

2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. С. 183–186.

Кузьменко А. А. Золотое оруденение в пределах Артемовского рудного узла на примере месторождения Красное (бодайбинский район, Восточная Сибирь) // III рос. мол. школа «Новое в познании рудообразования». М.: ИГЕМ РАН, 2013. С. 146–150.

Мельник Л. И. Отчет по результатам геологоразведочных работ, выполненных в 2004–2005 гг. на участке «Красный». Бодайбо. Фонды Бодайбинской ГРЭ, 2006ф. 57 с.

Bottrell S. H., Miller M. F. The geochemical behaviour of nitrogen compounds during the formation of black shale hosted quartz-vein gold deposits, north Wales // *Applied Geochemistry*. 1990. Vol. 5. P. 289–296.

Burke E. A. J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // *Lithos*. 2001. Vol. 55. P. 139–158.

Frezzotti M. L., Tecce F., Casagl A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *Journal of Geochemical Exploration*. 2012. Vol. 112. P. 1–20.

Hurai V., Huraiova M., Slobodnik M., Thomas R. Geofluids. Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics and Stable Isotopes. Elsevier, 2015. 489 p.

Kawakami Y., Yamamoto J., Kagi H. Micro-Raman densimeter for CO₂ inclusions in mantle-derived minerals // *Applied Spectroscopy*. 2003. Vol. 57. P. 1333–1339.

Prieto A. C., Guedes A., Dória A., Noronha F., Jiménez J. Quantitative determination of gaseous phase compositions in fluid inclusions by Raman microspectrometry // *Spectroscopy Letters*. 2012. Vol. 45. P. 156–160.

Xu J., Hart C. J., Wang L., Chu H., Lin L., Wei H. Carbonic fluid overprints in volcanogenic massive sulfide deposits: examples from the Kelan volcanosedimentary basin, Altaides, China // *Economic Geology*. 2011. Vol. 106. P. 145–158.

А. В. Михеева, Д. А. Замятин

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

mikheeva_av@mail.ru

Оценка стабильности флюоресценции характеристического рентгеновского излучения в электронно-зондовом микроанализе примесей РЗЭ в цирконе

Основной путь повышения чувствительности в электронно-зондовом микроанализе – увеличение тока пучка и длительности экспозиции при накоплении сигнала на пике (фоне) [Gedcke, 2001], при этом важно сохранение стабильности флюоресценции характеристического излучения, которая зависит от характеристик колонны микрозонда, степени накопления заряда, деградации поверхности образца под действием пучка электронов, а также наличия углеродного нагара и термического испарения (эффект деградации может приводить к перераспределению элементов в точке воздействия, что критично при анализе примесных элементов). Актуальными остаются работы по разработке микрозондовых методик измерения микроэлементного состава минералов.

В работе [Михеева и др., 2017] сообщалось о методике определения на микроанализаторе Cameca SX100 содержания РЗЭ и Y в цирконе. На основании увеличения силы тока пучка до 200 нА и длительности измерения до 350 с, а также оптимизации параметров колонны, процедуры учета спектральных наложений и выбора стандар-

тов были достигнуты пределы обнаружения примесей на уровне 100–300 г/т, а методика апробирована на ряде зерен высококристаллических природных цирконов. В работе [Batanova et al., 2015] сообщалось о достижении уникальной чувствительности в 4–10 г/т при определении ряда элементов в оливине, разработанной на основе исследования влияния пучка на интенсивности аналитических линий и пределы обнаружения (ПО) при высоких плотностях тока (до 900 нА, сфокусированный пучок) и длительном (до 720 с) времени измерения. Было показано, что при указанных параметрах фиксируются лишь незначительные «повреждения» поверхности зерен минерала, которые не оказывают значимого влияния на временную стабильность регистрируемого аналитического сигнала. Представляется актуальным проведение подобных методических работ и отработка оптимальных схем анализа микроэлементного состава как высококристаллического, так и метамиктного циркона с различной степенью радиационного разупорядочения структуры и различным содержанием примесей.

Целью работы была оценка стабильности флюоресценции характеристического рентгеновского излучения при анализе примесей РЗЭ и У в высококристаллическом и метамиктном цирконе при повышенных значениях силы тока пучка и длительности измерения. В работе рассмотрены вопросы оценки пороговых значений силы тока и длительности экспозиции, а также влияния метамиктизации циркона и различий по содержанию примесей на стабильность сигнала во времени и на степень деградации поверхности образца и величину ПО при различных параметрах измерения. Образцы для исследований включали высококристаллический циркон М1 из кимберлита трубки Мир (Якутия), метамиктные цирконы гнейсов Талдыкского блока (Мугоджары) и пегматитов Адуйского массива [Nasdala et al., 2016; Краснобаев, Давыдов, 1999; Zamyatin et al., 2017], стандартное алюмосиликатное стекло REEAll, содержащее весь спектр РЗЭ с концентрацией 0.5 мас. %.

Все измерения выполнены на электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализаторе Cameca SX 100, оборудованном пятью волоновыми спектрометрами. Методика [Михеева и др., 2017] определения содержания РЗЭ и У и оценки их ПО в цирконе включала выбор оптимальных параметров колонны (ускоряющее напряжение 15 кВ и силы тока пучка 100–600 нА), времени экспозиции (до 900 сек), положения аналитических линий и точек измерения фона; учет спектральных наложений линий с использованием процедуры [Amlı, Griffin, 1975]; распределение аналитических линий РЗЭ и У по кристалл-анализаторам LIF, LPET, LLIF, PET, LIF с учетом общего времени регистрации на каждом спектрометре и значений погрешности определения.

Флюоресценция характеристического рентгеновского излучения достаточно стабильна (рис. 1) при токе пучка от 100 до 600 нА, использованном для анализа примесей РЗЭ и У в цирконе М1 (сфокусированный пучок при 100 и 600 нА различен по площади и объему возбуждения, толщина углеродного напыления порядка 20 нм): значения интенсивностей L_{α} -линий РЗЭ сохраняются постоянными во времени в интервале до 900 с (уход и колебания не выше 3–5 %); отсутствует дрейф сигнала; деградация образца и смещение электронного пучка по площади зерна незначительны и составляют величину не выше 5 % относительно среднего значения интенсивности. Высокая стабильность линий РЗЭ при высоких значениях силы тока и длительном облучении отражает высокую радиационную устойчивость матрицы высококристаллического циркона [Краснобаев и др., 1988].

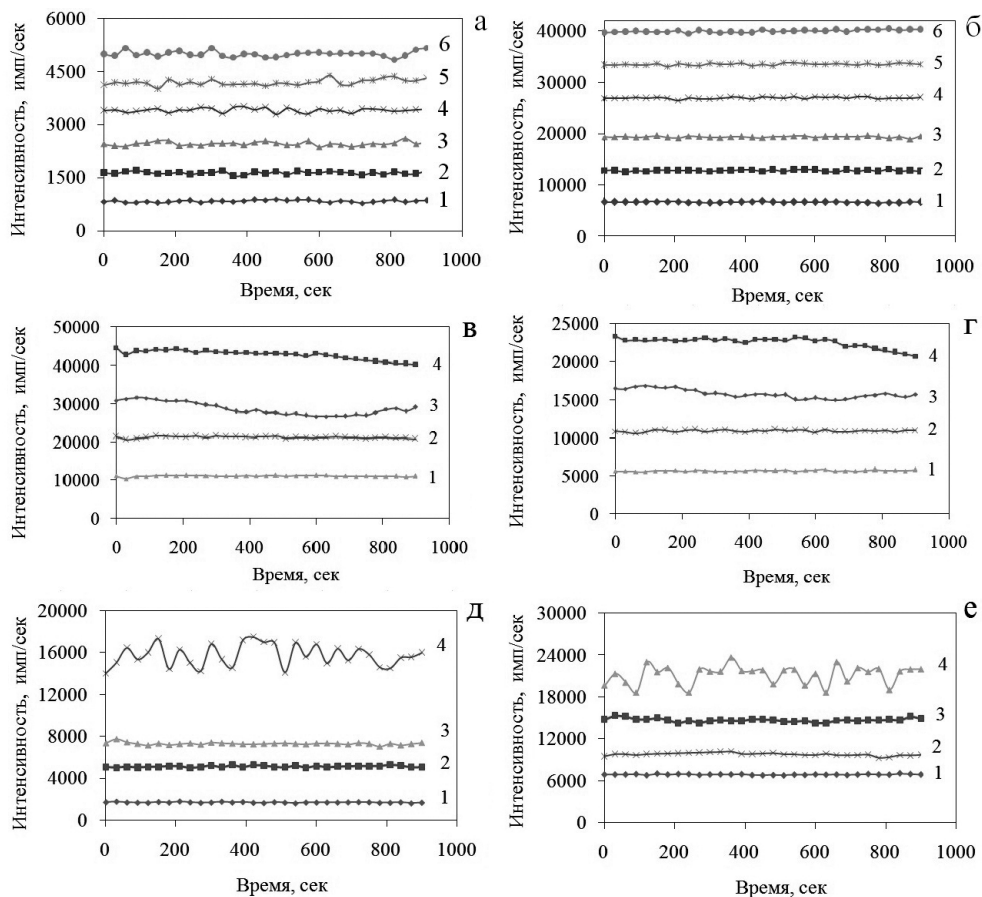


Рис. 1. Зависимость интенсивности L_a -линий Y и Yb в высококристаллическом цирконе M1 (а, б), Si K_a и Yb L_a (в-г) в алюмосиликатном стекле REEAl, L_a -линий Y и Yb в цирконе гнейсов Мугоджар (д-е) от длительности накопления сигнала при различной силе тока: 1–6 – 100, 200, 300, 400, 500 и 600 нА.

В отличие от радиационно-стойкого циркона M1, для стекла REEAl уже при силе тока выше 200 нА стабильность сигнала от примесей РЗЭ снижена: флуктуации интенсивностей L_a -линий достигают 12–13 % (см. рис. 1); после облучения фиксируется деградация материала в месте воздействия электронного пучка. Программное обеспечение микрозонда Cameca SX 100 допускает измерение образца и стандарта при различных параметрах (силе тока пучка и др.) за счет нормировки сигнала на размерность [имп/сек/нА], введения поправок на поглощение и атомный номер (РАР-метод коррекции). Поэтому при измерении содержания РЗЭ в цирконе с использованием в качестве стандарта стекла REEAl рекомендуется использовать для последнего тока не выше 200 нА, в то время как для высококристаллического циркона они могут достигать 600 нА.

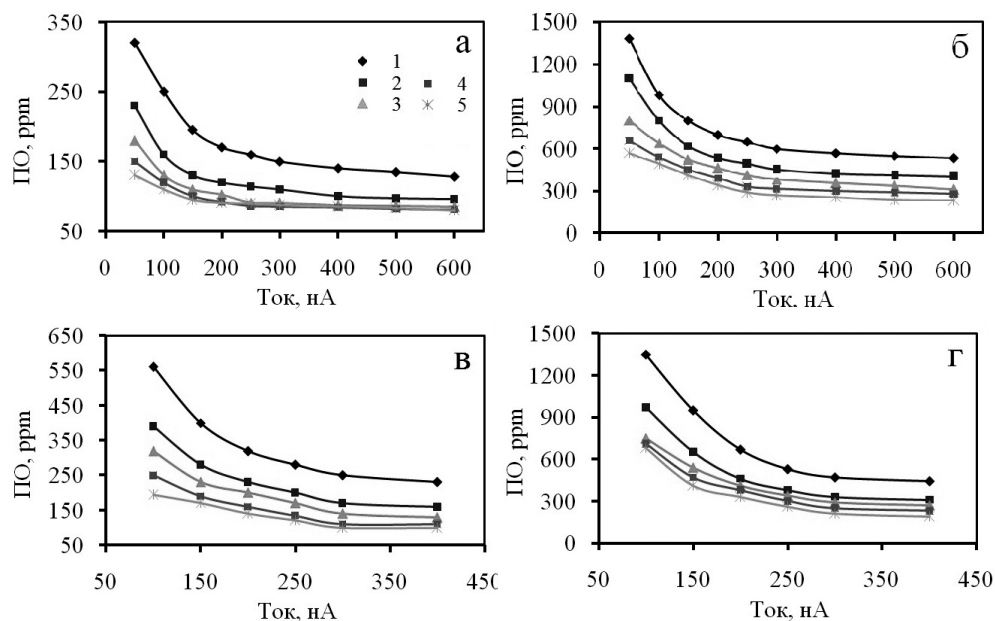


Рис. 2. Зависимости ПО для Y и Tm (а, б) в цирконе М1 и цирконе Мугоджар (в, г) от силы тока электронного пучка при различной длительности накопления сигнала: 1–5 – 50, 100, 150, 200 и 300 с.

Для выбранных аналитических линий элементов, конфигурации прибора (спектрометр, детектор, кристалл-анализатор) и ускоряющем напряжении 15 кВ [Михеева и др., 2017] значение ПО элемента определяется величиной силы тока и длительностью экспозиции. Существует несколько подходов для расчета ПО. Нами был использован метод, основанный на значениях интенсивности аналитической линии элемента и интенсивности фона [Ancey et al., 1986]. Минимизация ПО достигается при максимально возможных значениях операционных параметров, что видно из рисунка 2, где представлены зависимости ПО от силы тока и длительности в цирконе М1 для двух элементов Y и Tm, которые характеризуются наименьшим и наибольшим значениями ПО среди анализируемых РЗЭ. Показано, что их увеличение свыше 400 нА и 150–200 с не дает заметного выигрыша в ПО.

Таким образом, в метамиктных цирконе временная стабильность рентгеновского излучения от примесей РЗЭ и Y (величина их ПО) при повышенных значениях тока пучка существенно отличается от таковой в высококристаллических цирконе. В цирконе из гнейсов Мугоджар стабильность флюоресценции рентгеновского излучения нарушается уже при токе 400 нА, и наблюдается повреждение поверхности зерен минерала, заключающееся в испарении материала. Достигнутые ПО для легкого Y и тяжелого Tm также существенно выше в сравнении с высококристаллическом цирконом М1.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФ №16-17-1028.

Литература

- Краснобаев А. А., Вотяков С. Л., Крохалев В. Я.* Спектроскопия цирконов свойства геологические приложения. М.: Наука, 1988.
- Краснобаев А. А., Давыдов В. А.* Цирконовая геохронология Талдыкского блока Мугоджар // Доклады Академии наук. 1999. Т. 366. № 1. С. 95–99.
- Михеева А. В., Замятин Д. А., Вотяков С. Л.* Определение содержания РЗЭ в цирконе методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа // Ежегодник-2016. Тр. ИГГ УрО РАН. 2017. Т. 164. С. 303–307.
- Amlı R., Griffin W. L.* Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors // American Mineralogist. 1975. Vol. 60. P. 599–606.
- Ancey M., Bastenaire F., Tixier R.* Applications of statistical methods in microanalysis // Maurice F., Meny L, Tixier R (eds.) Microanalysis and scanning electron microscopy. Proceedings of the Summer School at St-Martin-d'Herès. Les Editions de Physique, Orsay, France, 1978. P. 319–343.
- Batanova V. G., Sobolev V. S., Kuzmin D. V.* Trace element analysis of olivine: high precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser // Chemical Geology. 2015. Vol. 419. P. 149–157.
- Gedcke D. A.* How counting statistics controls detection limits and peak precision // Ametek. ORTEC. 2001. P. 1–14.
- Nasdala L., Corfu F. et al.* Zircon M127 – a homogeneous reference material for SIMS U-Pb geochronology combined with hafnium, oxygen and, potentially, lithium isotope analysis // Geo-standards and Geoanalytical Research. 2016. Vol. 40. №. 4. P. 457–475.
- Zamyatin D. A., Shchapova Yu. V., Votyakov S. L. et al.* Alteration and chemical U-Th-total Pb dating of heterogeneous high-uranium zircon from a pegmatite from the Aduiskii Massif, Middle Urals, Russia. // Mineralogy and Petrology. 2017. Vol. 111. №. 4. P. 475–497.