

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ОЛИВИНАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА: ТЕРМОМЕТРИЯ ДЕПЛЕТИРОВАННЫХ ПЕРИДОТИТОВ

В.Н. Королюк, Л.Н. Похиленко

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

На примере термометра Al в оливине Дж. Хуга и Л. Галл представлен способ вычисления максимально допустимой для термометрии по элементам-примесям погрешности определения аналита. Установлены аналитические условия, обеспечивающие приемлемую погрешность анализа. Дана оценка реальности их выполнения. Для микроанализатора JEOL JXA-8100 разработана методика анализа оливинов на рассеянные элементы: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока зонда 400 нА, время счета на одно измерение по 10 с в позициях линии и фона. Число измерений на один анализ 25. Рассчитаны метрологические показатели определения Na_2O , Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 и MnO . С доверительной вероятностью 0.842 предел обнаружения для них не превышает 9 г/т. Для погрешности 10 отн. % предел определения оксидов располагается в интервале 45—100 г/т. Выявлены особенности состава оливинов из деплетированных мегакристаллических перидотитов тр. Удачная. Количество марганца значительно снижается с ростом магниальности минерала. Между содержанием Na, Al, Ca и Cr проявляется сильная положительная корреляция. Показано, что электронно-зондовый микроанализ может обеспечить погрешность, требуемую для оценки температуры по элементам-примесям. Результаты определения T по Al в оливине согласуются с данными термометрии по Х. О'Нейлу и Б. Вуду и значительно отличаются от более низких значений, получаемых по никелевым термометрам Д. Кенила и С. Райана с соавторами.

Электронно-зондовый микроанализ, оливины, элементы-примеси, перидотиты, геотермометрия.

ELECTRON PROBE DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN OLIVINE: THERMOMETRY OF DEPLETED PERIDOTITES

V.N. Korolyuk and L.N. Pokhilenko

A method for calculation of the maximum permissible (for thermometry) error of analyte determination by trace elements is presented by the example of the De Hoog–Gall Al-in-olivine thermometer. Analytical conditions ensuring an acceptable analytical error have been established, and the possibility to reach them has been estimated. A technique of JEOL JXA-8100 analysis of olivines for trace elements has been elaborated: Accelerating voltage is 20 kV, probe current is 400 nA, and counting time per line and background measurement is 10 s. The number of measurements per analysis is 25. Metrological characteristics of determination of Na_2O , Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , and MnO have been calculated. Their detection limit (with confidence probability of 0.842) does not exceed 9 ppm. For an error of 10 rel.%, the quantitation limit of these oxides is within 45–100 ppm. Compositional peculiarities of olivines from depleted megacrystalline peridotites of the Udachnaya pipe have been revealed. The content of Mn significantly decreases with Mg# increase. The contents of Na, Al, Ca, and Cr show a strong mutual positive correlation. It is shown that electron probe microanalysis can provide an error sufficient for evaluating temperature by trace elements. The results of temperature determination by the Al-in-olivine thermometer agree with the thermometry data by H. O'Neil and B. Wood and differ considerably from the lower values estimated by D. Canil and C. Ryan with Ni thermometers.

Electron probe microanalysis, olivines, trace elements, peridotites, geothermometry

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей мантийной петрологии является определение температуры и давления формирования мегакристаллических деплетированных перидотитов. Они сложены в основном оливином с единичными зёрнами граната или хромита. Для таких практически мономинеральных образований не всегда доступно использование традиционных методов минералогической термобарометрии, опирающихся на зависимость состава сосуществующих фаз от условий образования породы. Единственно возможным минералогическим методом становится определение PT -параметров по содержанию индикаторных микрокомпонентов в отдельной фазе. Отмечается, что на генетическую информативность элементов-при-

месей в минералах глубинных пород впервые обратили внимание Н.В. Соболев и А.Дж. Ерланк [Bishop et al., 1978]. Для оливинов одними из таких информативных компонентов являются Na_2O , Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 и MnO [Sobolev et al., 2008, 2009]. В частности, количество марганца в оливине связано с его магнетиальностью. Концентрация остальных четырех оксидов зависит главным образом от температуры формирования породы, причем эта зависимость носит положительный характер [De Hoog et al., 2010].

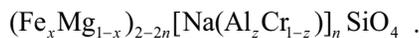
Структура оливина допускает ограниченное замещение двух- и четырехвалентных катионов одно- и трехвалентными ионами. Среди них в мантийных оливинах доминируют Na, Al и Cr. Обмен компонентами между оливином и сосуществующими фазами осуществляется по механизму парного гетеро-валентного замещения. Замещение происходит в М и Т кристаллографических позициях оливина и осуществляется в двух вариантах [Kurosawa et al., 1997; Taura et al., 1998; Gudfinnsson, Wood, 1998; De Hoog et al., 2010]. Представим для этих вариантов химическую формулу минерала, ограничившись элементами Na, Mg, Al, Si, Cr и Fe.

1. Места двух- и четырехвалентного катионов соответственно в М и Т позициях кристаллической решетки частично занимают два трехвалентных иона: $\text{Me}^{2+} + \text{Me}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Me}^{3+}$. В этом случае для кристалла, растущего с соотношением железо-магний $\text{Fe} : \text{Mg} = x : (1 - x)$, места m пар атомов $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}) + \text{Si}$ займет в совокупности равное число атомов алюминия и хрома в пропорции $\text{Al} : \text{Cr} = y : (1 - y)$, т. е. происходит замещение вида $m[(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Si}] \leftrightarrow 2m(\text{Al}_y\text{Cr}_{1-y})$. В итоге формула минерала запишется так



Из анализа кристаллической структуры минерала делается вывод, что хром не может размещаться в Т позиции кремния [Ozawa, 1991]. В этом случае данный тип замещения невозможен при дефиците алюминия в минералообразующей среде. Однако применительно к вадслеиту — высокобарической β -модификации оливина — обмен вида $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}) + \text{Si} \leftrightarrow 2\text{Cr}$ считается реальным [Gudfinnsson, Wood, 1998].

2. В М позициях двухвалентных катионов встраиваются одно- и трехвалентные атомы по схеме: $2\text{Me}^{2+} \leftrightarrow \text{Me}^{1+} + \text{Me}^{3+}$. Не исключено, что в данном типе замещения алюминий и хром участвуют в иных, чем в первой схеме, пропорциях: $2n(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}) \leftrightarrow n[\text{Na}(\text{Al}_z\text{Cr}_{1-z})]$. С учетом этого химическая формула оливина примет вид:



Рассмотренные способы гетеро-валентного изоморфизма могут осуществляться одновременно, но с разной вероятностью. Поэтому в общем случае формула минерала будет такой:



Х. Таура с соавторами [Taura et al., 1998] изучали зависимость коэффициентов распределения элементов-примесей от давления. Эксперименты, проведенные в системе оливин—расплав при 30—140 кбар, выявили, что при низких P доминирует замещение типа $\text{Si} + \text{Mg} \leftrightarrow \text{Al} + \text{Cr}$. Авторы также придерживаются мнения, что хром встраивается только в М позиции. В условиях высокобарических опытов преобладают обменные процессы: $\text{Si} + \text{Mg} \leftrightarrow 2\text{Al}$ и $2\text{Mg} \leftrightarrow \text{Na} + \text{Al}$. Таким образом, вхождение в минерал элементов-примесей и их содержание зависят, в том числе, и от PT -условий кристаллизации. В связи с этим предпринимались попытки количественно выразить эти зависимости. Результаты одной из них в виде уравнения связи между содержанием алюминия в оливине и температурой его образования будут рассмотрены ниже.

Изменение PT -параметров влияет на растворимость рассеянных элементов в оливине. Проявляться это может по-разному. При быстрой закалке элементы сохраняются в структуре минерала. Более медленное охлаждение приведет к распаду твердого раствора оливина. В кристаллах формируются закономерно ориентированные включения. Их минеральный состав определится типом замещения. В первом типе обмена атомов местами, приводящем к дефициту кремния в оливине, выделяются оксиды. Вторая схема замещения характеризуется переизбытком кремния относительно двухвалентных катионов, и в случае упорядочения кристаллической решетки минерала выделится силикатная фаза. При реализации обоих механизмов замещения структуры распада будут представлены силикатами и оксидами. Современные экспериментальные исследования механизмов замещения [Kurosawa et al., 1997; Taura et al., 1998; Gudfinnsson, Wood, 1998; De Hoog et al., 2010] подтверждают высказанные более 40 лет назад выводы о том, что закономерно ориентированные включения силикатной и оксидной фаз являются именно продуктами распада первичного твердого раствора оливина [Смирнова, 1971; Агафонов и др., 1974].

Используемые в термобарометрических расчетах элементы-примеси присутствуют в минералах на уровне десятков — первых сотен г/т. Для обеспечения приемлемой точности анализа в области низких концентраций используют исключительно высокочувствительные и прецизионные методы LA-ICP-MS, SIMS, IMP [Griffin et al., 1989; Köhler, Brey, 1990; Watson et al., 2006; De Hoog et al., 2010]. Эти методы либо не всегда доступны, либо не удовлетворяют их локальность анализа. Поэтому обращаются к электронно-зондovому микроанализу (ЭЗМА), локальность которого примерно на порядок лучше, чем у вышеперечисленных методов. В связи с этим перед аналитиком ЭЗМА встают вопросы об оценке величины допустимой погрешности определения элемента и о способности методики гарантировать эту погрешность. Ответы на них продемонстрируем на примере геотермометра, предназначенного для определения температуры образования гранатового перидотита [De Hoog, Gall, 2005]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 11390 / (12.52 - \ln c) - 273. \quad (1)$$

Температура рассчитывается по концентрации c (г/т) Al_2O_3 в оливине. Термометр откалиброван для интервала 800—1500 $^{\circ}\text{C}$, что соответствует изменению содержания Al_2O_3 от 7 и до 444 г/т. Уравнение (1) является приближенным. Поэтому для снижения погрешности определения T ставится условие, что за счет неопределенности значения c погрешность температуры не должна превышать $\pm 25^{\circ}\text{C}$.

Для достижения требуемых метрологических показателей ЭЗМА имеются определенные технические предпосылки. Современные электронно-зондовые микроанализаторы обеспечивают долговременную стабильность работы при высоких значениях силы тока зонда. К приборам поставляются спектрометры с повышенной светосилой, достигаемой путем уменьшения радиуса круга Роуанда или посредством увеличения рабочей площади кристалл-анализаторов, а также за счет перехода на фокусировку спектрометров по способу Иогансона. Улучшенные характеристики микроанализаторов дают возможность получать более высокие интенсивности. Наряду с регистрацией излучения элемента одновременно на нескольких каналах это позволяет заметно снизить предел обнаружения аналита. В итоге для ЭЗМА становится возможным приблизиться по метрологическим показателям к высокочувствительным методам анализа.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оценка допустимой погрешности определения. Рассчитаем величину погрешности определения Al_2O_3 , в пределах которой стандартное отклонение s_T температуры, находимой по выражению (1), не превысит $\pm 25^{\circ}\text{C}$, т. е. $\Delta T = s_T \leq |25^{\circ}\text{C}|$. Согласно закону накопления погрешностей, дисперсия величины T , вызванная неопределенностью значения c , запишется так: $s_T^2 = (\partial T / \partial c)^2 s_c^2$. Взяв по уравнению (1) производную $\partial T / \partial c$, получим

$$s_T^2 = \left\{ 11390 / [c(12.52 - \ln c)^2] \right\}^2 s_c^2.$$

Далее в этом соотношении перейдем к зависимости относительной дисперсии V^2 определения алюминия от величины абсолютной дисперсии температуры s_T^2

$$V^2 = s_c^2 / c^2 = [(12.52 - \ln c)^2 / 11390]^2 s_T^2. \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что максимально допустимая относительная погрешность V является переменной величиной. Рис. 1 иллюстрирует зависимость V , выраженную в данном случае в отн. %, от концентрации Al_2O_3 . С повышением содержания компонента от 7 и до 444 г/т требование на погрешность определения оксида снижается с 25 до 9 отн. %. Таким образом, получен ответ на вопрос о предельной величине погрешности, за счет которой ошибка термометра не превысит $\pm 25^{\circ}\text{C}$.

Расчет погрешности определения аналита. В области малых концентраций возможности методики количественного анализа характеризуют пределом

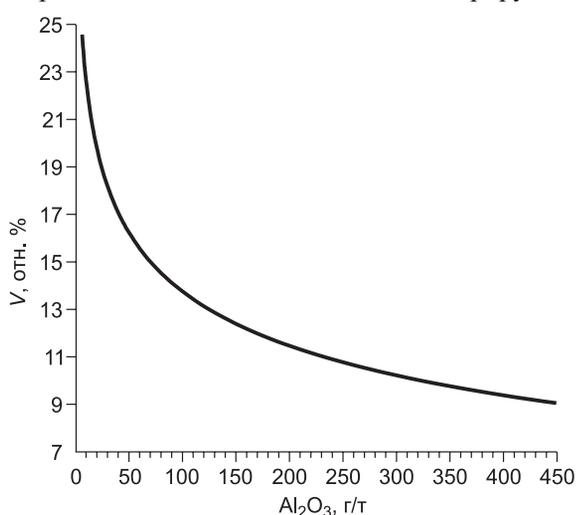


Рис. 1. Зависимость максимально допустимой относительной погрешности V определения Al_2O_3 от его содержания в оливине.

График построен для ошибки термометра $\pm 25^{\circ}\text{C}$.

определения c_{lim} . Чтобы использовать этот метрологический параметр для оценки погрешности результатов анализа, необходимо знать способ расчета предела определения и как влияют на него методические факторы. На основе этих сведений можно сделать вывод о пригодности ЭЗМА для термометрии по рассеянным элементам. Предел определения означает наименьшее содержание аналита, начиная с которого оно может быть количественно определено с требуемыми значениями характеристик погрешности или неопределенности V [ГОСТ Р 52361-2005..., 2005]. В рассматриваемом примере геотермометра значение максимально допустимой относительной погрешности определения Al_2O_3 ограничивается согласно формуле (2).

В работе [Королюк, 2014] применительно к ЭЗМА представлен вывод формулы c_{lim} (мас. %):

$$c_{\text{lim}} = \left(1 + \sqrt{1 + 4itV^2 I_b}\right) / (itV^2 I_c). \quad (3)$$

Здесь i — сила тока зонда, t — общее время измерения на один анализ. При определении элементов-примесей оно распределяется поровну между периодами счета импульсов на пике линии и в местах регистрации фона. I_b — удельная интенсивность фона, характеризующая скорость счета квантов, генерируемых 1 нА силы тока зонда, имп/(с·нА). I_c — единичная удельная интенсивность аналитической линии, имп/(с·нА·%), обозначает удельную интенсивность линии, получаемую от 1 мас. % аналита. Подставив в формулу (3) соотношение (2), получим уравнение связи между пределом определения Al_2O_3 и его содержанием в оливине:

$$c_{\text{lim}} = a^2 \left\{1 + \sqrt{1 + 4itI_b \left[(12.52 - \ln c)^2 s_T / a\right]^2}\right\} / \left[itI_c (12.52 - \ln c)^4 s_T^2\right], \quad (4)$$

где $a = 11390$.

Формула (4) описывает концентрационную зависимость величины предела определения, которая должна быть обеспечена методикой анализа при заданном ограничении на погрешность определяемой температуры. Далее выясним, при каких условиях методика ЭЗМА гарантирует требуемую погрешность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из выражения (4) следует, что предел определения является функцией нескольких переменных величин. Однако не всеми величинами можно непосредственно варьировать при формировании или выполнении аналитической задачи. Для конкретного ускоряющего напряжения зонда E_0 единичная удельная интенсивность линии и удельная интенсивность фона являются техническими характеристиками спектрометров. Аналитик может изменять лишь силу тока зонда и время анализа, т. е. токовременную нагрузку it , выражаемую произведением силы тока зонда на время облучения пробы. Исходя из формулы (3), получим выражение для токовременной нагрузки, которую необходимо обеспечить для определения концентрации $c \geq c_{\text{lim}}$ с погрешностью, не хуже заданной величины V :

$$it = (2I_c c_{\text{lim}} + 4I_b) / (I_c c_{\text{lim}} V)^2.$$

Для микроанализатора JEOL JXA-8100 единичная удельная интенсивность линии алюминия в оливине составляет 5.28 имп/(с·нА·%). Значение удельной интенсивности фона 0.54 имп/(с·нА). Интенсивности измерены на спектрометре с радиусом круга Роуланда 140 мм от кристалл-анализатора ТАР при ускоряющем напряжении $E_0 = 20$ кВ. Ранее было показано, что граничные значения применимости термометра 800 и 1500 °С, выраженные через пределы определения c_{lim} , равны 7 и 444 г/т. Для этих крайних значений необходимо обеспечить максимальную относительную погрешность определения V не хуже 0.25 и 0.09. Рассчитав по вышеприведенной формуле токовременную нагрузку, получим 2538596 и 5905 с·нА. Чтобы установить из этих цифр продолжительность анализа, необходимо определиться с силой тока зонда. Проверка стабильности проб (регистрируемых интенсивностей) под электронным ударом показала, что крупные зерна оливинов в эпоксидных брикетах с углеродным покрытием толщиной в 20—30 нм гарантированно выдерживают токовую нагрузку 400 нА в течение, как минимум, нескольких минут облучения. Для 400 нА время анализа должно быть не меньше 6346 и 15 с при изменении содержания соответственно от 7 и до 444 г/т. Тратить на один анализ время ~ 106 мин представляется нецелесообразным. За этот период времени аналитические условия в части состояния аппаратуры и облучаемого объема вещества могут существенно измениться. Однако, как будет показано далее, с помощью ряда методических приемов можно приблизиться к определению содержания в 7—10 г/т с требуемой погрешностью.

Таблица 1. Аналитические условия определения элементов-примесей в оливине

Условия анализа	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO
Кристалл-анализатор	ТАР	ТАР	РЕТ	LiFH	LiF
Порог дискриминации, В	1.5	1.5	2.0	1.5	2.0
Ширина окна пропускания, В	5.5	5.0	4.0	4.5	4.5
Фон(-), мм	1.6	1.3	0.7	1.0	0.7
Фон(+), мм	1.0	0.9	0.8	0.9	1.0
Стандарт	Альбит	Пироп	Пироп	Сг-пироп	Мп-гранат
Содержание оксида, мас. %	11.58	23.40	4.02	11.50	9.94
Интенсивность линии, имп/(с·нА)	39.9	152.3	41.2	83.0	23.4
Интенсивность фона, имп/(с·нА)	1.3	2.7	1.3	2.2	0.7
Контрастность линии	31	56	32	38	33

Примечание. Обозначение «фон» указывает на измерение фоновой интенсивности с коротковолновой (-) и длинноволновой стороны (+) от пика аналитической линии.

Анализ оливинов разделен на два этапа. Вызвано это тем, что при большой силе тока скорость счета квантов от главных компонентов состава превышает 60 000 имп/с. При интенсивности свыше этого значения система счета импульсов микроанализатора переходит в режим так называемого «удлиняемого мертвого времени». Для этого режима работы соответствующая коррекция измерений в программах анализа не предусмотрена. На первом этапе при $E_0 = 20$ кВ определяли MgO, SiO₂, FeO и NiO по оливину-стандарту СН-1. Для стандарта и образцов использовали идентичные условия измерений: $i = 50$ нА, время измерения на пике линии составляло 10 с, в позиции фона — по 5 с двух сторон от линии. На втором этапе их содержание вводилось в программу анализа на оксиды Na₂O, Al₂O₃, CaO, Cr₂O₃ и MnO. На этом этапе все измерения проводили также при 20 кВ, но с диаметром зонда 10 мкм. Время отдельного измерения интенсивностей на образцах и стандартах равнялось 20 с. Из них на пике линии 10 с и на фоне по 5 с двух сторон от пика. В качестве стандартов использовали альбит и гранаты разного состава (табл. 1). На альбите устанавливали $i = 25$ нА. Проверка показала, что при диаметре зонда 10 мкм этот минерал выдерживает нагрузку в 200 нА в течение 10—12 с. Для остальных стандартов $i = 50$ нА.

Число измерений на один анализ образца составило 25, т. е. использован режим накопления данных с общим временем регистрации 500 с. В этом случае суммарная токовременная нагрузка на пробу составит 200 000 с·нА. В режиме накопления данных отдельные значения удельной интенсивности линии $I_l = I_p - I_b$, набранные в 25 точках кристалла, складываются и усредняются. Затем по средней интенсивности линии производится расчет концентрации. Образец автоматически перемещается выбранным способом «по линии» или «по сетке» с заданным шагом. По завершению анализа доступно исключить из набранного массива I_l выбросы и пересчитать результат. Анализ с накоплением данных эффективен при наличии разного рода неоднородности состава, а также при работе с объектами, неустойчивыми под электронным зондом. Его целесообразно применять и при анализе на предельно низкие содержания, чтобы снизить риск завышения результата. Оно может произойти, если концентрацию рассчитывать как среднее значение для серии кратковременных параллельных определений. При кратковременных измерениях в силу вероятностного характера эмиссии квантов разность $I_p - I_b$, а значит, и расчетное содержание могут оказаться меньше нуля. В таких ситуациях программы анализа выдают не отрицательную концентрацию, а нулевую. Поэтому последующее усреднение массива данных приведет к завышению содержания.

Регистрация интенсивностей на пиках линий и в местах измерения фона не представляет каких-либо сложностей. Лишь с коротковолновой стороны от CaK_α сигнала расположена линия NiK_α II (второй порядок отражения), ограничивающая выбор места измерения фона. Ее интенсивность можно существенно снизить, если использовать узкое окно дискриминатора. Линии NiK_{β5} VIII и CrK_{β1,3} IV являются мешающими для K_α излучения соответственно Na и Al. Однако при малом содержании никеля и хрома их вклад в аналитический сигнал незаметен. Относительно поведения натрия в оливинах отмечается, что его количество в анализируемом объеме практически не меняется даже при достаточно больших токовременных нагрузках. Например, облучение потоком электронов плотностью ~ 4 нА/мкм² в течение 1600 с не сказывается на состоянии образца [Alexander et al., 2007]. В публикации [Bishop et al., 1978] говорится о более жестких условиях: $i = 3000$ нА, $t = 5$ мин. Для них вариация диаметра зонда от нескольких мкм и до 70 мкм не влияет на результаты измерений. В наших исследованиях плотность

силы тока составила 5.1 нА/мкм². Условия регистрации рентгеновского излучения вместе с интенсивностями линий и фона от образцов-стандартов указаны в табл. 1.

Изложенная методика анализа на рассеянные элементы рассматривается как базовая. Возможно-сти методики оценим по формуле (4), связывающей предел определения Al₂O₃ с его содержанием в оливине при заданном ограничении на погрешность термометра 25 °С. Расчеты показали, что ниже 36 г/т (определяемая $T < 1000$ °С) допустимая погрешность не гарантируется. Регистрация элемента на двух спектрометрах улучшит метрологические показатели. В этом случае необходимая погрешность обеспечивается уже от 23 г/т, т. е. данные анализа применимы для расчета температуры от 940 °С и выше. Если в два раза увеличить токовую нагрузку, то c_{lim} составит 15 г/т (от 890 °С и выше). Если нет уверенности в стабильности интенсивности — в первую очередь от линии натрия, то усиление токовой нагрузки предпочтительнее проводить за счет увеличения продолжительности анализа. При этих же условиях использование двух светосильных каналов с радиусом круга Роуанда 100 мм позволит приблизиться к предельным для термометра 7 г/т. Появляются сообщения о длительно устойчивой работе микроанализаторов с силой тока зонда ~ 1 мкА и выше. При этом показано, что элементы-примеси в оливинах не теряют интенсивность, как минимум, в течение 15 мин [Batanova et al., 2015]. Отметим, что авторы поведение натрия не изучали. Анализ с высокими нагрузками улучшит метрологические показатели определения рассеянных элементов. Следовательно, современный ЭЗМА может обеспечить погрешность, удовлетворяющую требованиям минералогической термобарометрии по компонентам-примесям. Однако для силикатных проб работа с большой силой тока может потребовать не только крупных зерен и проверки их устойчивости под зондом, но и изготовления эпоксидных или иных брикетов с тепло- и электропроводящими наполнителями.

Возможности методики определения элементов-примесей проверяли на оливине Сан Карлос (San Carlos (SCO)) из обр. USNM 111312/444 ксенолита перидотита. Материал поставляется музеем Смитсона и широко используется как образец сравнения на основные и примесные элементы. Содержание главных MgO, SiO₂, FeO и неосновных MnO, NiO компонентов аттестовано [Jarosewich et al., 1998]. Количество Al, Ca, Cr и ряда других рассеянных элементов определено методами LA-ICP-MS и SIMS. Полученные данные используют в качестве опорных значений в ЭЗМА [Sobolev et al., 2007, tabl. S1]. Опорные значения и наши средние результаты для перечисленных элементов представлены в табл. 2. Средние содержания \bar{c} рассчитаны по 15 определениям, выполненным в разное время. Приведены метрологические характеристики, которые обеспечивает методика анализа при текущем техническом состоянии микроанализатора. Пределы обнаружения для 1 σ -критерия не превышают 9 г/т. Пределы определения, рассчитанные по формуле (3) с $V = 0.05$ (5 отн. %), расположены в интервале 91—204 г/т. Для относительной погрешности 0.1 они будут примерно в два раза ниже. В табл. 2 указаны значения s стандартных отклонений \bar{c} , а также t -критерии Стьюдента, рассчитанные по выражению $|\bar{c} - \mu| \sqrt{n}/s$. Здесь μ — содержание компонента в стандарте. Из сопоставления расчетных и табличных данных $t(0.05, 14) = 2.14$ и $t(0.01, 14) = 2.98$ следует, что расхождение результатов по Cr₂O₃ и MnO случайно. Для CaO t -критерий попадает в интервал между табличными значениями. В этом случае для окончательного вывода о значимости различия между концентрациями требуется дополнительный экспериментальный материал. Из-за его отсутствия принимаем, что расхождение носит случайный характер, поскольку расчетное $t = 2.17$ ближе к 2.14, а не к 2.98. Определение содержания CaO характеризуется погрешностью 4.1 отн. %. В работе [De Noog et al., 2010] опубликованы данные по составу одного и

Таблица 2. Метрологические характеристики определения элементов-примесей в оливине Сан Карлос (обр. SCO USNM 111312/444, $n = 15$)

Характеристика	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO
c_{min} для 1 σ -критерия, г/т	7	5	4	6	9
c_{lim} для 5 отн. %, г/т	149	128	91	117	204
I_b , имп/(с·нА)	0.257	0.540	1.026	0.852	0.245
I_c , имп/(с·нА·%)	3.174	5.280	10.228	7.253	2.271
Опорные содержания μ , г/т	—	350	930	139	1400
Наши результаты c , г/т	128	379	952	144	1373
Погрешность определения, отн. %	15.2	4.2	4.1	14.2	4.7
Значения t -критерия Стьюдента	—	7.05	2.17	0.95	1.62
Различие результатов	—	Значимое	Незнач.	Незнач.	Незнач.

Примечание. I_b — удельная интенсивность фона, I_c — единичная удельная интенсивность линии, c_{min} и c_{lim} — предел обнаружения и предел определения.

того же кристалла SCO USNM 111312/444. Анализы проведены высокочувствительными методами LA-ICP-MS, IMP в трех лабораториях и представлены средними значениями по двум определениям. Концентрация CaO дает разброс от 772 (IMP) и до 930 (LA-ICP-MS) г/т с общим для этих методов $V \sim 8$ отн. %. Возможно, разброс содержания вызван неоднородностью кристалла. В нашем случае в одном анализе проводится 25 измерений интенсивностей в различных местах пробы. В массивах интенсивностей аналитических линий элементов встречаются выбросы, которые исключали из дальнейших расчетов. Поэтому у ЭЗМА V оказался примерно в два раза ниже, чем для высокочувствительных методов анализа. Тем не менее результаты ЭЗМА оказались наиболее высокими.

По Al_2O_3 наблюдается значимое завышение концентрации относительно рекомендованного опорного значения 350 г/т [Batanova et al., 2015]. По-видимому, различие обусловлено переменным содержанием компонента как внутри кристалла, так и между отдельными зернами. По крайней мере, высокочувствительные методы уверенно фиксируют колебание состава [De Hoog et al., 2010]. Так, в одном кристалле наблюдается разброс от 325 и до 370 г/т с $V \sim 13$ отн. %. В другом зерне содержание, среднее по четырем определениям, существенно ниже и равно 197 г/т. Однако, если сравнивать полученное в настоящей работе значение 379 г/т с содержанием 370 г/т, определенным авторами публикации [De Hoog et al., 2010] в университете Оксфорда методом LA-ICP-MS, то различие между данными незначимо.

Существует неопределенность и относительно концентрации натрия. Образец SCO USNM 111312/444 не аттестован на этот элемент, не предложено и его опорное содержание. Анализ на натрий одного и того же зерна высокочувствительными методами дал в пересчете на Na_2O межлабораторный разброс от 92 и до 110 г/т, т. е. данные достаточно близки к нашему значению 128 г/т. В другом кристалле его количество определено ионным зондом и только в одной лаборатории. Оно составило 74 г/т [De Hoog et al., 2010]. Для оливина из других перидотитовых ксенолитов Сан Карлос высокочувствительные методы определяют компонент на уровне 70 г/т [Kropf et al., 2009; Spandler, O'Neill, 2010]. В отдельных кристаллах выявлено и существенно отличающееся содержание. По результатам ЭЗМА в зерне SCO ювелирного, как подчеркивается, качества Na_2O присутствует в количестве 0.0461 мас. % [Ito, Ganguly, 2006]. Встречаются и SCO практически без натрия [Taura et al., 1998].

В измерениях данной работы исключено завышение Na_2O за счет неправильного выбора мест регистрации фона. Это подтверждено измерениями на тест-объекте MgO, свободном от примеси натрия. В массиве интенсивностей, зарегистрированных от образца MgO, примерно половина значений $I_l = I_p - I_b$ отрицательна, что характерно для нулевой концентрации. При этом среднее содержание по пяти анализам составило всего 3 г/т. Также исключаем переопределение Na_2O за счет недостаточно хорошего удаления загрязнения или остатков моющих средств после изготовления эпоксидного блока с пробами. Замечено, что при тщательной очистке рабочей поверхности концентрация примерно на 15 отн. % ниже, чем при «обычной» чистке для рутинного анализа. Не обнаружен натрий и в угольных стержнях, используемых для напыления образцов. В литературе отмечается, что при содержании элемента менее 100 г/т наблюдается систематическое завышение результатов ЭЗМА относительно SIMS-определений [Taura et al., 1998]. Применительно к натрию в оливинах это завышение [Kropf et al., 2009, fig. 2], рассматриваемое в пределе как концентрация холостого опыта, составляет ~ 10 г/т Na_2O . Если это значение применимо к результатам нашей работы, то содержание Na_2O снизится до 118 г/т и практически совпадет с данными высокочувствительных методов [De Hoog et al., 2010]. Подводя итоги определений по натрию, предлагаем принять 110 г/т в качестве опорного значения для ЭЗМА.

В работе [De Hoog et al., 2010] обобщаются результаты анализов SCO USNM 111312/444, выполненных в разных лабораториях методами LA-ICP-MS и IPM. Отмечается хорошее совпадение межлабораторных определений для одного и того же кристалла. Однако между отдельными зернами наблюдается значимое различие в содержании ряда рассеянных элементов. Авторы приходят к выводу, что материал SCO, поставляемый музеем Смитсона, гетерогенен относительно компонентов-примесей, и этот факт должен ограничить его применение в качестве стандарта. Тем не менее полагаем, что в отсутствии иных стандартов-оливинов на рассеянные элементы дальнейшее использование SCO USNM 111312/444 целесообразно.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

По изложенной методике определен состав оливинов из наиболее деплетированных мегакристаллических перидотитов кимберлитовой тр. Удачная (Россия, Якутия). Породы представлены дунитами, сложенными оливином с единичными зернами граната и/или хромита. Результаты по главным компонентам оливина показали вариацию магнезиальности 90—94, т. е. кристаллы по химическому составу достаточно близки к образцу-стандарту оливина SCO USNM 111312/444. Установлен диапазон содер-

жания Na_2O , Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 и MnO : 25—367, 28—191, 74—543, 53—756, 816—1250 г/т соответственно. Измерения выполнены в произвольных участках плоскости сечения отдельных зерен. Между содержанием первых четырех оксидов наблюдается значимая положительная корреляция (рис. 2). Величина достоверности линейной аппроксимации R^2 для пар Cr—Na и Cr—Al указывает на сильную связь и соответственно равна 0.69 и 0.60. Между хромом и кальцием наблюдается средняя сила корреляционной связи — $R^2 = 0.38$. Размер выборки для них $n = 70$. Количество марганца слабо связано с содержанием других элементов-примесей. Например, для пары Cr—Mn значение R^2 составляет ~ 0.14 при $n = 61$. Однако марганец демонстрирует сильную отрицательную связь с магнезиальностью оливина — $R^2 = 0.53$. С падением магнезиальности содержание MnO растет с увеличением рассеяния отдельных точек вокруг корреляционной линии (рис. 3). Выявленные закономерности согласуются с выводами работ [Finnerty, Rigden, 1981; De Hoog et al., 2005; De Hoog, Gall, 2010] о корреляции между содержанием некоторых элементов-примесей в оливине.

По составу сосуществующих граната и оливина можно определить температуру с помощью нескольких моно- и диминеральных термометров. Это расчет T по формуле (1) и по обычно применяемым для перидотитов термометрам: по количеству Ni в гранате и оливине [Canil, 1999], по содержанию Mg-Fe-Ca в гранате и Mg-Fe в оливине [O'Neill, Wood, 1979, 1980] и, наконец, по концентрации Ni в гранате [Ryan et al., 1996]. Среди них базовым для определения температуры равновесия дунитов традиционно считается геотермометр О'Нейла—Вуда [O'Neill, Wood, 1979, 1980]. Он хорошо подходит для высокомагнезиальных систем, находящихся под давлением до 60 кбар в температурном интервале 900—1400 °C. В частности, немногочисленные данные по деплетированным гарцбургит-дунитам указывают на формирование породы в области 1000—1200 °C [Griffin et al., 1993; Boyd et al., 1997]. В расчетах принималось и даже обосновывалось [Canil, O'Neill, 1996], что содержанием Fe^{3+} в гранатах можно пренебречь и использовать в вычислениях все железо в виде FeO. Однако эксперименты последних лет показали, что такое допущение может привести к занижению T на 40—200 °C [Matjuschin et al., 2012, 2014]. Поэтому в своих расчетах мы опирались на содержание Fe^{2+} , которое выделяли из общего железа, согласно химической формуле граната: $3 - X_{\text{Mg}} - X_{\text{Ca}} - X_{\text{Mn}}$.

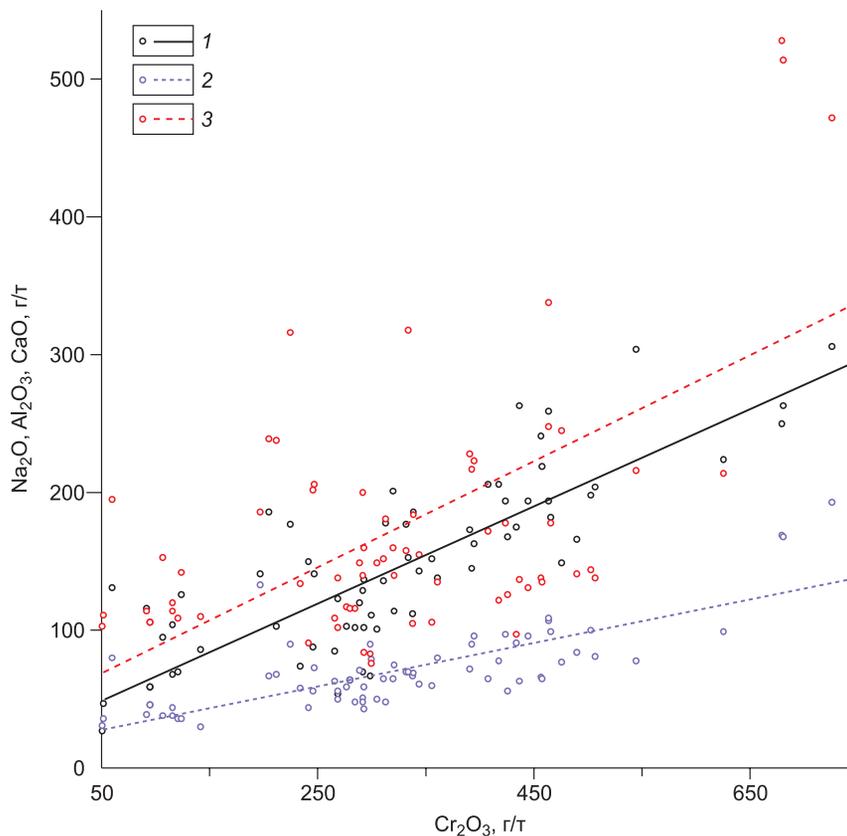


Рис. 2. Корреляция между содержанием Na_2O (1), Al_2O_3 (2), CaO (3) и Cr_2O_3 в оливинах.

Величина достоверности линейной аппроксимации R^2 для пар Cr—Na и Cr—Al указывает на сильную связь и соответственно равна 0.69 и 0.60. Для пары Cr—Ca наблюдается средняя сила корреляционной связи, $R^2 = 0.38$. Размер выборки $n = 70$.

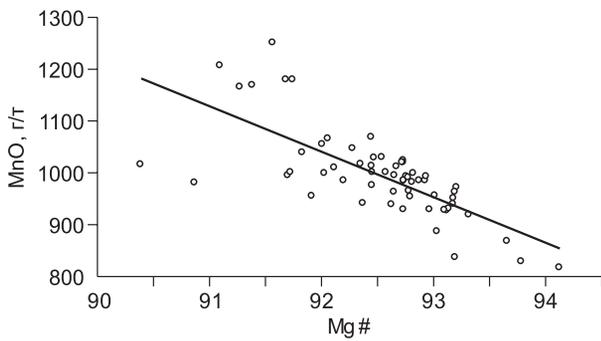


Рис. 3. Корреляция содержания марганца с магниальностью Mg# оливина.

Величина достоверности линейной аппроксимации $R^2 = 0.53$.
Размер выборки $n = 61$.

Материалом для исследований служила коллекция из 18 ксенолитов перидотитов тр. Удачная. В каждом образце проанализировано по одному зерну граната и оливина. В итоге получены четыре массива температур, характеристики которых приведены в табл. 3. В идеальном случае показатели температурных распределений должны совпадать, поскольку относятся к одним и тем же объектам. Однако в реальности может наблюдаться различие, обусловленное разной аналитической погрешностью определения элементов, а также систематическими погрешностями самих термометров. На результатах расчета температуры скажется и сам факт формирования породы в некотором интервале PT -значений. Однако формально по близости параметров распределений можно оценить степень согласованности термометрических данных. Сравнение средних температур T_{mean} показало, что «никелевые» геотермометры [Ryan et al., 1996; Canil, 1999] примерно на $100\text{ }^\circ\text{C}$ занижают результаты относительно данных Дж. Хуга, Л. Галл [De Hoog, Gall, 2005] и Х. О'Нейла, Б. Вуда [O'Neill, Wood, 1979, 1980]. Сравнение дисперсий s^2 позволяет судить о точности получаемых массивов температур. Известно, что если дисперсии однородны, то результаты определений считаются равнозначными [Смагунова, Карпукова, 2012]. Сопоставление s^2 по F -критерию Фишера показало, что кроме одного случая дисперсии однородны. Подозрительны на неоднородность наиболее различающиеся дисперсии выборок Дж. Хуга, Л. Галл и Х. О'Нейла, Б. Вуда. Их отношение $4258 : 1414 = 3.01$ больше $F(0.05, 17, 17) \approx 2.28$ и меньше $F(0.01, 17, 17) \approx 3.26$. Расположение внутри этого интервала указывает на сомнительный случай относительно однородности-неоднородности дисперсий. Поэтому для определенности выводов проведены расчеты T по Х. О'Нейлу, Б. Вуду на дополнительных 13 образцах. При небольшом изменении T_{mean} дисперсия снизилась до значения 3029 и стала удовлетворять условиям однородности. Таким образом, результаты разных способов вычисления T можно считать равнозначными относительно случайной погрешности. Следовательно, имеющиеся различия в точности определения методом ЭЗМА содержания основных и примесных элементов значительно не сказываются на расчетах температур. Все распределения характеризуются положительной асимметрией, что указывает на смещение средних температур в сторону низких значений. Однако для термометров Хуга—Галл и О'Нейла—Вуда смещение незначительно. Если говорить об эксцессе, то для выборок с положительным Ex его величина незначительна (меньше 0.5). Массивы температур, по Дж. Хугу, Л. Галл и Х. О'Нейлу, Б. Вуду, имеют отрицательный эксцесс, что указывает на плосковершинный характер распределений. В этом случае не исключено, что совокупность T представлена несколькими выборками и/или отражает более равномерный процесс минералообразования. Понятно, что для повышения достоверности результатов термометрии необходимо опираться на более обширную коллекцию образцов. Также очевидно, что сам по себе разброс в $100\text{ }^\circ\text{C}$ между T_{mean} не дает основания говорить о преимуществах или о недостатках какого-либо из термометров. Для этого необходимо привлекать дополнительные источники по PT -условиям формирования перидотитов.

Таблица 3. **Статистические характеристики температурных распределений, рассчитанных разными способами для перидотитов тр. Удачная**

Термометр	T_{mean}	s^2	min	max	As	Ex	n
По Al в Ol [De Hoog, Gall, 2005]	1093	1414	1031	1162	0.16	-0.35	18
По Ni в Grt [Canil, 1999]	997	1615	933	1095	0.73	0.49	18
По Mg-Fe-Ca в Grt и Mg-Fe в Ol [O'Neill, Wood, 1979, 1980]	1106	4258	1005	1223	0.28	-1.07	18
По Mg-Fe-Ca в Grt и Mg-Fe в Ol [O'Neill, Wood, 1979, 1980]	1102	3029	1005	1223	0.06	-0.90	31
По Ni в Grt [Ryan et al., 1996]	979	3386	894	1119	0.75	0.35	18

Примечание. As и Ex — асимметрия и эксцесс выборки.

ВЫВОДЫ

На примере термометра Al в оливине Дж. Хуга и Л. Галл представлен способ вычисления максимально допустимой для термометрии по элементам-примесям погрешности анализа. Разработана методика ЭЗМА оливинов на рассеянные элементы. Предел обнаружения Na_2O , Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 и MnO не превышает 9 г/т с доверительной вероятностью 84.2 %. Аналитическая погрешность определения в 10 отн. % гарантируется при содержании перечисленных компонентов от 75, 64, 45, 58 и 100 г/т соответственно. Методика обеспечивает погрешность, требуемую для термометрии по элементам-примесям в оливине, и может быть использована в геотермобарометрии деплетированных перидотитов (дунитов, гарцбургитов).

Результаты определения температуры по Al в оливине хорошо согласуются с данными термометрии по Х. О'Нейлу, Б. Вуду и значимо отличаются от более низких значений, получаемых по никелевым термометрам Д. Кенила и С. Райана с соавторами.

Работа выполнена в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН в рамках государственного задания, проекты № 0330-2016-0013 и № 0330-2016-0006.

ЛИТЕРАТУРА

Агафонов Л.В., Чепуров А.И., Лаврентьев Ю.Г., Покачалова О.С. Закономерно ориентированные включения в оливинах гипербазитов Корякии // Геология и геофизика, 1974 (6), с. 49—60.

ГОСТ Р 52361—2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. М., Стандартинформ, 2005, 18 с.

Королюк В.Н. Метрологические характеристики определения свинца в фосфатах редких земель методом электронно-зондового микроанализа // Журнал аналитической химии, 2014, т. 69, № 11, с. 1166—1172.

Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Учеб. пособие. Ростов-на-Дону, Феникс, 2012, 346 с.

Смирнова Т.А. Структуры распада твердого раствора в оливине ультраосновных пород // ЗВМО, 1971, сер. 2, ч. 100, вып. 2, с. 209—211.

Alexander C.M.O'D., Grossman J.N., Ebel D. Do we need to reassess the formation conditions of chondrules? // Lunar and Planetary Science Conference, 2007, v. 38, #2012.

Batanova V.G., Sobolev A.N., Kuzmin D.V. Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser // Chem. Geol., 2015, v. 419, p. 149—157.

Bishop F.C., Smith J.V., Dawson J.B. Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites // Lithos, 1978, v. 11, p. 155—173.

Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Pearson D.G., Sobolev N.V. Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths // Contr. Miner. Petrol., 1997, v. 128, p. 228—246.

Canil D. The Ni-in-garnet geothermometer: calibration at natural abundances // Contr. Miner. Petrol., 1999, v. 136, p. 240—246.

Canil D., O'Neill H.St.C. Distribution of ferric ion in some upper mantle assemblages // J. Petrol., 1996, v. 37, p. 609—635.

De Hoog J.C.M., Gall L. Trace element geochemistry of mantle olivine and its application to geothermometry // Ofioliti, 2005, v. 30, № 2, p. 182—183.

De Hoog J.C.M., Gall L., Cornell D.H. Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry // Chem. Geol., 2010, v. 270, p. 196—215.

Finnerty A.A., Rigden S.M. Olivine barometry: Application to pressure estimation for terrestrial and lunar rocks // LPS XII, 1981, p. 279—281.

Griffin W.L., Cousens D.R., Ryan C.G., Sie S.H., Suter G.F. Ni in chrome pyrope garnets: a new geothermometer // Contr. Miner. Petrol., 1989, v. 103, p. 199—202.

Griffin W.L., Sobolev N.V., Ryan C.G., Pokhilenko N.P., Win T.T., Yefimova E.S. Trace elements in garnets and chromites: diamond formation in the Siberian lithosphere // Lithos, 1993, v. 29, p. 235—256.

Gudfinnsson G.H., Wood B.J. The effect of trace elements on the olivine-wadsleyite transformation // Amer. Mineral., 1998, v. 83, p. 1037—1044.

Ito M., Ganguly J. Diffusion kinetics of Cr in olivine and ^{53}Mn — ^{53}Cr thermochronology of early solar system objects // Geochim. Cosmochim. Acta, 2006, v. 70, p. 799—809.

Jarosewich E., Nelen J.A., Norberg J.A. Reference samples for electron microprobe analysis // Geostand. Newslett., 1998, v. 4, № 1, p. 43—47.

Köhler T.P., Brey G.P. Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v. 54, p. 2375—2388.

Kropf A., Huss G.R., Krot A.N., Pack A. Closed system behavior of alkalis in type-I chondrules — understanding chondrules as igneous systems // *Lunar and Planetary Science Conference*, 2009, v. 40, #2464.

Kurosawa M., Yurimoto H., Sueno S. Patterns in the hydrogen and trace element compositions of mantle olivines // *Phys. Chem. Minerals*, 1997, v. 24, p. 385—395.

Matjuschkin V., Brey G.P., Höfer H.E. Garnet-orthopyroxene and garnet-olivine geothermometry: the influence of Fe³⁺ // *European Mineralogical Conference*, 2012, v. 1, p. 713.

Matjuschkin V., Brey G.P., Höfer H.E., Woodland A.B. The influence of Fe³⁺ on garnet-orthopyroxene and garnet-olivine geothermometers // *Contr. Miner. Petrol.*, 2014, v. 167, p. 972—981.

O'Neill H.St.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.

O'Neill H.St.C., Wood B.J. An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer: corrections // *Contr. Miner. Petrol.*, 1980, v. 72, p. 337.

Ozawa S. Trivalent cations in olivine and their implication to upper mantle tectonics as inferred from the high pressure experiments. Doctoral thesis, Univ. of Tokyo, 1991.

Ryan C.G., Griffin W.L., Pearson N.J. Garnet geotherms: Pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks // *J. Geophys. Res.*, 1996, v. 101, № B3, p. 5611—5625.

Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Sun-Lin Chung, Danyush-evsky L.V., Elliot T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutska-ya N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklau M. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts // *Science*, 2007, v. 316, p. 412—417.

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Kuzmin D.V., Sobolev A.V. Olivine inclusion in Siberian diamonds: high-precision approach to minor elements // *Eur. J. Mineral.*, 2008, v. 20, p. 305—315.

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Malygina E.V., Kuzmin D.V., Sobolev A.V. Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // *Lithos*, 2009, v. 1125, p. 701—713.

Spandler C., O'Neill H.St.C. Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1300 °C with some geochemical implication // *Contr. Miner. Petrol.*, 2010, v. 159, p. 791—818.

Taura H., Yurimoto H., Kurita K., Sueno S. Pressure dependence on partition coefficients for trace elements between olivine and the coexisting melt // *Phys. Chem. Minerals*, 1998, v. 25, p. 469—484.

Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile // *Contr. Miner. Petrol.*, 2006, v. 151, p. 413—433.

*Рекомендована к печати 26 апреля 2016 г.
Ю.Н. Пальяновым*

*Поступила в редакцию
29 декабря 2015 г.*