

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ НА МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ JXA-8100

Ю.Г. Лаврентьев, В.Н. Королюк, Л.В. Усова, Е.Н. Нигматулина

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

Изложена методика определения состава породообразующих минералов методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, применяемая в ИГМ СО РАН. Анализ ведут на микроанализаторе JXA-8100, способном в течение длительного времени поддерживать высокую стабильность пучка при довольно значительном токе зонда. Определяемые элементы расположены в диапазоне атомных номеров от 11 Na до 30 Zn. Обоснован режим работы при рутинном анализе: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 50—100 нА, время набора сигнала на пике и фоне по 10 с. Показан процесс формирования аналитической задачи, с помощью которой выполняют измерения. Доказаны недостаточность фирменного программного обеспечения при наличии бинарного матричного эффекта и необходимость применения более совершенных методов коррекции. Изучены метрологические характеристики методики. Коэффициент вариации, описывающий воспроизводимость результатов, составляет в области содержания основных компонентов ($C > 10\%$) в среднем около 0.9%, второстепенных компонентов ($1 < C < 10\%$) — 2.5%, компонентов-примесей ($0.3 < C < 1\%$) — 6.8%. При еще более низком содержании ($0.05 < C < 0.3\%$) стандартное отклонение воспроизводимости равно 0.02%. Для сходимости измерений значения коэффициента вариации и стандартного отклонения примерно вдвое меньше. Правильность метода не выходит за пределы 1 отн.%. Предел обнаружения (3σ -критерий) составляет обычно 0.01—0.03% и может быть улучшен примерно на порядок путем увеличения времени измерений и тока зонда.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, программное обеспечение, метрологические характеристики, породообразующие минералы.

ELECTRON PROBE MICROANALYSIS OF ROCK-FORMING MINERALS WITH A JXA-8100 ELECTRON PROBE MICROANALYZER

Yu.G. Lavrent'ev, V.N. Korolyuk, L.V. Usova, and E.N. Nigmatulina

The protocol for analysis of rock-forming mineral compositions by X-ray electron probe microanalysis used at the Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russia, is described. The analysis is conducted with a JXA-8100 electron probe microanalyzer capable to support a highly stable beam at relatively high probe currents for a long time. Elements that can be assayed range from sodium (atomic number $Z = 11$) to zinc ($Z = 30$). The operation conditions for routine analyses are substantiated: accelerating voltage 20 kV, probe current 50–100 nA, and signal accumulation time 10 s at both the peak and the background. The method of analytical-problem formulation for measurements is presented. It is proven that the proprietary software is insufficient with the presence of the binary matrix effect and better correction methods are required. Metrological characteristics of the protocol have been studied. The variation coefficient, describing the reproducibility of results, averages 0.9% for major components ($C > 10\%$), 2.5% for minor components ($1 < C < 10\%$), and 6.8% for accessory components ($0.3 < C < 1\%$). With still lower contents ($0.05 < C < 0.3\%$), the standard deviation of reproducibility is 0.02%. The values of the variation coefficient and standard deviation for measurement repeatability are approximately two times lower. The relative trueness of the method is within 1%. The detection limit (3σ criterion) is generally within 0.01–0.03%. It can be improved by an order of magnitude by increasing the accumulation time and probe current.

Electron probe microanalysis, software, metrological characteristics, rock-forming minerals

ВВЕДЕНИЕ

Определение состава породообразующих минералов относится к наиболее распространенным видам аналитических работ в области наук о Земле. Многокомпонентность минералов, близость их оптических свойств, отсутствие электрической проводимости, большая длина волны аналитических линий усложняют количественный рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Не случайно в начальный период применения РСМА в геологии успехи были достигнуты в первую очередь при изучении интерме-

© Ю.Г. Лаврентьев[✉], В.Н. Королюк, Л.В. Усова, Е.Н. Нигматулина, 2015

[✉]e-mail: micropro@igm.nsc.ru

DOI: 10.15372/GiG20151005

таллидов и сульфидов [Keil, 1967]. В общих чертах проблема количественного РСМА породообразующих минералов была решена в конце 60-х годов прошлого столетия, когда для коррекции результатов измерений был применен только что разработанный метод ZAF, или метод трех поправок [Sweetman, Long, 1969; Лаврентьев и др., 1974]. В середине 90-х годов были показаны преимущества известных в то время методов коррекции второго поколения — метода PAP и метода Панкратова [Лаврентьев, Усова, 1996].

Открывшиеся возможности были успешно востребованы разнообразными направлениями наук о Земле. Так, например, к важным научным результатам привело применение количественного РСМА в минералогии верхней мантии. Уже первыми, основополагающими работами был показан особый состав пиропов, ассоциирующих с алмазом. Такие пиропы, с устойчивым содержанием магний-хромового компонента — кноррингита $Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$, встречаются в виде включений в алмазах [Meyer, 1968; Соболев и др., 1969б] или входят в состав алмазоносных ксенолитов [Соболев и др., 1969а]. Присутствие подобных пиропов было доказано и непосредственно в кимберлитах, причем их количество коррелировало с алмазоносностью кимберлитовых трубок [Sobolev et al., 1973]. Для пироп-альмандиновых гранатов была обнаружена устойчивая изоморфная примесь натрия, обусловленная начальной стадией перехода кремния в шестерную координацию в условиях повышенного давления [Sobolev, Lavrent'ev, 1971]. В наши дни РСМА на современной электронно-зондовой аппаратуре — микроанализаторах и сканирующих электронных микроскопах — занял лидирующие позиции при исследовании породообразующих минералов.

В настоящей статье изложена методика количественного анализа породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100. Методика обобщает накопленный опыт работы, учитывающий особенности данного прибора [Лаврентьев и др., 2006; Королюк и др., 2008, 2009, 2010].

ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ

Краткая характеристика прибора. Микроанализатор JXA-8100 принадлежит к поколению электронно-зондовой аппаратуры, серийное производство которой было освоено к началу XXI в. Он представляет собой полностью автоматизированный прибор с управлением исключительно через компьютер. Микроанализатор, установленный в ИГМ СО РАН, оснащен пятью вертикальными волновыми спектрометрами, один из которых является светосильным. Шкала спектрометров построена в расстоянии (мм) от источника излучения до кристалла-анализатора, поскольку для схемы с линейным перемещением кристалла это расстояние пропорционально длине волны. Угол отбора излучения составляет 40° . Спектрометры снабжены держателями со сменными кристаллами-анализаторами: один из них четырехпозиционный, остальные — двухпозиционные. На двух спектрометрах, предназначенных для регистрации преимущественно длинноволнового излучения, установлены проточные пропорциональные счетчики с аргоновым наполнением, на трех других — отпаянные пропорциональные счетчики с ксенонным наполнением. Распределение кристаллов-анализаторов и детекторов по спектрометрам приведено в табл. 1.

Большим достоинством микроанализатора JXA-8100 является способность в течение длительного времени поддерживать высокую стабильность пучка (0.3 % за 12 ч) при довольно значительном токе зонда (до 10 мкА). Тем самым создана возможность вести анализ в сильноточном режиме, обеспечивающем высокую интенсивность излучения и, следовательно, благоприятную статистику измерений [Lavrent'ev, 2010]. Возникают, однако, определенные затруднения при реализации этих возможностей. Одно из них связано с термическими свойствами минералов, так как не все минералы способны выдерживать усиленную электронную бомбардировку. Другое — обусловлено техническими особенностями регистрации излучения. Необходимо, в частности, принимать во внимание, во-первых, смещение амплитудного распределения регистрируемого сигнала в зависимости от скорости счета и, во-вторых, мертвое время детектора, точнее, мертвое время измерительного канала. Действительно, смещение амплитудного распределения наблюдается как для проточных, так и для отпаянных пропорциональных счетчиков [Королюк и др., 2010], поэтому использовать узкую полосу пропускания амплитудного анализатора возможно только при ограниченной вариации регистрируемой интенсивности излучения, например, при определении низких концентраций. На практике приходится устанавливать широкое окно амплитудного анализатора (программные параметры: от 0.7 до 9.3 В при пике распределения 4 В), т.е. фактически вести измерения в интегральном режиме. Мертвое время измерительных каналов микроанализатора находится в диапазоне 1.0—1.5 мкс, следовательно, корректное исправление на мертвое время возможно, если скорость счета не превышает $(1.0—1.5) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ [Королюк и др., 2010]. Отметим, что по возможности корректно регистрировать высокие интенсивности рентгеновского излучения электронно-зондовая аппаратура заметно уступает аппаратуре для рентгенофлуоресцентного анализа. Так, например, инструкция для рентгеновского спектрометра ARL 9900 гарантирует линейность проточного пропорционально-счетчика до скорости счета на порядок более высокой — $2 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ [Service Manual, 2005].

Таблица 1. Комплектация спектрометрических каналов микроанализатора JXA-8100

Номер спектрометра	Тип	Наполнение детектора	Кристалл-анализатор
1	Обычный	Ag	PET, TAP, LDE1 ($2d = 6$ нм), LDE2 ($2d = 9$ нм)
2	»	»	TAP, LDE1
3	»	Xe	LiF, PET
4	»	»	»
5	Светосильный N-типа	»	LiFH, PETH

Важным условием нормальной работы аппаратуры является термостатирование помещения. При колебании температуры нарушаются настройки прибора, изменяются результаты измерения. Можно отметить как частность уход образца с окружности фокусировки, изменение межплоскостного расстояния кристалла-анализатора и давления газового наполнения пропорциональных счетчиков. Практика показывает, что для полной реализации возможностей прибора изменение температуры после настройки не должно превышать одного градуса [Королюк и др., 2010]. После включения прибора необходимо затратить определенное время на откачку и прогрев в рабочем режиме.

Подготовка образцов к анализу. Обычно образцы поступают на анализ в виде дисков («шашек») из эпоксидной смолы, на рабочую поверхность которых выходят размещенные в смоле исследуемые минеральные зерна. Целесообразно изготавливать такую шашку в металлической обойме. Возможен также анализ прозрачных петрографических шлифов на основе эпоксидной смолы. Размер образцов, удобный для размещения в приборе, составляет: диаметр шашек около 25, высота до 20 мм; длина шлифов около 50, ширина до 28 мм. Общим и совершенно необходимым требованием к препаратам является наличие плоской полированной поверхности без заметного рельефа и с минимальным количеством царапин. Вопросы подготовки подобных образцов весьма детально изложены в методических рекомендациях Ю.И. Маликова [1984].

На поверхность препаратов путем термического распыления в вакууме наносят проводящее покрытие из углерода толщиной 25—30 нм. Такое покрытие химически инертно, практически не затрудняет наблюдение с помощью оптического микроскопа или в обратнорассеянных электронах, в минимальной степени (около 1.5 % при ускоряющем напряжении 20 кВ) ослабляет регистрируемое рентгеновское излучение [Лаврентьев, Усова, 1983]. Необходимость определения в минералах самого углерода возникает редко. Подобным же образом подготавливают и образцы сравнения. За процессом напыления наблюдают по цветам интерференции от полированной медной поверхности, расположенной рядом с напыляемыми образцами. С ростом толщины покрытия цвета интерференции сменяются в следующей последовательности: светло-коричневый, коричневый, фиолетовый, синий, голубой. Оптимальным по толщине является фиолетовое покрытие, его появление легко заметить в ходе напыления. Важно, что цвета на медной поверхности различаются гораздо отчетливей, чем цвета на латунной поверхности, контроль по которой был предложен в работе [Kerrick et al., 1984] и рекомендован рядом руководств по РСМА.

Столик образцов позволяет одновременно разместить девять подготовленных описанным способом шашек, хотя устройство для выравнивания поверхности препаратов в его составе отсутствует. Большая емкость столика, с одной стороны, облегчает анализ больших партий образцов, с другой — позволяет иметь наготове широкий набор образцов сравнения. Столик для шлифов вмещает четыре шлифа указанного размера; иногда изготавливают сборные шлифы («шлифкассеты»), вмещающие несколько небольших шлифов, наклеенных на одно стекло. Для контакта проводящего покрытия с корпусом применяют серебросодержащий клей или проводящий скотч.

Измерение аналитического сигнала. Определяемые элементы расположены в диапазоне атомных номеров от 11Na до 30Zn, причем некоторые из них, например Co, Ni, встречаются только в незначительных количествах, а такие, как Ag, Sc, вообще не присутствуют в составе породообразующих минералов. Определение содержания как более легких, так и более тяжелых элементов имеет свою специфику и выходит за пределы данной работы. В качестве аналитических используют $K\alpha$ -линии характеристического рентгеновского спектра. Изредка возникает необходимость учета наложения линий, обычно при наложении $K\beta$ -линии элемента с относительно высоким содержанием и порядковым номером Z на $K\alpha$ -линию соседнего элемента с порядковым номером $Z+1$. Типичным примером может служить анализ титановых минералов (рутил, ильменит) на V (наложение $TiK\beta$ на $VK\alpha$) или анализ хромита на Mn (наложение $CrK\beta$ на $MnK\alpha$). Наложение линий в более высоких порядках отражения практически не существенно. Так, наложение $CaK\alpha$ III на $MgK\alpha$ не проявляется даже в соединении $CaAl_2O_4$. Необходимая поправка может быть сделана с помощью процедуры *Overlap Correction* из про-

граммного обеспечения прибора. Влияние наложения возможно и при измерении фона, особенно оно опасно при определении малых концентраций. Как правило, фон измеряют с обеих сторон от аналитической линии на расстоянии ± 2 мм, но при наличии мешающих линий приходится вносить необходимые коррективы.

Измерение интенсивности аналитических линий ведут при ускоряющем напряжении $E_0 = 20$ кВ. Такая энергия электронов позволяет получить достаточно высокую интенсивность коротковолнового излучения тяжелых элементов и приемлемое значение функции поглощения для длинноволнового излучения легких элементов. Продольная локальность метода, согласно номограмме Рида [Рид, 1979], составляет около 2 мкм для силиката с плотностью $2.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Более высокие E_0 иногда используют при анализе следов, а более низкие — при исследовании очень мелких включений.

В широких пределах можно менять ток зонда. Минимальный ток, при котором еще возможны количественные определения за приемлемое время, близок к 10—20 нА. В таких условиях приходится вести анализ минералов, неустойчивых под электронным пучком. К ним относятся, например, гидратированные минералы, образцы, содержащие заметные количества щелочей, особенно натрия: полевые шпаты, расплавные включения. Кроме того, без полной гарантии на успех прибегают к таким мерам, как дефокусировка пучка или его развертка в растр. Радикальным средством является регистрация с помощью спектрометра с энергетической дисперсией, поскольку его светосила на порядок выше, чем у волнового спектрометра, а по точности они сопоставимы [Лаврентьев и др., 2015]. Обычно при рутинном анализе ток зонда устанавливают в пределах от 50 до 100 нА.

В последние годы усиливается тенденция проведения анализа при значительно большей силе тока, порядка нескольких сотен нА. Особенно хорошо сильноточный режим проявил себя при определении низких концентраций для снижения предела обнаружения [Лаврентьев и др., 2006; Sobolev et al., 2007]. Определение основных компонентов связано с регистрацией высокоинтенсивного излучения и сопровождается уже упомянутыми техническими трудностями, что необходимо учитывать на практике.

Интенсивность аналитической линии измеряют при настройке спектрометра на максимум регистрируемой интенсивности, или, как говорят, при настройке на пик линии. Предполагается, что аналитическая линия от анализируемого образца по своей форме аналогична такой же линии от образца сравнения, и отношение их интенсивностей в пике равно отношению их интегральных интенсивностей. Однако для элементов 3-го периода (Na—Cl) это условие выполняется только как первое приближение. Различие в типе химической связи отражается на форме, ширине и энергетическом положении рентгеновской линии, возможен так называемый химический сдвиг линии. Поэтому используют образцы сравнения с тем же типом химической связи, что, впрочем, не всегда легко осуществить, особенно если определяемый элемент входит в структуру образца в различных валентных состояниях.

Время счета — параметр, определяющий число зарегистрированных импульсов и в соответствии со статистикой Пуассона при счете дискретных величин погрешность измерения. Использование статистики Пуассона полезно для оценки ряда параметров методики анализа и, в частности, для нахождения оптимального распределения общего времени регистрации между временем измерения на пике линии и временем измерения фона [Малви и др., 1986, с. 146]. На практике, однако, время измерения на пике и суммарное время измерения фона (с обеих сторон от линии) чаще всего выбирают одинаковым, что отвечает оптимуму при определении малых концентраций. Время счета может колебаться в довольно широких пределах. При рутинном анализе время регистрации составляет обычно 10, иногда 20 с, но при определении следовых количеств оно может быть увеличено до нескольких сотен секунд.

Выбор образцов сравнения и их качество непосредственно влияют на правильность РСМА. Существуют два крайних подхода к выбору образцов сравнения. Согласно первому из них используют чистые металлы или простейшие стехиометрические соединения, например оксиды; будем в дальнейшем называть такие образцы сравнения элементарными. В соответствии со вторым подходом используют многокомпонентные образцы сравнения — природные минералы, стекла, синтетические соединения, аналогичные или хотя бы приближающиеся по своему составу к анализируемым образцам. Первый подход универсален и проще в реализации, однако не исключено увеличение погрешности определений вследствие большого различия интенсивностей от образца и образца сравнения, матричного эффекта, возможного химсдвига аналитической линии. Использование элементарных образцов сравнения получило широкое распространение в РСМА с регистрацией излучения с помощью спектрометра с энергетической дисперсией (метод ЭДС), чему способствуют более низкая разрешающая способность и высокая стабильность твердотельного детектора. Второй подход, основанный на применении минералов-аналогов, привлекателен, поскольку минимизирует погрешности, связанные с учетом матричного эффекта и с различием в скорости счета, исключает влияние химсдвига, позволяет использовать один образец сравнения при анализе на несколько элементов. К сожалению, поиск и отбор минерального вещества, пригодного для целей градуировки, равно как и синтез подходящих соединений, является сложной задачей, отягощенной трудностями получения однородного и свободного от включений мате-

риала в количестве, достаточном для последующей его аттестации в качестве стандартного образца состава. Охватить подобными многокомпонентными стандартами все многообразие исследуемых минеральных объектов просто нереально, поэтому на практике прибегают к сочетанию доступных элементарных и многокомпонентных образцов сравнения.

Непосредственно анализ выполняют, основываясь на так называемой аналитической задаче. Последняя представляет собой совокупность данных, которые необходимо ввести в приборную программу для выполнения анализа партии образцов определенного вида. Приступая к определениям, аналитик формирует необходимую задачу либо изначально, либо выбирая из имеющихся в архиве, либо, наконец, модифицируя уже известную. Процесс формирования новой аналитической задачи протекает в рамках приборных программ количественного анализа и схематично сводится к следующему. В программе *Quantitative Analysis* образуют массив определяемых элементов, дополняя его элементами с задаваемыми концентрациями. Этот этап выполняют, исходя из ранее накопленной информации или из данных качественного РСМА, полученных, например, с помощью ЭДС. Для каждого определяемого элемента выбирают аналитическую линию, спектрометр и кристалл-анализатор, на котором ведут регистрацию, и устанавливают порядок регистрации, если на одном спектрометре определяется более одного элемента. Вводятся также выбранные значения ускоряющего напряжения, тока зонда (на цилиндре Фарадея), времени счета (с) на пике линии и времени счета при измерении фона. Для каждой аналитической линии в программе *Standard Analysis* задают образец сравнения и его состав. С помощью измерений на образце сравнения уточняют позицию спектрометра, отвечающую пику линии, а также коэффициент усиления сигнала и напряжение на пропорциональном счетчике, отвечающие величине пика амплитудного распределения в 4 В. Полосу пропускания амплитудного анализатора выдерживают обычно в пределах 0.7—9.3 В, но иногда с целью отсеять высокие порядки отражения устанавливают более узкое окно, следуя правилу: нижний порог подбирают по максимально ожидаемой скорости счета, а верхний — по минимальной. Относительно позиции пика линии указывают расстояние (мм), на котором измеряют фон с коротковолновой (фон —) и с длинноволновой (фон +) сторон, причем эти расстояния могут быть произвольными и не равными друг другу. В установленных таким образом условиях измеряют интенсивность аналитических линий в образцах сравнения. Ценно, что значения тока зонда при измерении на образцах и на образцах сравнения могут различаться, что позволяет, например, использовать образец сравнения с высоким содержанием при определении малых примесей или вести измерения на неустойчивом материале в щадящем режиме. Подготовку к анализу завершают в окне *Stage Condition*, где в памяти компьютера фиксируют координаты «точек», в которых намечено определение состава. Как пример в табл. 2 приведена аналитическая задача, применяемая при РСМА гранатов.

Измерения выполняют в так называемом асинхронном режиме, когда регистрация излучения в каждом спектрометре происходит независимо от остальных. Это расширяет возможности аналитика при выборе времени счета в различных каналах, позволяя, например, в одном канале затратить длительное время на определение элемента-примеси, а в другом — успеть за это время выполнить регистрацию излучения нескольких элементов с высоким содержанием. Полезно использовать в ходе анализа автоматизированный вывод источника излучения на окружность фокусировки (устройство *Auto Focus*), что позволяет компенсировать погрешности в координатах анализируемых «точек», возникшие, например, из-за изменения теплового режима.

Вычисление концентраций. Средства обработки результатов измерения в режиме «оксиды», включенные в базовый программный пакет микроанализатора JXA-8100, были разработаны еще в середине 60-х годов прошлого века: метод коррекции ZAF, или метод трех поправок, в сочетании с расчетом коэффициентов поглощения по Генриху. Их детальное изложение можно найти в монографии [Малви и др., 1986]. Кроме того, в качестве дополнения к базовому комплексу предлагается программный модуль PRZ, предусматривающий расчет поправки на атомный номер с помощью метода Лава—Кокса—Скотта [Love, Scott, 1978] и расчет поправки на поглощение с помощью видоизмененного метода гауссиана, предложенного в работе [Packwood, Brown, 1981].

Как показали проведенные нами испытания [Королюк и др., 2008, 2009], указанные методы позволяют получить хорошую правильность (в пределах 1 отн. %) при определении состава породообразующих минералов в условиях, когда матричный эффект обусловлен преимущественно одним физическим фактором — атомным номером или поглощением. Если же матричный эффект носит бинарный характер, т.е. складывается как результат двух близких по величине факторов — поглощения и атомного номера, то метод ZAF вносит в результат анализа заметную погрешность. Для метода PRZ погрешность еще выше. При РСМА породообразующих минералов бинарный матричный эффект возникает при определении содержания легких (Na—Si) элементов в присутствии значительных количеств тяжелых и сильно поглощающих элементов (Cr—Zn). Чаще всего элементом, присутствие которого вызывает бинарный эффект, является Fe, а величина и знак погрешности зависят от различия между содержанием FeO в образце и в образце сравнения. Если содержание FeO в образце больше, чем в образце

Таблица 2.

Аналитическая задача для РСМА гранатов

Выбранная величина	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MnO
Аналитические линии	NaKα	MgKα	AlKα	SiKα	CaKα	CrKα	TiKα	FeKα	MnKα
Кристалл-анализатор	TAP	TAP	TAP	TAP	PETJ	PETJ	PETJ	LiFH	LiFH
Спектрометр	1	1	2	2	3	4	4	5	5
Позиция спектрометра, мм									
Пик	129.12	107.22	90.95	77.831	107.258	73.624	88.28	134.75	146.31
Фон –	2	2	2	2	2	2	2	2	3
Фон +	2	1	2	2	2	2	2	2	1.5
Время счета, с									
Пик	10	10	10	10	20	10	10	10	10
Фон –	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Фон +	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Напряжение на счетчике, В	1695	1670	1666	1694	1712	1718	1720	1716	1716
Усиление	32	32	32	32	64	64	64	32	32
Базовый уровень, В	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Ширина окна, В	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
Образец сравнения	Альбит	Пироп O-145	Пироп O-145	Пироп O-145	Диопсид	Cr-пироп Уд-92	Стекло GL-6	Пироп O-145	Mn-гранат
Содержание, %	11.58	20.0	23.4	42.3	25.84	11.5	2.0	10.1	9.94
Ток зонда, нА	30.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Скорость счета, с⁻¹									
Пик	900.5	10187.7	19263.4	38164.8	28544.7	12875.4	1459.8	11173.3	9725.9
Фон –	24.5	125.1	204.3	285.8	161.7	431.4	184.5	217.6	216.2
Фон +	6.9	142.9	154.4	227.4	152.6	358.1	157.4	209.1	210.7

Таблица 3. Влияние FeO на результаты (мас. %) при РСМА по методу ZAF на микроанализаторе JXA-8100

Образец	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Сумма*
Матричный эффект незначителен, содержания FeO в образце и в образце сравнения** близки							
О-145	42.34	10.21	0.19	20.02	23.38	4.01	100.29
Гранат	39.54	14.28	0.79	5.07	21.26	18.48	99.81
»	39.70	13.15	0.72	5.93	21.43	18.48	99.81
Положительный бинарный матричный эффект – сумма анализа завышена, содержание FeO в образце значительно больше, чем в образце сравнения							
Гранат	39.21	23.48	1.01	3.90	21.14	12.16	101.24
»	37.54	34.43	5.97	1.75	21.19	0.86	101.76
Отрицательный бинарный матричный эффект – сумма анализа занижена, содержание FeO в образце незначительно и ниже, чем в образце сравнения							
Пироксен	53.54	4.39	0.08	13.70	3.03	22.89	98.92
»	53.66	4.40	0.12	15.99	1.83	20.24	98.73

*Сумма дана с учетом небольших количеств Na₂O, Cr₂O₃, TiO₂.** Образцом сравнения на SiO₂, FeO, MgO и Al₂O₃ служил пироп O-145.

сравнения, погрешность положительна, если наоборот — отрицательна. Представление о величине погрешности, исходя из суммы определенных концентраций, можно получить по данным, приведенным в табл. 3. Приблизительно, 10 %-е различие содержания FeO в образце и в образце сравнения искажает сумму концентраций примерно на 1 %.

Таким образом, существуют условия, в которых рутинное выполнение анализа на микроанализаторе JXA-8100 сопровождается заметной погрешностью. Все же эти условия легко прогнозировать и, соответственно, принять меры к устранению неприятных последствий. Перспективным средством улучшения качества определений может служить привлечение программы КАРАТ [Лаврентьев, Усова, 1994], включающей в себя девять методов коррекции и четыре способа расчета коэффициентов погло-

шения. С этой целью нами разработана специализированная программа, получившая название TRAN-JAR, которая с помощью электронных таблиц Excel преобразует приборный файл K-ratio с результатами измерений в файл Ratiog, являющийся исходным для программы КАРАТ. Дальнейшая обработка производится обычно с помощью методов коррекции РАР или Панкратова в сочетании с расчетом коэффициентов поглощения по Маренкову. Подобная процедура, естественно, усложняет РСМА и применяется поэтому только в тех случаях, когда состав анализируемых образцов свидетельствует о наличии заметного бинарного матричного эффекта.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Сходимость методики была детально изучена в работе [Лаврентьев и др., 2015]. Материалом для исследования служили зерна ряда порообразующих минералов, отобранные в ходе выполнения программы минералогического районирования Якутской алмазодобывающей провинции. Оценивался разброс единичных измерений относительно среднего по данному зерну. Для устранения или хотя бы снижения роли неоднородности образцов применяли трехступенчатый отбор данных: визуально по изображению зерен в обратнорассеянных электронах; путем исключения результатов по зернам, для которых в серии измерений наблюдались резко выделяющиеся отсчеты; отбросом результатов по зернам, нарушавшим однородность дисперсий при усреднении по данной минеральной разновидности.

Экспериментально получено, что коэффициент вариации $V_{\text{эксп}}$, характеризующий сходимость единичного определения, в области содержания основных компонентов ($C > 10\%$) составляет около 0.5 %, второстепенных компонентов ($1 < C < 10\%$) — 1.4 %, а компонентов-примесей ($0.3 < C < 1\%$) — 2.7 %. Стандартное отклонение сходимости при еще более низком содержании ($0.05 < C < 0.3\%$) представлено в табл. 4. Оценена также роль инструментальной погрешности $V_{\text{и}}$ [Лаврентьев, Вайнштейн, 1965], под которой понимается совокупность погрешностей различного рода кроме статистической $V_{\text{стат}}$, обусловленной статистикой Пуассона при измерении дискретных величин:

$$V_{\text{эксп}}^2 = V_{\text{стат}}^2 + V_{\text{и}}^2$$

Важнейшими составляющими инструментальной погрешности являются аппаратурная погрешность и погрешность, обусловленная качеством излучателя, в том числе его неоднородностью. Установлено, что коэффициент вариации, характеризующий аппаратурную составляющую, близок к 0.2 %. Превышение этого значения указывает на неоднородность образца. В представленных результатах, например, влияние неоднородности проявилось, несмотря на трехступенчатый отбор, при анализе На-диопсидов и хромшпинелидов. Ясно, что аппаратурная составляющая дает значимый вклад только при определении основных компонентов минералов и наборе достаточно большого числа импульсов. Расчет ожидаемой погрешности при определении второстепенных компонентов и примесей допустим при учете только статистической погрешности.

Воспроизводимость является, безусловно, более важной метрологической характеристикой, поскольку на ней в первую очередь основывается сопоставление аналитических результатов, полученных в разных лабораториях. Для оценки воспроизводимости мы использовали данные обычного рядового анализа тех образцов, с помощью которых определялась сходимость метода. Этот анализ в дальнейшем будем называть рутинным. Он проводился в рамках аналитической практики за два-три года до выполнения измерений из работы [Лаврентьев и др., 2015], рассматриваемых в данном случае в качестве контрольных. Результаты сравнения рутинного и контрольного анализов представлены в табл. 5—7. Жирным шрифтом выделены значимые (с вероятностью 95 %) значения систематических расхождений.

Таблица 4. Сходимость (стандартное отклонение S) измерений, компоненты-примеси ($0.05 < C < 0.3\%$)

Минеральная разновидность	Компонент	n	Среднее содержание, %	S , %
Оливины	MnO	20	0.12	0.006
Хромпиropy	TiO ₂	12	0.28	0.014
Диопсиды	TiO ₂	19	0.07	0.008
	MnO		0.13	0.006
На-диопсиды	TiO ₂	12	0.16	0.013
	MnO		0.06	0.006
Ильмениты	MnO	15	0.29	0.017
	NiO		0.11	0.011
Шпинели	MnO	10	0.14	0.014
	NiO		0.16	0.010
Среднее	—	—	—	0.010

Таблица 5. Воспроизводимость (коэффициент вариации V) РСМА, основные компоненты ($C > 10\%$)

Минеральная разновидность	Компонент	n	Средний результат (C , %)		$\Delta C/C$, %	V , %
			Рутинный анализ	Контрольный анализ		
Оливины	SiO ₂	20	40.91	40.83	0.18	0.52
	MgO		49.47	49.80	-0.66	0.51
Пиропы	SiO ₂	12	41.99	42.01	-0.07	0.65
	Al ₂ O ₃		21.40	21.49	-0.44	0.62
	MgO		20.02	19.88	0.73	0.62
	FeO		10.23	10.21	0.13	0.72
Хромпиропы	SiO ₂	12	41.60	41.77	-0.41	0.44
	Al ₂ O ₃		18.19	18.28	-0.49	0.62
	MgO		20.58	20.50	0.40	0.52
Альмандины*	SiO ₂	16	38.29	38.33	-0.10	0.49
	Al ₂ O ₃		21.09	21.26	-0.80	0.65
	FeO		32.55	32.35	0.62	0.53
Диопсиды	SiO ₂	19	54.46	54.79	-0.62	0.34
	MgO		17.97	17.96	0.09	0.91
	CaO		21.20	20.93	1.29	1.26
Na-диопсиды	SiO ₂	12	54.74	55.12	-0.69	0.85
	MgO		14.43	14.30	0.84	1.37
	CaO		19.10	18.93	0.93	0.84
Ильмениты	TiO ₂	15	49.66	49.44	0.44	0.82
	FeO		39.85	39.66	0.48	0.57
Хромшпинелиды	Cr ₂ O ₃	16	61.78	61.62	0.26	0.74
	FeO		19.86	19.79	0.37	0.80
Шпинелиды	Al ₂ O ₃	10	37.03	37.73	-1.69	2.08
	Cr ₂ O ₃		33.16	32.82	1.21	0.92
	FeO		13.60	13.37	1.77	1.35
	MgO		15.80	15.76	0.24	2.54
Среднее	—	—	—	—	—	0.92

*Результаты рассчитаны с помощью программного обеспечения прибора, метод коррекции – ZAF.

Учтем, что контрольный анализ — выполнен усреднением пяти измерений в пределах исследуемого зерна, в то время как рутинный анализ результат единичного определения. Можно полагать, что значения воспроизводимости, полученные сопоставлением их результатов, типичны скорее для единичного определения методом РСМА. Из данных таблиц вытекает, что коэффициент вариации $V_{\text{эксп}}$ характеризующий воспроизводимость, в области содержания основных компонентов ($C > 10\%$) составляет в среднем около 0.9 %, второстепенных компонентов ($1 < C < 10\%$) — 2.5 %, компонентов-примесей ($0.3 < C < 1\%$) — 6.8 %. При еще более низком содержании ($0.05 < C < 0.3\%$) стандартное отклонение воспроизводимости равно 0.02 %. Таким образом, соотношение между оценками воспроизводимости и сходимости близко к двум.

Увеличение погрешности при переходе от сходимости к воспроизводимости закономерно и может быть объяснено, в частности, вкладом погрешностей при измерении на образцах сравнения, при нанесении нового проводящего покрытия, при установке шашки с образцами в прибор. Не исключено воздействие и неконтролируемых факторов. Наиболее значимым источником дополнительной погрешности мы считаем все же неоднородность минеральных зерен. Принимая во внимание, что неоднородность образцов сказалась при оценке сходимости, можно ожидать, что в рутинном анализе, где измерение выполнялось только в одной произвольно выбранной точке зерна, роль неоднородности проявляется еще более заметно.

Соотношение между сходимостью и воспроизводимостью, а также роль неоднородности особенно наглядны при графическом отображении (рисунок). Оказалось, что зависимость точечных оценок этих параметров от концентрации хорошо описывается степенной функцией вида $V = a \cdot C^{-n}$ (V — коэффициент вариации (%), C — концентрация (мас. %)). Различие между кривыми определяется почти исключительно коэффициентом a , значения которого для сравниваемых кривых различаются почти вдвое.

Таблица 6.

**Воспроизводимость (коэффициент вариации V) РСМА,
второстепенные компоненты и компоненты-примеси**

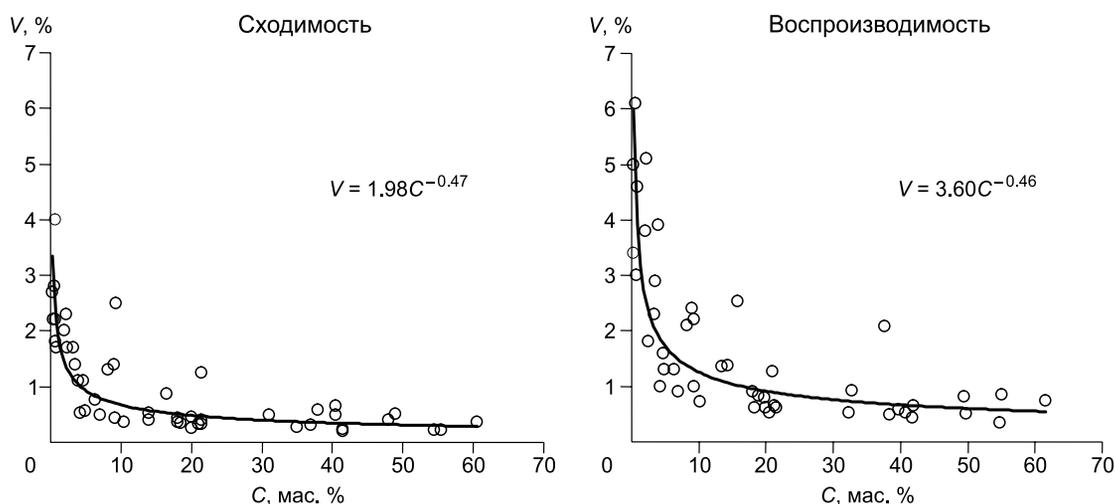
Минеральная разновидность	Компонент	n	Средний результат (C , %)		$\Delta C/C$, %	V , %
			Рутинный анализ	Контрольный анализ		
Второстепенные компоненты ($1 < C < 10$ %)						
Оливины	FeO	20	9.08	9.23	-1.6	1.0
Пиропы	CaO	12	4.21	4.23	-0.3	1.0
Хромпиропы	FeO	12	6.92	6.91	0.1	0.9
	CaO		4.89	4.90	-0.1	1.3
	Cr ₂ O ₃		6.48	6.40	1.3	1.3
Альмандины	MgO	16	4.80	4.75	1.1	1.6
	CaO		2.47	2.47	-0.5	1.8
Диопсиды	FeO	19	3.92	3.99	-1.3	3.9
Na-диопсиды	Na ₂ O	12	3.22	3.37	-4.6	2.3
	Al ₂ O ₃		3.61	3.61	0.0	2.9
	Cr ₂ O ₃		2.33	2.21	5.3	5.1
	FeO		2.01	2.02	-0.4	3.8
Ильмениты	MgO	15	8.99	8.97	0.4	2.4
Хромшпинелиды	MgO	16	9.33	9.31	0.2	2.2
	Al ₂ O ₃		8.22	8.20	0.6	2.1
Среднее	—	—	—	—	—	2.5
Компоненты-примеси ($0.3 < C < 1$ %)						
Пиропы	TiO ₂	12	0.82	0.83	-1.6	4.6
	Cr ₂ O ₃		0.69	0.70	-1.3	3.0
	MnO		0.33	0.33	-0.8	5.0
Хромпиропы	MnO	12	0.36	0.35	1.2	3.4
Диопсиды	Na ₂ O	19	0.62	0.65	-5.4	9.6
	Al ₂ O ₃		0.64	0.66	-3.2	6.1
	Cr ₂ O ₃		0.62	0.58	7.3	9.5
Среднее	—	—	—	—	—	6.8

Таблица 7. Воспроизводимость (стандартное отклонение S) РСМА, компоненты-примеси ($0.05 < C < 0.3$ %)

Минеральная разновидность	Компонент	n	Средний результат (C , %)		ΔC , %	S , %
			Рутинный анализ	Контрольный анализ		
Хромпиропы	TiO ₂	12	0.282	0.282	0.000	0.009
Диопсиды	TiO ₂	19	0.082	0.074	0.008	0.016
	MnO		0.142	0.131	0.011	0.038
Na-диопсиды	TiO ₂	12	0.160	0.166	-0.006	0.022
	MnO		0.066	0.062	0.004	0.017
Ильмениты	MnO	15	0.142	0.287	-0.010	0.020
	NiO		0.084	0.110	-0.026	0.017
Шпинелиды	MnO	10	0.134	0.137	-0.003	0.027
	NiO		0.141	0.162	-0.021	0.022
Среднее	—	—	—	—	—	0.023

Значения показателя степени n практически одинаковы. Разброс точек относительно кривой, а также число выбросов заметно больше в случае воспроизводимости измерений, что свидетельствует об усилении влияния неоднородности. Построенный график позволяет считать, что сходимость и особенно воспроизводимость собственно микрозондовых измерений несколько лучше, чем приведенные выше значения, хотя реальные минералогические образцы снижают статистические показатели. В целом параметры прецизионности РСМА удовлетворяют практическим требованиям.

Правильность определений с трудом поддается количественной оценке вследствие ограниченности необходимых стандартных образцов состава и отсутствия подходящих методик сравнения. Вряд



Зависимость точечных оценок прецизионности от концентрации.

ли можно считать принципиально независимой методику РСМА на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром, хотя ее сопоставление с методикой, описываемой в данной работе, привело к обнадеживающим результатам [Лаврентьев и др., 2015]. Опираясь на результаты исследований [Лаврентьев, Усова, 1996], можно предположить, что даже при большой величине матричного эффекта правильность метода находится в пределах 1 отн. %, если для исправления результатов измерения используются адекватные методы коррекции.

Текущий контроль измерений ведут, основываясь на близости суммы определенных концентраций к 100 % и на достоверности кристаллохимической формулы минерала, рассчитанной по выполненному анализу. Каждый из этих критериев является необходимым, но недостаточным, хотя их совокупность позволяет в первом приближении судить о качестве определений.

Предел обнаружения $C_{пр}$ при анализе каждого образца рассчитывается управляющей программой микроанализатора и отображается в выдаваемых результатах. Правда, расчет производится в соответствии с 1σ -критерием, когда вероятность «ложной тревоги» около 16 %. Более употребим и надежен

Таблица 8. **Предел обнаружения РСМА в типичных условиях (3σ -критерий)**

Компонент	Кристалл-анализатор	Образец	Предел обнаружения, %
Na ₂ O	TAP	Пироп	0.021
MgO	TAP	Гематит Ортоклаз	0.012 0.012
Al ₂ O ₃	TAP	Оливин Пикроильменит	0.015 0.019
SiO ₂	TAP	Пикроильменит	0.022
K ₂ O	PET	Диопсид	0.012
CaO	PET	Оливин	0.014
TiO ₂	PET LiF	Пироп Хромит	0.025 0.046
V ₂ O ₃	LiF	Диопсид Хромит	0.024 0.032
Cr ₂ O ₃	PET	Оливин Пикроильменит	0.022 0.026
MnO	LiFH	Пироп Пикроильменит	0.016 0.016
NiO	LiF LiFH	Оливин Пикроильменит	0.029 0.025
ZnO	LiF	Пироп Хромит	0.036 0.044

Примечание. $E_0 = 20$ кВ; ток 100 нА, время счета 10 с.

3 σ -критерий, при котором вероятность «ложной тревоги» ничтожна — 0.15 %. В табл. 8 приведены значения 3 σ -предела обнаружения в типичных условиях проведения РСМА (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 100 нА, время счета 10 с). Видно, что значение $C_{пр}$ находится в основном в пределах 0.01—0.03 %, что согласуется с экспериментальными данными по сходимости из табл. 4. Предел обнаружения можно улучшить примерно на порядок, если увеличить число набираемых импульсов на два порядка. Задача решается, например, путем увеличения времени измерений с 10 до 400 с и тока зонда со 100 до 300 нА. Для элементов с $Z > 20$ возможно и увеличение напряжения до 25 кВ. Реализация этих случаев осуществима, естественно, в рамках специализированных методик. Примером служат методики определения: Ni в пиропсах [Лаврентьев и др., 2006] с пределом обнаружения $6 \cdot 10^{-4}$ % и Ti в кварце [Грибоедова и др., 2011] с пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-4}$ %. Определение большой группы элементов-примесей (Ni, Mn, Ca, Co, Cr, Al), дополненной позднее Ti, в магнезиальных оливинах с пределом обнаружения $6—15 \cdot 10^{-4}$ % описано в работах [Sobolev et al., 2007; Sobolev et al., 2009].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав породообразующих минералов определяют методом РСМА на микроанализаторе JXA-8100 с учетом особенностей регистрации рентгеновского излучения на данном приборе. Типичный режим работы: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 50—100 нА, время набора сигнала на пике и фоне по 10 с. Коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость анализов, составляет в области содержания основных компонентов ($C > 10$ %) в среднем около 0.9 %, второстепенных компонентов ($1 < C < 10$ %) — 2.5 %, в области компонентов-примесей ($0.3 < C < 1$ %) — 6.8 %. При еще более низком содержании ($0.05 < C < 0.3$ %) стандартное отклонение воспроизводимости равно 0.02 %. Для сходимости измерений значения коэффициента вариации и стандартного отклонения примерно вдвое меньше. Предел обнаружения (3 σ -критерий) составляет обычно 0.01 — 0.03 % и может быть улучшен примерно на порядок путем увеличения времени измерений и тока зонда.

ЛИТЕРАТУРА

- Грибоедова И.Г., Аранович Л.Я., Козловский В.М., Подлесский К.К.** Определение малых содержаний Ti в кварце методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа // VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. Тезисы докладов. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2011, с. 54.
- Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н.** О точности электронно-зондового анализа породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (3), с. 221—225.
- Королюк В.Н., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н.** О точности определения состава основных породообразующих силикатов и оксидов на микроанализаторе JXA-8100 // Журнал аналитической химии, 2009, т. 64, № 10, с. 1070—1074.
- Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н.** Некоторые особенности регистрации рентгеновского излучения на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100 // Журнал аналитической химии, 2010, т. 65, № 3, с. 255—260.
- Лаврентьев Ю.Г., Вайнштейн Э.Е.** Влияние инструментальной ошибки на точность и чувствительность рентгеноспектрального анализа // Журнал аналитической химии, 1965, т. 20, № 9, с. 918—926.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.** Роль проводящего покрытия при рентгеноспектральном микроанализе минералов // Заводская лаборатория, 1983, т. 49, № 6, с. 37—40.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.** Новая версия программы «Карат» для количественного рентгеноспектрального микроанализа // Журнал аналитической химии, 1994, т. 46, № 5, с. 462—468.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.** Выбор оптимального метода расчета поправочных факторов при рентгеноспектральном микроанализе породообразующих минералов // Журнал аналитической химии, 1996, т. 51, № 3, с. 323 — 331.
- Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Н.В., Маликов Ю.И.** Определение состава породообразующих минералов методом рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом // Заводская лаборатория, 1974, т. 40, № 6, с. 657—661.
- Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В., Логвинова А.М.** Электронно-зондовое определение примеси никеля в пиропсах для целей геотермометрии перидотитов // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (10), с. 1090—1093.
- Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В.** Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (8), с. 1473—1482.

- Малви Т., Скотт В.Д., Рид С., Кокс М.Дж.К., Лав Г.** Количественный электронно-зондовый микроанализ // Под ред. В. Скотта, Г. Лава. М., Мир, 1986, 352 с.
- Маликов Ю.И.** Подготовка препаратов для анализа на микрозонде. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1984, 36 с.
- Рид С.** Электронно-зондовый микроанализ. М., Мир, 1979, 423 с.
- Соболев В.С., Най Б.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н.** Ксенолиты алмазоносных пироповых серпентинитов из трубки «Айхал» // Докл. АН СССР, 1969а, т. 189, № 1, с. 162—165.
- Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В.** Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Докл. АН СССР, 1969б, т. 188, № 5, с. 1141—1143.
- Keil K.** The electron microprobe X-ray analyzer and its application in mineralogy // Fortschr. Miner., 1967, b. 44, h. 1, s. 4—66.
- Kerrick D.M., Eminhizer L.B., Villaum J.F.** The role of carbon film thickness in electron microprobe analysis // Amer. Mineral., 1984, V. 58, № 9-10, p. 920—925.
- Lavrent'ev Yu.G.** High current electron probe microanalysis of minerals // X-Ray Spectrometry, 2010, v. 39, № 1, p. 37—40.
- Love G., Scott V.D.** A versatile atomic number correction for electron-probe microanalysis // J. Phys. D: Appl. Phys., 1978, v. 11, p. 7—21.
- Meyer H.O.A.** Chrome pyrope: an inclusion in natural diamonds // Science, 1968, v. 160, № 3835, p. 1446—1447.
- Packwood R.H., Brown J.D.** Gaussian expression to describe $\phi(\rho z)$ curves for quantitative electron-probe microanalysis // X-Ray Spectrometry, 1981, v. 10, № 3, p. 138—146.
- Service Manual** // Arl 9900 Intellipower Series. № AA83655-02. Instruction Thermo Electron ARL Products, 2005, p. 19—25.
- Sobolev A.V., Hoffman A.W., Kuzmin D.V., Yaxley C.M., Arndt N.T., Sun-Lin Chung, Danyushesky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutskaya N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Tekay M.** The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts // Science, 2007, v. 316, p. 412—417.
- Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G.** Isomorphous sodium admixture in garnets formed at high pressures // Contr. Miner. Petrol., 1971, v. 31, № 1, p. 1—12.
- Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V.** Chrome-rich garnets from kimberlites of Yakutia // Contr. Miner. Petrol., 1973, v. 40, № 1, p. 39—52.
- Sobolev N.V., Loginova A.M., Zedgenisov D.A., Pokhilenko N.P., Malygina E.V.** Petrogenetic significance of minor elements in olivine from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // Lithos, 2009, v. 112S, p. 701—713.
- Sweatman T.R., Long J.V.P.** Quantitative electron-probe microanalysis of rock-forming minerals // J. Petrol., 1969, v. 10, № 2, p. 332—379.

*Рекомендована к печати 29 января 2015 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию
13 октября 2014 г.*