

К МЕТОДИКЕ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ЦИРКОНА И СОСТОЯНИЯ ЕГО КИСЛОРОДНОЙ ПОДРЕШЕТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА

© 2013 г. Д. А. Замятин, Ю. В. Щапова, А. В. Поротников, С. Л. Вотяков, А. А. Краснобаев

Циркон – наиболее известный минерал-геохронометр, однако для его корректного применения в геохронологических приложениях необходим детальный минералого-физический анализ сохранности (замкнутости) его изотопной U-Pb-системы. Особенности химического состава и текстуры зерен циркона – важные характеристики для определения степени его вторичных преобразований и сохранности геохронологической информации. В [11] показано, что для существенно преобразованных и обогащенных элементами-примесями (Hf, P, Y, PЗЭ и др.) внутренних зон цирконов характерна пониженная CL-яркость и низкая BSE-интенсивность, а также недостаток суммарного содержания оксидов, как правило, вследствие наличия молекулярной воды, OH-групп и легких элементов, не фиксируемых в рутинных микрозондовых анализах (см., например, [3, 6, 20]). Наличие молекулярной воды (OH-групп) в преобразованных зонах подтверждено локальными методами спектроскопии потерь энергии электронов EELS/ТЕМ [12] и ИК-спектроскопии [12, 21]. Отмечено, что в этих зонах под действием электронного пучка микрозонда происходит деградация поверхности (ее “выгорание”), что вызывает значительный рост погрешностей при анализе элементов. Известно, что для радиационно-поврежденных областей характерно наличие пористой структуры субмикронного размера или структурных вакансий [9, 15]; последнее также может приводить к дефициту суммарного содержания катионов, определяемых при микрозондовом анализе. Для корректного понимания процессов рекристаллизации метамиктного циркона, схем зарядовой компенсации примесей, степени отклонения матрицы от стехиометрии кроме данных по катионному составу необходимо определение содержания О (последний, как правило, лишь оценивается из условия стехиометричности состава матрицы). Заметим, что для анализа легких элементов (О, F и др.) существенно выше требования к оборудованию, пробоподготовке, стандартам и методике измерения из-за сильного поглощения низкоэнергетической части рентгеновского спектра.

Выявление и анализ неоднородности (зональности) зерен циркона основаны на данных электронного микрозонда (в меньшей степени – локальной

рамановской и ИК-спектроскопии); первичное изучение, как правило, проводится по BSE- и CL-изображениям зерен (в отдельных случаях по картам распределения элементов). Однако на количественном уровне информация из этих изображений и карт совместно не анализируется, что существенно сдерживает перспективы использования методик. В последние годы разработан новый оригинальный подход, основанный на JPD-методике (**Joint Probability Distribution**) [8], позволяющий получать данные, доступные лишь при совместном анализе распределения двух и более количественных характеристик объекта (его изображений). Эта методика применялась в медицинских и аэрокосмических исследованиях для выявления количественных характеристик зональности (количества зон, их границ, формы, доли площади или объема каждой зоны) по площадному (объемному) распределению для совокупности характеристик объекта. В связи с изложенным, представляется актуальным развитие микрозондовой методики определения состава, в том числе **О, F и др.**, изучения состояния кислородной подрешетки (ее нестехиометрии) в радиационно-поврежденных “пористых” цирконах, приложение **JPD-методики для совместного анализа BSE- и CL-изображений химически и структурно-неоднородных зерен минерала.**

Цель работы – совершенствование методики изучения химической гетерогенности циркона и определения в нем содержания кислорода с использованием электронно-зондового микроанализатора **CAMECA SX100**; применение методики для исследования особенностей состава и нестехиометрии по кислороду зерен циркона метаморфических пород Мугоджар.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выявление зональности цирконов проводилось на основе совместного анализа их BSE- и CL-изображений (рис. 1) с применением JPD-методики. Заметим, что **BSE- и CL-изображения зерен цирконов** определяются суперпозиционным влиянием целого ряда химических и структурных характеристик минерала – его примесным составом, в том числе содержанием воды и OH-групп, степе-

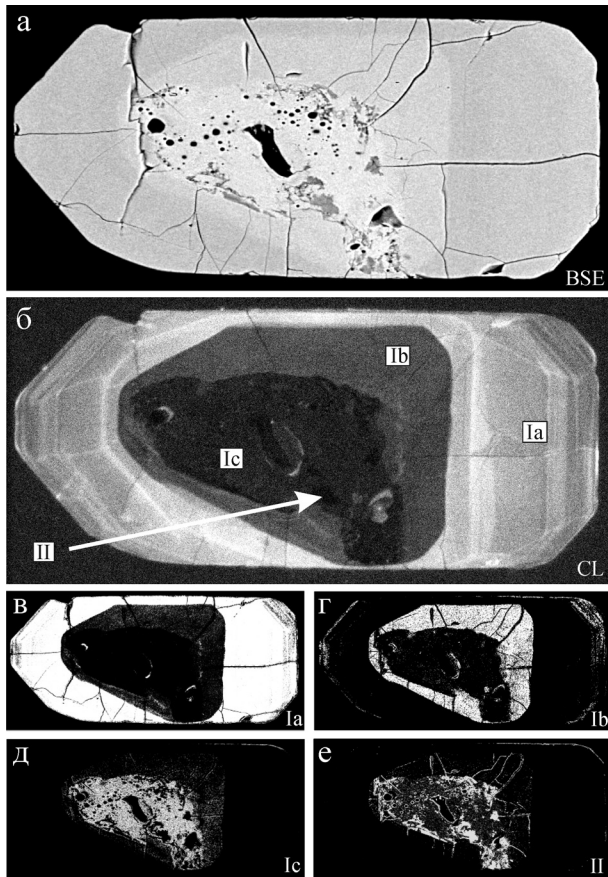


Рис. 1. BSE-, CL-изображения (а, б) зерна циркона лептинитов (проба 6-3) и карты распределения функций принадлежности пар BSE- и CL-интенсивностей к модельным двумерным гауссианам Ia-с (в-д) и II (е).

Электронно-зондовый микроанализатор CAMECA SX100.

нию авторадикационной деструкции, кристаллографической ориентацией образца, строением на микронном и субмикронном уровнях, в том числе пористостью и др. Ввиду несовпадения границ деталей BSE- и CL-изображений, наличия разрывов и нечеткости границ между зерном и фиксирующей средой (эпоксидной смолой) на CL-изображении на первом этапе решалась задача точного совмещения BSE- и CL-изображений зерна на основе использования метода фасочного сопоставления [5]. При этом границы зерен вычленились оригинальным алгоритмом (автор А.В. Поротников) из множества границ всех деталей, получаемых оператором Кэнни [2]. На втором этапе по совмещенным изображениям строились и моделировались двумерные гистограммы совместного распределения BSE- и CL-вероятностей (рис. 2). Интенсивность каждой точки на двумерной JPD-гистограмме пропорциональна числу точек на зерне, обладающих данной парой значений BSE- и CL-интенсивностей (рис. 2), т.е. зоны циркона с некоторой определенной BSE- и CL-интенсивностью образуют группы

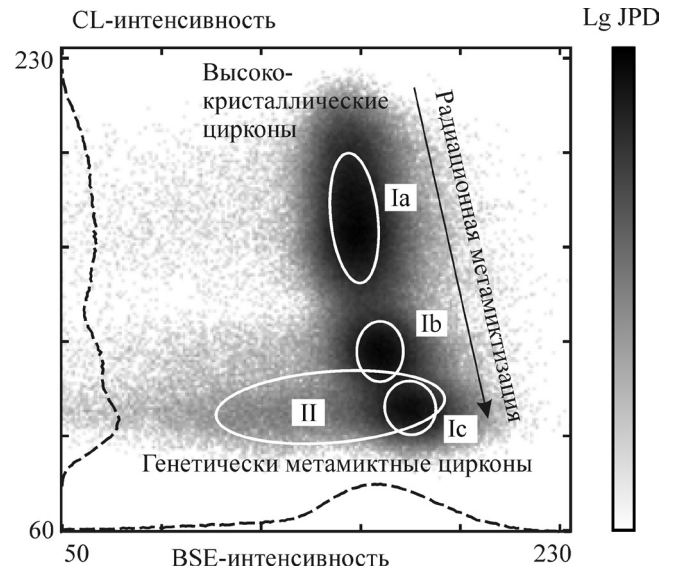


Рис. 2. Двумерные гистограммы совместного распределения BSE и CL-интенсивностей.

Овалы – значения на половине высоты модельных двумерных гауссианов Ia-с и II. Пунктир – проекции JPD-гистограммы на координатные плоскости.

точек на двумерной JPD-гистограмме. Проявление отдельных зон кристалла на совместном распределении вероятности BSE и CL моделировалось двумерными гауссианами, при этом результаты моделирования на рис. 2 визуальны представлены контурами каждого из гауссианов на половине их высоты. На третьем этапе из множеств точек, соответствующих каждому модельному гауссиану, формировались независимые изображения образца, как функции принадлежности BSE- и CL-интенсивности к этому гауссиану (на рис. 1в–е отенок серого соответствует степени принадлежности определенному гауссиану, при этом черный цвет – минимум, а белый – максимум степени принадлежности).

Определение содержания матричных катионов и катионов-примесей выполнялось с использованием кристалл-анализаторов TAP, LPET, LIF по следующим аналитическим линиям MgK_{α} , AlK_{α} , SiK_{α} , PK_{α} , CaK_{α} , TiK_{α} , MnK_{α} , FeK_{α} , YL_{α} , ZrL_{α} , TbL_{α} , DyL_{α} , HoL_{α} , ErL_{α} , TmM_{α} , YbM_{α} , LuM_{α} , HfM_{α} , PbM_{α} , ThM_{α} , UM_{β} . На рис. 3 приведены участки спектра для элементов Zr, Si и O. **Сложный состав минерала, включающий элементы с высокими атомными номерами, приводит к появлению большого числа наложенных их характеристических линий на рентгеновских эмиссионных спектрах.** На основе анализа спектров стандартных образцов как определяемых, так и “мешающих” элементов проведен выбор оптимальных линий для каждого определяемого элемента с учетом всех наложений. Использовались стандартные образцы: по элементам Zr, Si, O – высококристаллический однородный циркон из кимберлитовой труб-

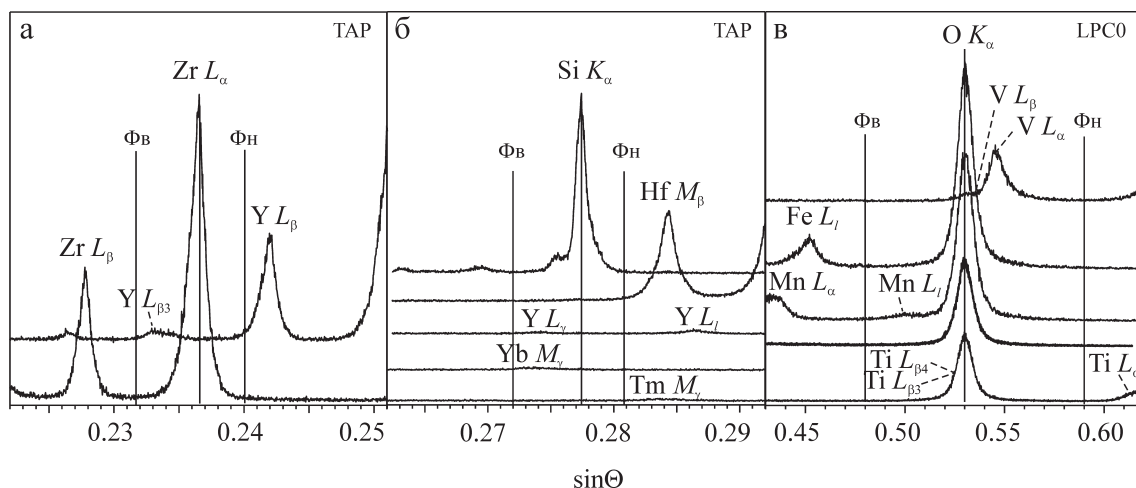


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные спектры стандартных образцов в области линий ZrL_{α} (а), SiK_{α} (б) и OK_{α} (в).

а – $Y_3Fe_5O_{12}$, циркон М1; б – циркон М1, металлический Hf, $Y_3Fe_5O_{12}$, $Yb_3Fe_5O_{12}$, $Tm_3Fe_5O_{12}$; в – металлический V, Fe_2O_3 , родонит, циркон М1, TiO_2 (сверху вниз). $\Phi_{\text{в}}$, $\Phi_{\text{н}}$ – положение фона до и после аналитической линии.

ки Мир (далее проба М1); по Mg, Ca – диопсид; по F, P – апатит; по Al и Ti – корунд и рутил; по Mn, Fe, Pb – родонит, гематит, англезит; по Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu – соответствующие алюмосиликатные стекла; по U, Th, Hf – металлы. Для снижения времени анализа проведена оптимизация “размещения” элементов по кристаллам-анализаторам с учетом их спектрального диапазона и светосилы. Параметры электронного пучка: ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток пучка – 80 нА. Время накопления импульсов на линиях ZrL_{α} и SiK_{α} – 20, на фоне – 10 с, на линиях остальных элементов и фоне – 10 и 5 с, соответственно; для коррекции состава использовался PАР-метод [16].

Определение содержания легких элементов O и F проводилось на многослойном псевдокристалле-анализаторе LPC0 большой светосилы с высоким межплоскостным расстоянием ($2d = 45 \text{ \AA}$) (рис. 3). Использование специальных полипропиленовых окон позволило снизить степень поглощения характеристических линий в микрозонде, а одновременное напыление образцов и стандарта циркона, близкого по составу – различие в поглощении между образцом и стандартом. Время накопления импульсов на K_{α} -линиях O и F – 20, на фоне – 10 с; стандартное отклонения определения O – 0.3–0.9 мас. % в зависимости от состава пробы. Ранее [14] было показано, что использование многослойных псевдокристаллов позволяет определять содержание O и оценивать содержание H_2O в водосодержащих стеклах и минералах по разнице между измеренным содержанием O и рассчитанным из условия стехиометрии $O_{\text{ст}}$. По этой разнице $O_{\text{изб}} = O - O_{\text{ст}}$ нами также были проведены оценки содержания воды в цирконах; ранее в [12] подобная оценка была проведена для ряда радиационно-поврежденных и измененных цирконов.

Образцы. Изучен ряд гетерогенных зерен древнего (с возрастом 1200 млн. лет [1]) циркона лептинитов метаморфических пород Талдыкского блока Мугоджар (далее пробы 6–3, 6–7, 8–6, 5–1). Зерна, имеющие размер от нескольких десятков до сотен микрометров, существенно различны по форме (округло-эллипсоидные, призматические, с плоскими гранями и без) и зональности (повторение граней кристаллов, сложная неправильная форма) с бесцветными прозрачными и бурыми непрозрачными участками.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Зональность цирконов по данным JPD-анализа BSE- и CL-изображений. На основе использования JPD-методики показано, что в зернах циркона лептинитов достаточно явно выделяются две зоны (I–II, рис. 1) с существенно различными химическими (структурными) характеристиками, определяющими яркость BSE- и CL-изображений. Для точек из зоны I имеет место типичная для большинства цирконов [4] обратная корреляция BSE- и CL-интенсивностей, обусловленная, согласно данным работ [11, 12], изменением степени радиационного разупорядочения структуры (далее Ia→Ic – тренд радиационной метамиктизации). Наиболее высококристаллические бездефектные цирконы (или их участки), в том числе стандарт М1, расположены в зоне Ia; напротив, зона Ic объединяет наиболее дефектные участки зерен, разупорядоченные, как представляется, преимущественно за счет авто-радиационных процессов. Интенсивность люминесценции таких участков понижена за счет известного эффекта уменьшения эффективности излучательных переходов в неупорядоченной среде, в частности, вследствие роста вероятности безизлу-

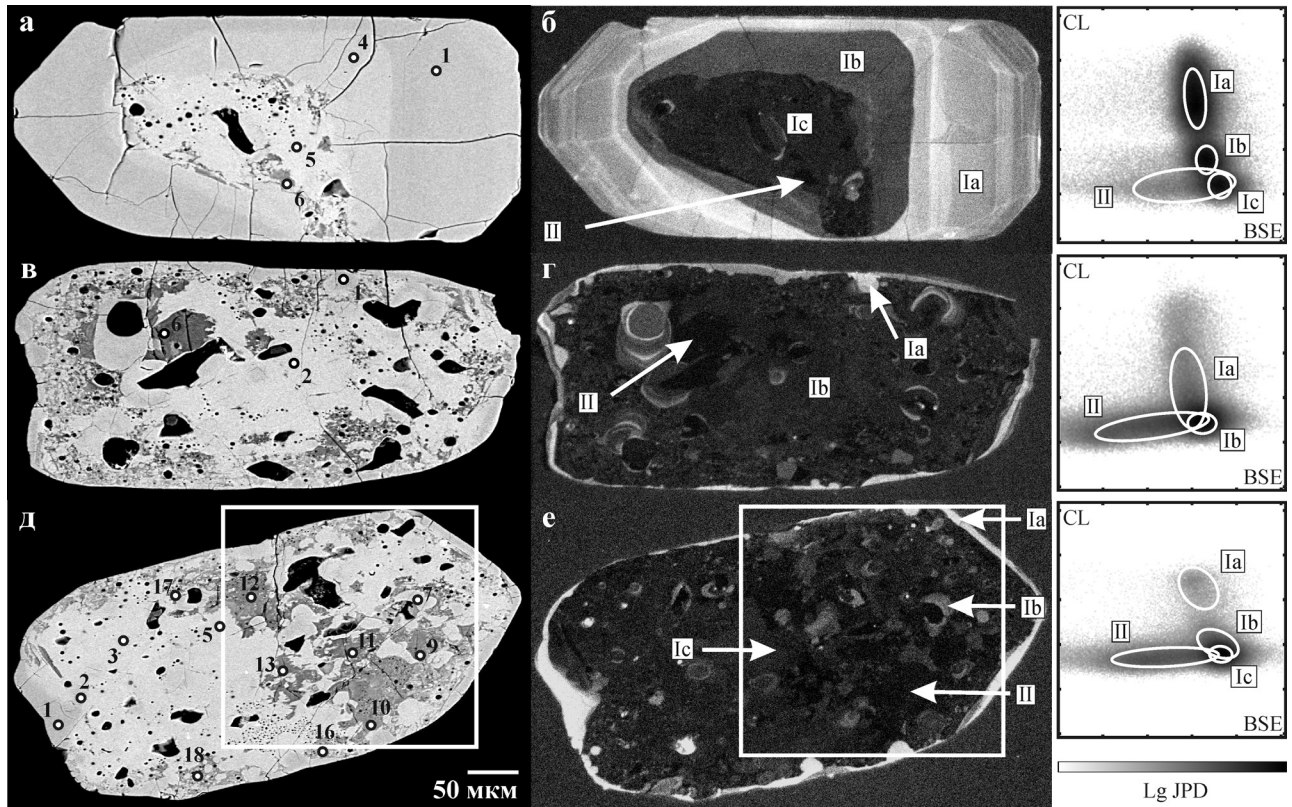


Рис. 4. BSE- (а, в, д), CL- изображения (б, г, е) зерен цирконов лептинитов и соответствующие им двумерные гистограммы совместного распределения вероятности BSE и CL-интенсивностей.

а, б – проба 6–3; в, г – 8–6; д, е – 5–1. Номера у точек на зернах, для которых выполнен микроанализ. Квадратом выделен участок элементного картирования.

чательных переходов. Напротив, увеличение яркости BSE-изображения радиационно-поврежденных зон цирконов связывается с ростом эффективности обратного рассеяния электронов за счет двух факторов: снижения средней глубины проникновения первичных электронов и уменьшения электронного каналирования в неоднородной структуре, поврежденной на наноуровне и состоящей из разорентированных кристаллических и аморфных областей (см. например, [5]), а также за счет ионизации и зарядки поверхности при захвате электронов дефектными центрами. В цитированных выше работах подчеркивалось, что основным фактором формирования контраста BSE-изображений циркона является именно радиационное повреждение, а не эффективный, зависящий от примесного состава, атомный номер (как это предполагалось ранее, см. например, [4]); отмечалось также, что для монокристаллических зерен зависимость BSE-яркости от их кристаллографической ориентации не имеет значения.

Для точек из зоны II, как правило, расположенной внутри зон Ia и Ic, наблюдается нетипичная (аномальная) величина и соотношение яркостей BSE- и CL-изображений. В зоне II катодлюминесценция малоинтенсивна или вообще практи-

чески не фиксируется, что позволяет предполагать неупорядоченность структуры (и/или значительное содержание воды). BSE-интенсивность в зоне также имеет низкое значение, при этом она практически не коррелирует или имеет незначимую прямую зависимость с CL-интенсивностью. Низкая BSE-интенсивность, по-видимому, может быть следствием субмикронной пористой текстуры в зоне II, приводящей к низкой эффективности обратного рассеяния электронов [12, 15], а также уменьшения среднего атомного номера за счет легких элементов (F, Fe, молекулярной воды и OH-групп). Значимые вариации BSE-интенсивности внутри зоны II, по-видимому, являются следствием переменного химического состава.

Отметим, что деградация (“выгорание”) поверхности циркона под пучком электронов в микрозоне различна в зонах I и II: в зонах Ia и Ib она сопровождается увеличением яркости CL-изображения в точке воздействия, что, по-видимому, обусловлено частичным восстановлением кристаллической структуры при электронном облучении, при этом BSE-интенсивность остается неизменной. Напротив, в зонах Ic и II облучение не изменяет CL-яркость (иногда даже уменьшает ее), но вызывает увеличение яркости BSE-изображения вдоль

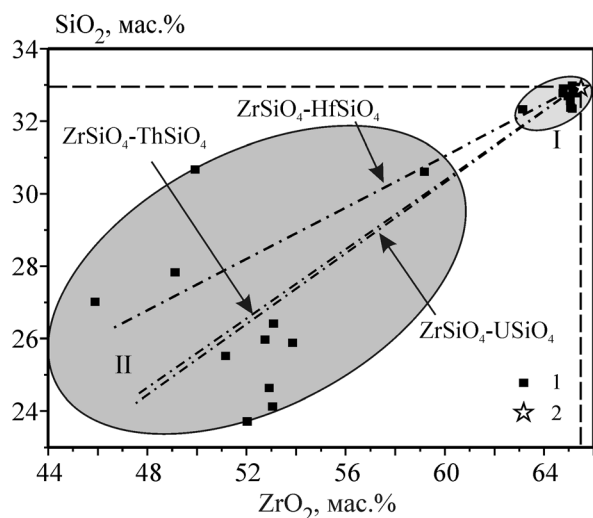


Рис. 5. Вариации содержания ZrO_2 и SiO_2 в цирконах.

1 – пробы 6–3, 8–6, 5–1; 2 – стандарт. Штрих-пунктир – расчётных данные для твердых растворов $ZrSiO_4$ – $HfSiO_4$ ($ThSiO_4$, $USiO_4$).

трещин, новообразованных в зоне облучения, по-видимому, вследствие дегидратации [12].

Таким образом, можно констатировать, что на двумерной JPD-гистограмме выделяются две различных зоны I и II: зона Ia соответствует высококристаллическому циркону, а тренд Ia → Ic – процессу его авторадикационной метамиктизации; напротив зона II может быть сопоставлена с первично-неупорядоченным (генетически метамиктным) цирконом.

Распределение выделенных нами зон I–II по зернам цирконов лептинитов достаточно разнообразно (см., например, рис. 4); тем не менее, удается выделить некоторые общие закономерности. Зона Ia с размерами от единиц до сотен мкм либо приурочена к границе зерна, либо локализована в центральной части, при этом она имеет форму эллипсов размером 10–50 мкм или протяженных участков сложной формы, иногда проходящих сквозь все зерно. Как правило, через зону Ia проходит ряд трещин перпендикулярно (реже параллельно) границе зоны. Мелкие трещины, расположенные в зоне Ia и оканчивающиеся на границе с другими зонами, по-видимому, свидетельствуют об образовании этой зоны в результате перекристаллизации с уменьшением объема материала [13]. При этом нельзя исключить и альтернативный механизм – радиационное разбухание минерала с образованием трещин в кристаллических участках. Границы между зонами Ia–c могут быть нерезкими и представлять собой непрерывный или ступенчатый переход с промежуточными значениями BSE и CL-интенсивностей.

Зона II (и в меньшей степени Ic) содержит фазовые включения и поры различного размера; зоны имеют неправильную форму; в отдельных случаях

их чередование напоминает кристаллизовавшийся расплав или сложный “микс” размерностью меньше микрона. Чаще всего не ясно, какая зона является первичной. Зона II достигает нескольких десятков микрон, часто содержит трещины, не продолжающиеся в других зонах. Отмечено, что при длительном воздействии электронного облучения происходит увеличение размера трещин, также при этом могут возникать и дополнительные трещины. Можно предположить, что трещиноватость зоны II возникла в результате потери воды при перекристаллизации (при термовоздействии на кристалл).

Особенности катионного состава. В табл. 1 приведен катионный состав зерен цирконов лептинитов, определенный для серии точек, представляющих все различные участки зерен. Видно, что в зонах Ia–b содержание матричных катионов незначительно отличается от стехиометрического, типичного для стандарта циркона (у последнего $Zr = 48.47$, $Si = 15.4$ мас. %); из числа примесей в значимых количествах в зонах Ia–b присутствует практически только Hf, при этом его содержание не превышает 1.81 мас. %. В зоне Ic содержание примесей Y, Yb, HREE, U несколько повышено (до 0.8 мас. %), а в зоне II их концентрация значительно выше (до 4 мас. %); кроме того в отдельных точках зоны II фиксируется повышенное до 3.3 и 2.7 мас. % содержание Y и P. В целом, по зоне II содержание примесей существенно варьирует, что наглядно видно из рис. 5, в частности, для матричных оксидов ZrO_2 и SiO_2 : экспериментальные точки расположены достаточно нерегулярно. В зоне II варьирует не только содержание оксидов ZrO_2 и SiO_2 , но и их соотношение, т.е. положение точек существенно отклоняется от расчетных данных, полученных для твердых растворов $ZrSiO_4$ – $HfSiO_4$ – $ThSiO_4$ – $USiO_4$. Аналогичные данные получены и для растворов $ZrSiO_4$ – YPO_4 . Это позволяет сделать вывод, что в зоне II состав минерала носит нерегулярный переменный характер, который не подчиняется закону изоморфизма при замещениях $Zr \rightarrow Y$, Hf, Th, U и $Si \rightarrow P$.

Суммарное содержание оксидов, рассчитанное по стехиометрии, в зоне I близко к 100%, а в зоне II существенно отличается от 100% (см. табл. 1). Дефицит суммы обычно приписывается наличию молекулярной воды, OH-групп и легких элементов, не фиксируемых в рутинных анализах (см. например, [3, 6, 20]) и/или наличию субмикронной пористой текстуры [15, 12]. Дефицит определяемого суммарного содержания катионов в пористых образцах может возникать как за счет использования непористых стандартов [10], так и за счет изменения условий возбуждения вторичного рентгеновского излучения вследствие зарядовых эффектов в пористой среде [17, 18, 19].

Содержание O, F. В зонах Ia–c, II циркона лептинитов средние значения содержания O составляют 34.6, 34.7, 35.2 и 35.9 мас. %, соответственно;

Таблица 1. Химический состав (мас. %) цирконов лептинитов

Проба, точка*	6-3, 1	8-6, 1	5-1, 1	6-3, 4	8-6, 2	5-1, 2	5-1, 7	6-3, 5	5-1, 3	5-1, 5
Зона	Ia			Ib				Ic		
Zr	48.4	48.26	48.27	48.26	48.21	47.99	47.98	48.13	46.77	48.2
Si	15.32	15.12	15.32	15.42	15.13	15.38	15.32	15.28	15.11	15.22
O	34.94	34.44	34.47	34.61	34.51	34.78	35.00	34.74	35.19	35.59
P	0.13	0.11	0.13	н.о.**	н.о.	0.12	н.о.	н.о.	0.15	0.12
Ti	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.07	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Fe	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.13	н.о.	0.09	н.о.	н.о.	н.о.
Y	0.09	0.06	0.05	0.05	0.06	0.14	н.о.	н.о.	0.71	0.07
Yb	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.18	н.о.
HREE	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.18	н.о.
Hf	1.18	1.24	1.27	1.21	1.01	1.62	1.81	1.17	1.6	0.85
Th	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.1	н.о.
U	н.о.	н.о.	н.о.	0.07	0.4	0.17	н.о.	0.26	0.21	0.33
Сумма	100.06	99.23	99.51	99.62	99.52	100.20	100.20	99.58	100.02	100.38
O _{ст}	34.85	34.56	34.82	34.88	34.63	34.88	34.78	34.67	34.38	34.63
O _{изб}	0.09	-0.12	-0.35	-0.27	-0.12	-0.10	0.22	0.07	0.81	0.96
H ₂ O	0.10	-0.13	-0.39	-0.31	-0.14	-0.11	0.24	0.08	0.91	1.08
Сумма'	100.07	99.23	99.51	99.62	99.52	100.20	100.23	99.59	100.12	100.50

Проба, точка	6-3, 6	8-6, 4	8-6, 5a	8-6, 6	5-1, 9	5-1, 10	5-1, 11	5-1, 12	5-1, 13	5-1, 16	5-1, 17
Зона	II										
Zr	38.5	36.93	39.86	33.93	37.85	39.03	39.29	39.26	36.33	43.82	39.15
Si	11.09	14.34	12.1	12.63	11.93	12.14	12.35	11.28	13.01	14.31	11.52
O	34.86	34.55	35.74	36.75	36.47	36.26	36.41	36.08	36.65	35.50	35.77
F	0.56	1.19	1.09	1.34	0.63	0.54	0.51	0.76	0.57	0.15	0.41
Mg	н.о.	н.о.	н.о.	0.03	0.02	0.02	0.02	н.о.	н.о.	0.02	0.02
Al	0.43	0.52	0.51	0.6	0.73	0.6	0.54	0.78	0.37	0.19	0.54
P	2.7	0.51	1.69	0.7	1.94	1.41	1.24	2.29	0.4	0.41	1.61
Ca	0.31	0.12	0.24	0.14	0.18	0.17	0.17	0.26	0.06	0.04	0.24
Fe	1.94	2.36	1.34	7.93	3.52	2.3	1.61	1.41	5.41	2.16	2.68
Y	3.24	2.67	2.63	2.07	3.1	2.52	2.24	3.09	3.16	0.67	1.91
Dy	0.57	0.37	0.42	0.33	0.45	0.41	0.39	0.42	0.46	0.17	0.24
Ho	0.23	0.21	0.17	0.22	0.21	0.18	0.17	0.24	0.22	н.о.	0.13
Er	0.57	0.36	0.4	0.37	0.47	0.41	0.37	0.47	0.46	н.о.	0.26
Tm	н.о.	н.о.	н.о.	0.19	н.о.	0.19	н.о.	0.21	н.о.	н.о.	н.о.
Yb	0.8	0.41	0.5	0.33	0.54	0.39	0.42	0.56	0.44	0.22	0.34
Lu	0.11	0.07	0.06	н.о.	0.08	0.09	0.05	0.08	0.04	н.о.	0.06
HREE	2.28	1.42	1.55	1.44	1.75	1.67	1.4	1.98	1.62	0.39	1.03
Hf	1.2	0.94	1.06	0.84	1.76	1.56	1.51	0.99	0.9	1.28	1.12
Pb	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.06	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Th	0.09	н.о.	н.о.	н.о.	0.14	0.18	0.18	0.07	0.35	0.06	н.о.
U	0.22	0.3	0.24	0.28	0.23	0.22	0.22	0.26	0.13	0.24	0.19
Сумма	97.42	95.85	98.05	98.68	100.25	98.68	97.69	98.51	98.96	99.24	96.19
O _{ст}	32.17	32.29	32.06	31.03	32.60	31.88	31.63	32.12	31.32	33.55	31.21
O _{изб}	2.69	2.26	3.68	5.72	3.87	4.38	4.78	3.96	5.33	1.95	4.56
H ₂ O	3.03	2.54	4.14	6.43	4.36	4.93	5.38	4.45	6.00	2.19	5.13
Сумма'	97.76	96.13	98.51	99.39	100.73	99.23	98.29	99.00	99.63	99.48	96.76

Примечание. *Номер точки согласно рис. 4; **н.о. – содержание элемента ниже предела обнаружения; H₂O – содержание воды, оцененное по O_{изб}; сумма' – суммарное содержание элементов с поправкой на содержание H₂O; HREE – суммарное содержание элементов от Tb до Lu.

F фиксируется только в зоне II (содержание 0.15–1.34, среднее значение 0.70 мас. %); в одной из проб (5-1) фиксируется пропорциональная связь содержания F и Y. На рис. 6 измеренное содержание O сопоставлено с рассчитанным из условия стехиометричности матрицы (O_{ст}); видно, что в зонах Ia-b величины O и O_{ст} практически совпадают между

собой и, в пределах статистической погрешности (0.5 мас. %), с содержанием O в стандарте циркона (у последнего O = 34.86 и O_{ст} = 34.92). Напротив, в зонах Ic-II содержание O завышено на величину, достигающую 2 мас. %, а O_{ст} занижено (максимум на 4 мас. %) относительно таковых в стандарте циркона. При этом максимальное значение O_{изб}

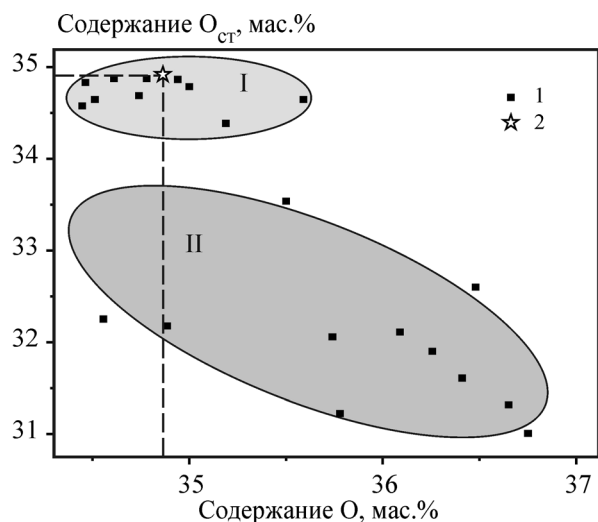


Рис. 6. Вариации измеренного содержания кислорода (O) и рассчитанного ($O_{ст}$) из условия стехиометрии матрицы цирконов.

1 – пробы 6–3, 8–6, 5–1; 2 – стандарт.

достигает 5.72 мас. %. Его пересчет на соответствующее содержание H_2O дает величину 6.43 мас. %. Таким образом, можно констатировать, что отклонение кислорода от стехиометрии, по-видимому, связанное с гидратацией матрицы (появлением воды и OH-групп), возрастает при переходе от зоны Ia к Ib, Ic и II; последняя расположена, как правило, внутри зерен цирконов лептинитов. Заметим, что в исследованных пробах сумма содержания элементов даже при учете воды и F, достигающих значений 6.43 и 1.34 мас. %, может опускаться до величины 96.1 мас. % (ранее в работе [12] значение суммы при учете содержания воды, достигающего 8.8 мас. %, также было существенно ниже 100% и составляло 93.6 мас. %). Можно констатировать, что проблема корректного выполнения микрозондовых анализов пористых гетерогенных метамиктных цирконов, содержащих воду в различных состояниях в структуре и в порах, остается до конца

нерешенной. Представляется актуальным продолжение методических исследований в этой области.

На рис. 7 BSE-изображение зерна циркона лептинитов сопоставлено с картами распределения в нем интенсивностей характеристических линий ZrL_{α} и OK_{α} . Низкое отношение сигнал/шум на картах распределения не позволило выполнить их количественный анализ с использованием JPD-методики; чисто качественно можно отметить следующее. На картах распределения видно резкое различие зон I и II. В зоне I вариации содержания O незначительны; его распределение коррелирует с распределением Zr; яркость BSE варьирует в достаточно широких пределах. Это указывает на близость состава циркона в зоне I к стехиометрическому, а также на отсутствие заметных эффектов гидратации, но и на наличие радиационного повреждения структуры различной степени. В зоне II одновременное повышение содержания O и снижение содержания Zr определенно свидетельствует о вхождении кислорода в эти зоны сверх стехиометрии в виде молекулярной воды или OH-групп; с этим выводом согласуется аномально низкая яркость BSE, позволяющая предполагать наличие пористой структуры и/или сильную гидратацию. Таким образом, в исследованных гетерогенных образцах циркона карту распределения O можно использовать в качестве иллюстрации распределения воды.

Выводы. Цирконы метаморфических пород Мугуджар характеризуются высокой химической и структурной гетерогенностью. На основании JPD-анализа BSE- и CL-изображений циркона, представляющего собой новый количественный подход для изучения степени неоднородности зерен, выделены две различные зоны I и II, из которых Ia соответствует высоко-кристаллическому, а вторая II – первично-неупорядоченному (генетически метамиктному) циркону. Тренд Ia → Ic (рис.2) сопоставлен с процессом авторадикационной метамиктизации кристаллического циркона. Химический состав зон I и II существенно отличается: в зоне I содержание примесей Y, Yb, HREE, Hf, U, P не более

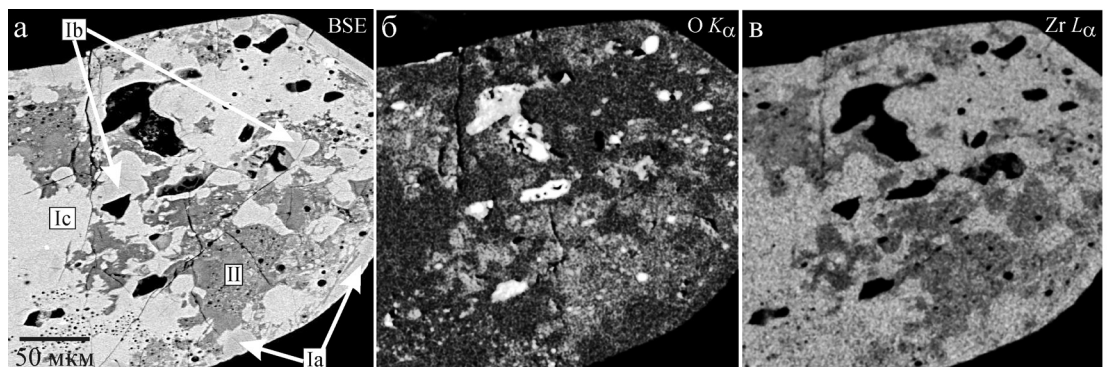


Рис. 7. BSE-изображение (a) и карты распределения интенсивностей характеристических линий OK_{α} (б) и ZrL_{α} (в) в зерне 5–1 циркона лептинитов.

0.8 мас.%, а в зоне II их концентрация достигают 4 мас.%. По усовершенствованной методике определения O и F с использованием микроанализатора САМЕСА SX100 содержания элементов в зоне II достигают значений 36.75 мас. % и 1.34 мас. %, соответственно. Карты распределения интенсивности OK_{α} и ZtL_{α} по зернам в сочетании с BSE-изображениями и данными о локальном химическом составе использованы для анализа распределения воды, оценочное содержание которой в зоне II достигает значения 6.43 мас. %.

Работа выполнена в рамках федеральной программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (контракт № 02.740.11.0727), а также программы Президиума РАН 23 (проект № 12-П-5-1020), междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-235-2063, при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00035 и гранта УрО РАН для молодых ученых и аспирантов 13-5-НП-686 в Центре коллективного пользования УрО РАН "Геоаналитик".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краснобаев А.А., Давыдов В.А. Цирконовая геохронология Талдыкского блока Мугодзар // Докл. АН. 1999. Т. 366, № 1. С. 95–99.
2. Bovik A. Handbook of image and video processing. Academic Press, 2010. 1284 p.
3. Breiter K., Forster H.-J., Skoda R. Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granites: the peraluminous Podles granite system, Czech Republic // Lithos. 2006. V. 88. P. 15–34.
4. Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. Atlas of zircon textures // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. 2003. V. 53. P. 469–500.
5. Ewing R.C., Meldrum A., Wang L. et al. Radiation effects in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. 2003. V. 53. P. 387–425.
6. Geisler T., Rashwan A.A., Rahn M.K.W. et al. Low-temperature hydrothermal alteration of natural metamict zircon from the Eastern Desert, Egypt // Mineral. Mag. 2003. V. 67. P. 485–508.
7. Goshtasby A. Image registration: principles, tools and methods. Springer, 2012. 445 p.
8. Hajnal J.V., Hill D.L.G., Hawkes D.J. Medical image registration. CRC Press, 2001. 392 p.
9. Kempe U., Gruner T., Nasdala L., Wolf D. Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonian Granulite Complex, Germany // Cathodoluminescence in Geosciences. Eds. M. Pögel, V. Barbin, P. Blancand D. Ohnenstetter. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2000. P. 415–455.
10. Lakis R., Lyman C., Goldstein J. Electron-probe micro-analysis of porous materials // In 50th Ann. Meeting of the Electron Microscopy Society of America Proceedings. San Francisco: San Francisco Press, 1992. P. 1660–1661.
11. Nasdala L., Kronz A., Hanchar J. M. et al. Effects of natural radiation damage on back-scattered electron images of single crystals of minerals // American Mineralogist. 2006. V. 91. № 11–12. P. 1739–1746.
12. Nasdala L., Kronz A., Wirth R. et al. The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 1637–1650.
13. Nasdala L., Wenzel M., Vavra G. et al. Metamictisation of natural zircon accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. V. 141. P. 125–144.
14. Nash W.P. Analysis of oxygen with the electron microprobe: Applications to hydrated grass and minerals // Am. Miner. 1992. V. 77. P. 453–457.
15. Pointer C.M., Ashworth J.R., Ixer R.A. The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria. 2. Zoning, alteration and exsolution in zircon // Mineral. Petrol. 1988. V. 39. P. 21–37.
16. Pouchou J.L., Pichoir F. A new model for quantitative analyses. I. Application to the analysis of homogeneous samples // La Recherche Aerospaciale, 1984. V. 3. P. 13–38.
17. Sorbier L., Rosenberg E., Merlet C., Llovet X. EPMA of porous media: a Monte Carlo approach // Microchim. Acta. 2000. V. 132. P. 198–199.
18. Sorbier L., Rosenberg E., Merlet C. Microanalysis of porous materials // Microscopy and Microanalysis. 2004. V. 10. P. 745–752.
19. Tretyakov V.V., Romanov S.G., Fokin A.V., Alperovich V.I. EPMA of the composition of opal-based nanostructured materials // Microchim. Acta Suppl. 1998. V. 15. P. 211–217.
20. Utsunomiya S., Valley J.W., Cavosie A.J. et al. Radiation damage and alteration of zircon from a 3.3 Ga porphyritic granite from the Jack Hills, Western Australia // Chem. Geol. 2007. V. 236. P. 92–111.
21. Zhang M., Salje E.K.H., Ewing R.C. Infrared spectra of Si-O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 3333–3352.