. Правильность определений, оцененная по расхождению с результатами протонно-зондового анализа, составила $S = 0,004—0,005$ %. Соответствующее стандартное отклонение по температуре равно 20—30°, что значительно меньше погрешности собственно шпинелевого геотермометра.

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

Spinel geothermometer, based on proton microprobe determination of Zn content (and in qualitative analysis, Ni content as well), was reproduced by applying electron microprobing. The analyses were carried out on Camebax Micro and JXA-8100 microprobes. The accuracy of determination, estimated as the difference between the data obtained by proton and electron microprobing, was 0.004—0.005%, and the repeatability standard deviation estimated from replicate measurements was ca. 0.003%. The temperature standard deviation was 20—30°, i.e., much lower than the error of the spinel geothermometer.

*Geothermometry, electron probe microanalysis, peridotites, Cr-spinel***ВВЕДЕНИЕ**

Изменение температуры или давления в природных минеральных системах вызывает соответствующее изменение состава сосуществующих фаз, стремящихся к равновесию в новых условиях. Эта закономерность используется современной минералогической геотермобарометрией нижнекоровых и мантийных пород. Результаты многочисленных исследований глубинных ксенолитов свидетельствуют, что в литосферной мантии резко преобладают ультраосновные породы, поэтому для целей геотермобарометрии используют обычно особенности протекания реакции гранатизации перидотитов. Самые надежные оценки могут быть получены, естественно, для наиболее полных систем, включающих пять сосуществующих фаз: оливин + пироп + клинопироксен + ортопироксен + хромит. К сожалению, такое положение достижимо не всегда. Типична ситуация, когда исследователям недоступны все первичные минералы глубинных пород, например, из-за вторичных изменений либо просто малых размеров ксенолитов. В предельном случае приходится иметь дело с мономинеральными зёрнами из кимберлитовых концентратов или законсервированными в виде включений в алмазе. Трудности определения условий образования единичных зёрен очевидны, но даже в такой осложнённой обстановке возможна реконструкция исходных парагенезисов и построение вертикальных разрезов конкретных регионов. Известен, в частности, метод оценки глубинности пиропов путем определения в них содержания хрома и кальция с последующим сопоставлением их состава с составом включений пироба в алмазах [1, 2]. Последние в подавляющем большинстве образуются в поле устойчивости алмаза в отсутствие клинопироксена, относятся к гарцбургитовому парагенезису и содержат примесь никеля, величина которой зависит от температуры [3, 4]. В итоге, содержание хрома служит индикатором давления, а содержание никеля индикатором температуры. Разработана также методика определения температуры равновесия глубинных ультраосновных пород по содержанию цинка в хромите [5, 6].

С точки зрения аналитики, решение подобных задач сводится обычно к определению содержания примеси в микрообъемах вещества, для чего привлекаются высокочувствительные локальные аналитические методы. В упомянутых выше работах был использован протонный микрозонд (метод PIXE), который обеспечивает получение рентгеновских спектров на исключительно низком фоне тормозного излучения. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), безусловно, уступает методу PIXE по чувствительности и, соответственно, по пределу обнаружения. Вместе с тем он обладает несомненными достоинствами: высокая локальность, возможность определения основных компонентов минерала, более доступная аппаратура. Поэтому применение РСМА для определения примесей, содержание которых

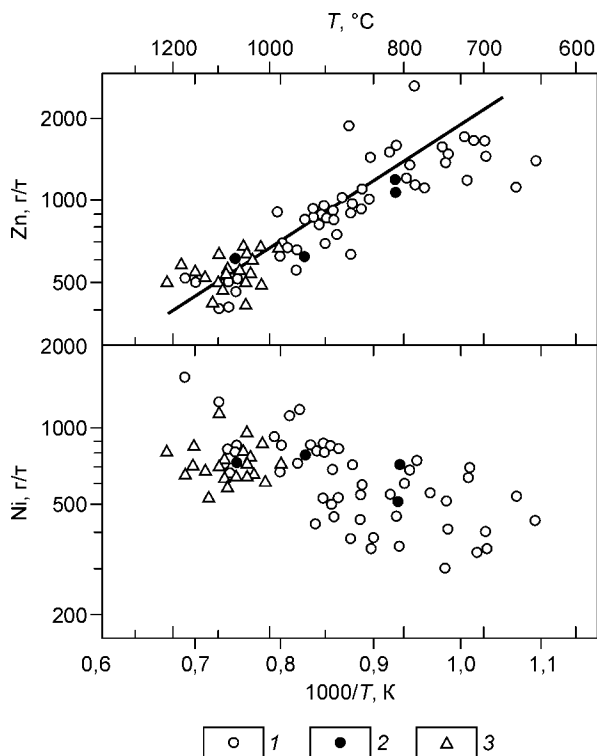


Рис. 1. Корреляционная зависимость между содержанием в хромшпинелидах из перидотитов цинка, никеля и температурой, по данным [5].

Тип сосуществующего граната: 1 — лерцолиты (с повышенным кальцием); 2 — кальциевые гарцбургиты; 3 — субкальциевые гарцбургиты.

превышает предел обнаружения метода, вполне оправданно и перспективно. В данной статье изложена методика электронно-зондового определения содержания Zn и Ni в хромшпинелидах, разработкой которой была предпринята по предложению академика Н.В. Соболева с целью воспроизведения шпинелевого геотермометра, предложенного и практикуемого австралийскими исследователями в Университете Макуори на базе протонного микрозонда.

Шпинелевый геотермометр базируется на корреляционной зависимости температуры от содержания Zn или Ni (рис. 1), построенной по результатам определения этих элементов в хромшпинелидах из перидотитов [5, 6]. Калибровочное уравнение (линейная регрессия)

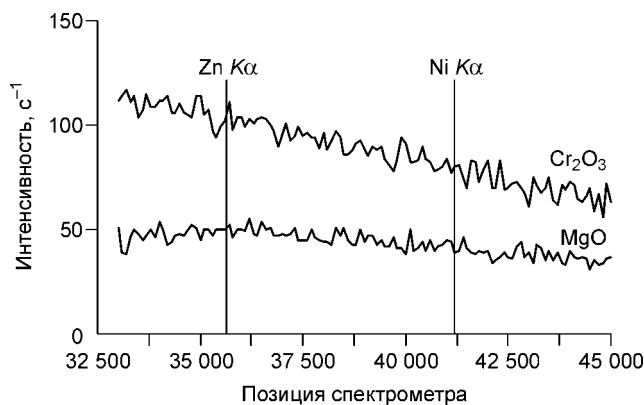
$$1000/T \text{ (K)} = -0,586 + 0,487 \cdot \lg \text{Zn (г/т)}$$

было получено с помощью данных по температуре, установленной по содержанию Ni в сосуществующих Cr-пирропах [5]. Видно, что связь между содержанием Zn и обратной температурой проявляется достаточно отчетливо: коэффициент корреляции $r = 0,92$; разброс точек относительно регрессионной прямой характеризуется среднеквадратической погрешностью, принимающей для температуры значение $S = 70^\circ$, а для концентрации — $S = 0,017\%$. Поскольку погрешность использовавшихся аналитических данных существенно ниже ($S = 0,0008\%$ [5]), можно считать, что такова погрешность собственно Zn-шпинелевого геотермометра. Для воспроизведения геотермометра без заметной потери точности с помощью какого-либо иного аналитического метода, необходимо, чтобы погрешность такого метода не превышала половины от указанной величины, т. е. $S \leq 0,008\%$. Менее тесно обратная температура связана с содержанием Ni: коэффициент корреляции в аналогичных координатах снижается до $r = -0,61$, а рассеяние относительно прямой регрессии возрастает до $S = 120^\circ$. Видимо, по этой причине содержание Ni для количественных оценок температуры на практике не используется и привлекается лишь для качественных заключений.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Основной объем методических исследований был выполнен на микрозонде Camebax Micro с управлением от программного комплекса RMA96 (модернизированный программный комплекс RMA89 [7]). На заключительной стадии привлекался также микроанализатор последнего поколения JXA-8100. Стремление максимально снизить предел обнаружения и относительно коротковолновый характер аналитических K_α -линий обусловили выбор условий проведения анализа: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда около 100 нА (максимальный стабилизируемый ток), время измерения 100 с, кристалл-анализатор LiF. На JXA-8100 для регистрации ZnK α -линии использовали светосильный спектрометр H-типа. В качестве стандартов использовали синтетические монокристаллы ZnFe₂O₄ (на Zn) и NiFe₂O₄ (на Ni). Валовой состав хромшпинелидов, по которому рассчитывались поправки в результаты измерения, определяли предварительно по общепринятой методике.

Рис. 2. Спектральное распределение фона в окрестности аналитических линий на образцах MgO и Cr₂O₃.



Спектральное распределение фона в окрестности аналитических линий было изучено с помощью модельных образцов — монокристаллов простых оксидов, составляющих хромшпинелиды: MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 . Типичные примеры полученных результатов приведены на рис. 2. Видно, что фон не имеет каких-либо заметных особенностей и с увеличением длины волны монотонно снижается по зависимости, близкой к линейной, причем наклон фона закономерно возрастает от легких оксидов (MgO , Al_2O_3) к тяжелым (Cr_2O_3 , Fe_2O_3). Таким образом, наклон фона зависит от состава образца, и, следовательно, целесообразно измерять фон по классическому рецепту с двух сторон от аналитической линии. На микрозонде Camebax Micro измерения вели на расстоянии ± 700 шагов (один шаг соответствует изменению синуса угла отражения на 10^{-5}), на JXA-8100 — после смещения кристалла-анализатора на ± 3 мм. Испытывался также альтернативный способ нахождения фона, предусматривающий использование расчетных значений. Измерение ведут здесь только на специальном фоновом стандарте (в данном случае синтетический рутил TiO_2), а результат преобразуют в значение фона для каждого индивидуального образца в группе анализируемых проб. Тем самым удается, казалось бы, сократить затраты времени, приходящиеся на один образец, однако успех дела во многом определяет надежность способа пересчета. В данной работе был применен способ Бекера—Гегенкампа [8], входящий как составная часть в программный комплекс РМА96.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3σ -критерию, составил 0,008 и 0,005 % для Zn и Ni соответственно. В силикатных минералах предел обнаружения снижается примерно на 20 %. На микроанализаторе JXA-8100 получены близкие результаты: 0,006 % для обоих элементов. Более высокая интенсивность спектра на этом приборе компенсируется лучшей контрастностью на микроанализаторе Camebax-Micro.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Метрологические характеристики методики были изучены с помощью представительной выборки из 56 образцов хромшпинелидов (коллекция Н.В. Соболева). Образцы представляют собой включения в алмазах из якутских кимберлитовых трубок Мир, Удачная, Айхал. В 1990—1992 гг. они были проанализированы В.Л. Грифффином методом PIXE на протонном микрозонде в Университете Макуори (Австралия). Содержание Zn, типичное для хромшпинелидов из перидотитов, колеблется в пределах от 0,04 до 0,09 %, а Ni — от 0,06 до 0,11 %. По отношению к РСМА образцы соответствуют области малых концентраций, т. е. области, где вклад погрешности, связанной с измерением интенсивности фона, в

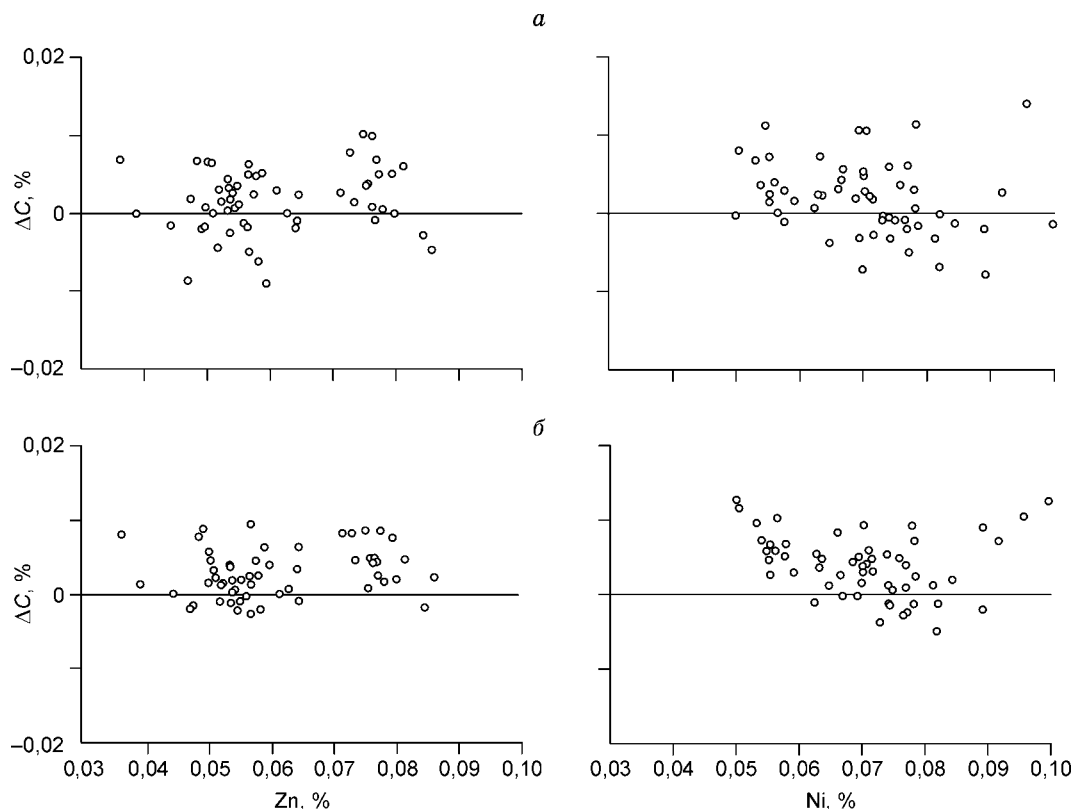


Рис. 3. Расхождение ΔC результатов определения цинка и никеля методами РСМА и PIXE.

Электронно-зондовые анализы: на Camebax Micro (а), на JXA-8100 (б).

Сравнение методов РСМА и PIXE: расхождение результатов определения содержания Zn и Ni (%) в хромшпинелидах ($n = 56$) — ΔC_{cp} и рассчитанных по ним значений температуры — ΔT_{cp}

Параметр	Camebax Micro				JXA-8100	
	Измерение		Расчет		Измерение	
	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni
$\Delta C_{cp}, \%$	0,0015	0,0018	-0,0102	0,0064	0,0028	0,0038
$S_C, \%$	0,0042	0,0048	0,0078	0,0053	0,0033	0,0042
$\Delta T_{cp}, ^\circ\text{C}$	-7		10*		-15	
$S_T, ^\circ\text{C}$	28		44		21	

* Систематическое расхождение по концентрации учтено при расчете температуры с помощью градуировочного уравнения.

общую погрешность анализа больше, чем вклад погрешности измерения интенсивности собственно аналитической линии. Известно [9], что в области малых концентраций более стабильным остается стандартное отклонение S , и этой величиной удобно характеризовать точность количественных определений.

Стандартное отклонение сходимости, оцененное по разбросу параллельных определений, оказалось примерно одинаковым для обоих способов нахождения фона и составило около 0,0035 и 0,0030 % для Zn и Ni соответственно. Близка погрешность и на JXA-8100: 0,0024 и 0,0031 %. Обобщая приведенные данные, видно, что сходимость РСМА составляет примерно $S = 0,003$ % и с большим запасом удовлетворяет сформулированному выше требованию.

Важнее, однако, оценить правильность анализа. В данном случае сложилась удивительно благоприятная ситуация для сопоставления результатов, полученных методами РСМА и PIXE. Так, последний относится к аналитическим методам, предназначенным для определения именно примесей элементов, и его воспроизводимость ($S = 0,0008$ и $0,0017$ % соответственно для Zn и Ni [5]) существенно лучше, чем у РСМА. В известной степени метод PIXE может рассматриваться как эталонный. Оба метода являются локальными и допускают исследование мелких зерен минералов. Именно такими объектами и были изученные зерна хромшпинелидов: их размер не превышал 100 мкм, а в большинстве случаев был значительно меньше. Если учесть к тому же, что хромшпинелиды образовались на достаточно больших

глубинах, и, следовательно, представляют собой весьма однородные объекты исследования, можно ожидать, что такое сопоставление в минимальной степени искажено привходящими факторами и позволяет объективно судить о точности РСМА. Полученные данные приведены в таблице, рис. 3 иллюстрирует согласие между методами анализа.

Из таблицы видно, что способ анализа с непосредственным измерением фона заслуживает явного предпочтения. Будем считать, что расхождение между методами определяется главным образом точностью РСМА. Тогда стандартное отклонение воспроизводимости примерно одинаково на различных приборах и составляет $S = 0,004$ %, т. е. происходит только незначительный рост погрешности по сравнению со сходимостью анализа. Наблюдается также небольшое систематическое расхождение, равное 0,002 % для Camebax Micro и 0,003—0,004 % для JXA-8100. В целом такое согласие результатов, полученных разными методами, в разных лабораториях и в разное время, можно считать вполне обнадеживающим, тем более что метрологические характерис-

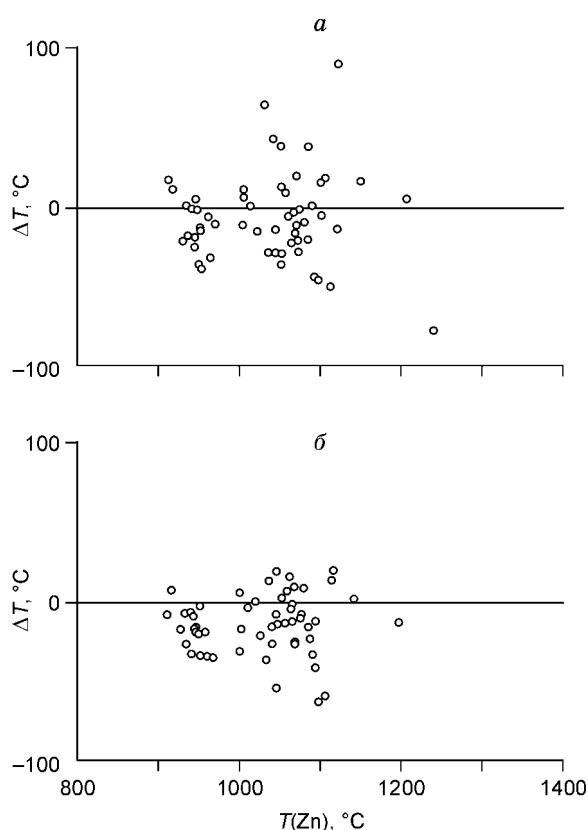


Рис. 4. Расхождение ΔT значений температуры, рассчитанной по результатам определения цинка методами РСМА и PIXE.

a, б — см. рис. 3.

тики метода РСМА вполне отвечают сформулированному выше критерию. Показатели способа, предусматривающего расчетное нахождение фона, заметно хуже. Стандартное отклонение воспроизводимости возрастает по сравнению со сходимостью примерно вдвое, а систематическая погрешность достигает $-0,01\%$. На наш взгляд рост систематической погрешности можно объяснить недостаточной адекватностью метода Бекера—Гегенкампа, что было нами подтверждено измерениями на модельных образцах оксидов. Ухудшение воспроизводимости обусловлено дрейфом регистрируемой интенсивности за время между измерениями на анализируемом и фоновом образцах. При непосредственном измерении фона этот временной интервал минимален. Результаты исследования подтверждают, что характеристики расчетного способа соответствуют требованиям обычного микрозондового определения состава минералов в области средних и высоких концентраций.

Для оценки применимости того или иного минералогического геотермометра решающее значение имеет неопределенность в значении температуры, рассчитанной по аналитическим данным. В нижней части таблицы и на рис. 4 сопоставлены значения температуры, полученные расчетом по результатам РСМА и РИХЕ. Все закономерности, установленные ранее, полностью подтверждаются. Так, стандартные отклонения по температуре и концентрации отличаются только постоянным множителем. То же, хотя и с переменной знака, относится и к систематическому расхождению. Оценка температуры по данным РСМА не вносит заметных дополнительных погрешностей в точность Zn-шпинелевого геотермометра и, следовательно, его можно считать воспроизведенным на другой приборной и методической базе. Попытка расчета температуры по содержанию Ni оказалась безуспешной: найденные значения непредсказуемо отличались от данных Zn-шпинелевого геотермометра. Иногда отклонения достигали сотен градусов. Тем самым подтверждено суждение о ненадежности оценки температуры по содержанию Ni.

Авторы благодарят академика Н.В. Соболева за предложение темы исследования и ценные замечания при подготовке рукописи к печати.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Соболев Н.В.** О минералогических критериях алмазности кимберлитов // Геология и геофизика, 1971, № 3, с. 70—80.
2. **Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V.** Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses // Contr. Miner. Petrol., 1973, v. 40, p. 39—52.
3. **Griffin W.L., Cousens D.R., Ryan C.G. et al.** Ni in chrome-pyropes: a new geothermometer // Contr. Miner. Petrol., 1989, v. 103, p. 199—202.
4. **Griffin W.L., Ryan C.G.** Trace elements in indicator minerals: area selection and target evaluation in diamond exploration // J. Geochem. Explor., 1995, v. 53, p. 311—337.
5. **Griffin W.L., Sobolev N.V., Ryan C.G. et al.** Trace elements in garnet and chromites: diamond formation in the Siberian lithosphere // Lithos, 1993, v. 29, p. 235—256.
6. **Griffin W.L., Ryan C.G., Gurney J.J. et al.** Chromite macrocrysts in kimberlites and lamproites: geochemistry and origin / H.O.A. Meyer and O.H. Leonards (eds.) // Kimberlites, related rocks and mantle xenoliths. CPRM Spec. Publ. 1A, 1993, p. 366—377.
7. **Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.** Программный комплекс РМА89 для количественного рентгено-спектрального микроанализа на микрозонде Camebax Micro // Журнал аналит. химии, 1991, т. 46, с. 67—75.
8. **Böcker J., Hehenkamp Th.** Bremsstrahlunguntergrund massiver Proben bei Elektronenstrahlmikroanalyse // Mikrochim. Acta, Suppl. 7, 1977, S. 209—230.
9. **Лаврентьев Ю.Г., Вайнштейн Э.Е.** Влияние инструментальной ошибки на точность и чувствительность рентгеноспектрального анализа // Журнал аналит. химии, 1965, т. 20, с. 918—926.

Рекомендована к печати 22 октября 2004 г.
Н.В. Соболевым

Поступила в редакцию
17 августа 2004 г.