

УДК 550.4.02

## МИКРОЗОНДОВЫЙ АНАЛИЗ ТИТАНА В ЦИРКОНЕ: ОЦЕНКА ВТОРИЧНОЙ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ

© 2023 г. А. А. Борисов<sup>a, \*</sup>, С. Е. Борисовский<sup>a</sup>, А. Н. Кошлякова<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

\*e-mail: aborisov@igem.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

Проведено микронзондовое исследование влияния вторичной флюоресценции от высокотитанистого стекла ( $\text{TiO}_2 \approx 16$  мас. %) на кажущееся содержание титана в соседствующем цирконе без титана. Показано, что мелкие кристаллы ( $< 10$  мкм) непригодны для анализа. В краевых частях крупных (20–30 мкм) кристаллов циркона ошибки в определении истинного содержания  $\text{TiO}_2$  за счет вторичной флюоресценции от окружающего стекла достигают 10–23%. Однако в центральных частях больших кристаллов циркона ( $> 30$  мкм) микронзондовый анализ дает практически неискаженные содержания титана.

*Ключевые слова:* Ti, циркон, микронзондовый анализ, вторичная флюоресценция

**DOI:** 10.31857/S0869590323050035, **EDN:** TMENFP

### ВВЕДЕНИЕ

Электронный микронзонд – мощный инструмент анализа, позволяющий определять в природных и экспериментальных образцах содержание петрогенных, а при высоком значении тока (200–500 нА и выше) и большой экспозиции (100–200 с и выше) – и малых компонентов (Borisov et al., 2008; Batanova et al., 2015). Однако, как и любой метод, микронзондовый анализ не исключает некоторых проблем, затрудняющих его рутинное применение. В частности, вторичная флюоресценция от компонентов, содержащихся в больших количествах в соседствующих фазах, может существенно исказить содержание данных компонентов в фазах бедных этим компонентом. Наиболее яркий пример – проблемы с определением Са в кристаллах оливина, окруженных высококальциевым стеклом (например, Watson, 1979). В недавней работе (Gavrilenko et al., 2022) предложен интересный метод для количественной оценки вторичной флюоресценции. Были внедрены кристаллы оливина с известным содержанием Al, Са и Ti в базальтовое стекло, затем измерено *кажущееся* содержание этих элементов в оливине. Было показано, что вторичная флюоресценция от окружающего стекла существенно завышает содержания Са и Ti даже в центре больших (до 100 мкм) кристаллов оливина.

На основании экспериментов преимущественно по равновесию циркон–рутил–кварц

был предложен геотермометр, связывающий содержание титана в цирконе данной ассоциации с температурой. Позднее было предложено использовать этот геотермометр для определения температуры кристаллизации циркона из силикатных расплавов (Ferry, Watson, 2007). Однако применимость термометра к высокотемпературным системам требует дополнительной экспериментальной проверки. При калибровке геотермометра использовали лазерную абляцию (Watson et al., 2006). Предварительный анализ Ti в цирконах, равновесных с высокотитанистым расплавом из работы (Borisov, Aganovich, 2019), показал, что при высоких температурах содержание  $\text{TiO}_2$  превышает 0.2 мас. % и может быть измерено на микронзонде с достаточной точностью.

Целью настоящей работы является проверка, в какой степени вторичная флюоресценция от высокотитанистого стекла может исказить измеряемое низкое содержание Ti в цирконах.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проверки возможных проблем с измерением Ti в цирконе мы использовали подход, предложенный в (Gavrilenko et al., 2022) для оливина. В нашем случае кристаллы заведомо беститанистого циркона были внедрены в высокотитанистое стекло. Эксперименты были выполнены методом петли на воздухе в вертикальной трубча-

той печи в ГЕОХИ РАН (Москва). Температура в рабочей зоне печи определялась с помощью термомпары типа ТПР, калиброванной по точке плавления чистого Au (1064°C) и Ni (1453°C). Погрешность в определении температуры не превышает  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

В качестве основы для стекла выбран состав эвтектики в системе форстерит–анортит–кремнезем, дополнительно обогащенный  $\text{TiO}_2$ . Количество добавленного  $\text{TiO}_2$  не превышало уровень, при котором данный расплав насыщен рутилом при температуре 1400°C в соответствии с моделью (Borisov, Aganovich, 2020). Далее состав был обогащен смесью  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  (по стехиометрии соответствующей циркону). Количество добавленного циркона соответствовало его расчетной растворимости в данном расплаве при температуре 1450°C в соответствии с моделью из работы (Borisov, Aganovich, 2019). Данный состав был выдержан выше ликвидуса (при 1500°C) в течение 30 мин, закаленное стекло раздроблено и истерто в ступке. Полученный порошок был использован для приготовления трех образцов на Pt петлях диаметром 3 мм. В каждый образец было добавлено до пяти более-менее изометричных осколков кристаллов циркона (трубка Мир) размером от 0.2 до 0.5 мм. Известно, что содержание Ti в этих цирконах не превышает 30 ppm (Пономаренко, 1979), т.е. не выше 0.005 мас. %  $\text{TiO}_2$ .

Один из образцов выдержан в печи при расчетной равновесной температуре 1450°C в течение 10 минут. Напомним, однако, что модель (Borisov, Aganovich, 2019) дает возможную ошибку в определении равновесной температуры для заданной концентрации Zr в расплаве, равную 50°C. Если реальная равновесная температура для нашего состава окажется выше 1450°C, то в опыте при 1450°C мы можем ожидать кристаллизацию некоторого количества циркона, скорее всего, по границам уже имеющихся кристаллов. Если реальная равновесная температура для нашего состава окажется ниже 1450°C, то в опыте при 1450°C мы можем ожидать растворения части циркона с возможным образованием пограничного слоя малотитанистого расплава. Чтобы повысить вероятность четкой границы высокотитанистое стекло/беститанистый циркон, мы провели два дополнительных опыта при температурах на 20°C выше и 20°C ниже расчетной (т.е. при 1470 и 1430°C, соответственно), оба в течение 10 минут. Используя данные (Bloch et al., 2022) по диффузии титана в цирконе, мы оценили, что при этой выдержке возможное обогащение циркона титаном из расплава пренебрежимо мало. После закалки образцы заливали в шашки, полировали и напыляли слоем углерода толщиной 20 нм для обеспечения электропроводимости.

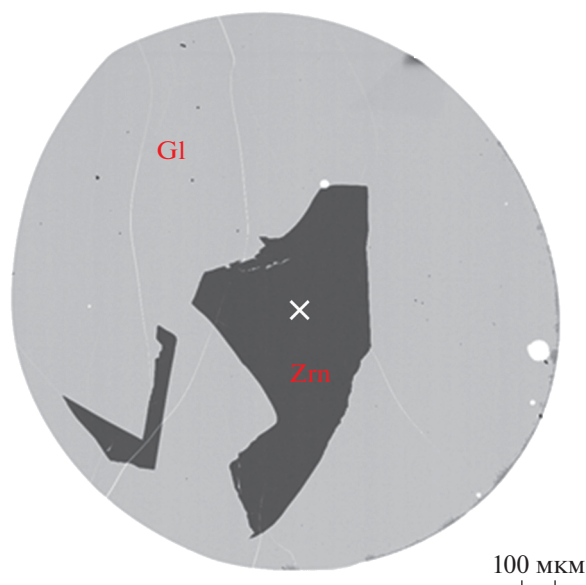
Вторичная флюоресценция титана на контакте циркон–стекло, составы стекол и содержание Ti в исходных цирконах были изучены в ИГЕМ РАН на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы JEOL (Москва). Анализ осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда на цилиндре Фарадея 300 нА для цирконов и 50 нА для стекол. Диаметр зонда 1 мкм. Измерение Zr в стеклах осуществлялось по  $L\alpha$  линии, остальные элементы по  $K\alpha$  линии. В качестве стандартов сравнения использовались апробированные внутрилабораторные стандарты: на Si, Ca, Al – анортит К-2-У; на Mg – оливин В-14; на Ti – шорломит С-68; на Zr – циркон Р-1. Амплитудный анализатор импульсов (РНА) для элементов Si, Mg, Al и Ti использовался в дифференциальном режиме (dif), а для элементов Ca и Zr в интегральном (int). Расчет матричных поправок осуществлялся по методу ZAF с использованием программы фирмы JEOL.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен характерный вид образцов: большой кристалл циркона, внедренный в высокотитанистое стекло. Согласно нашим измерениям (кристалл-анализатор РЕТ, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 600 нА, экспозиция 200 с, амплитудный анализатор импульсов (РНА) в dif режиме), содержание  $\text{TiO}_2$  в центре зерна циркона на расстоянии 250 мкм от контакта со стеклом не превышало  $0.002 \pm 0.0007(1\sigma)$  мас. %.

Вдали от кристаллов стекло гомогенно в пределах ошибки во всех образцах, его состав (средний по 15 измерениям), в мас. %: 50.3  $\text{SiO}_2$ , 16.3  $\text{TiO}_2$ , 8.9  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7.7  $\text{MgO}$ , 8.4  $\text{CaO}$ , 6.9  $\text{ZrO}_2$ . В экспериментах при 1450 и 1470°C уже в 200 мкм от цирконов наблюдается незначительное увеличение содержания циркония в стекле, достигающее 7.6 мас. %  $\text{ZrO}_2$  на границе с кристаллами. Возможно, это связано с некоторым растворением кристаллов циркона. Эксперимент при 1430°C демонстрирует практически неизменный профиль в стекле на границе с цирконом (рис. 2). Именно в этом образце тщательно измерен профиль  $\text{TiO}_2$  в цирконе.

При взаимодействии электронного пучка с образцом генерируются не только узкие характеристические рентгеновские линии, но и непрерывное (тормозное) рентгеновское излучение, которое неизбежно возникает при торможении электронов в матрице исследуемого образца. Проникающая способность рентгеновского излучения на порядок выше области проникновения электронов и в зависимости от состава образца может варьировать в диапазоне 30–50 мкм и более. В цирконе нет элементов, характеристические рентгеновские



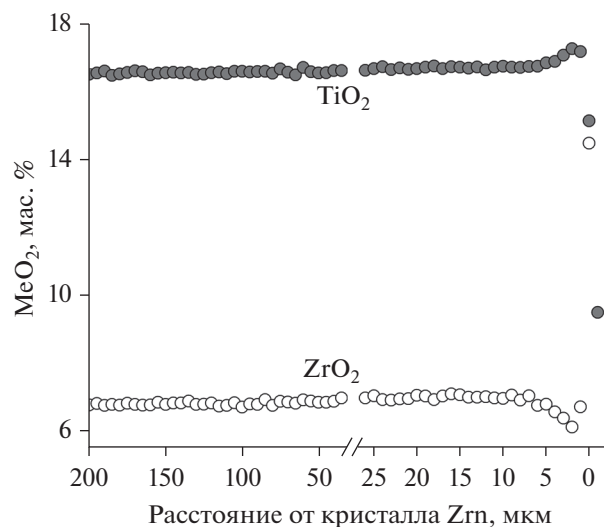
**Рис. 1.** Характерный вид образцов: кристалл циркона (Zrn), вплавленный в высокотитанистое стекло (Gl). Фото в обратнорассеянных электронах с инверсией черно-белого изображения. Крестиком показано место контрольного измерения  $\text{TiO}_2$  в цирконе на расстоянии около 250 мкм от контакта циркон–стекло.

линии которых эффективно возбуждали бы  $K\alpha$  линию титана. В нашем случае вторичная флюоресценция аналитической линии  $K\alpha$  линии Ti в окружающем циркон высокотитанистом стекле обусловлена наличием тормозного излучения.

Характерный профиль кажущегося содержания титана в цирконе от границы стекло/циркон вглубь кристалла показан на рис. 3. Экспериментальные точки неплохо ( $R^2 = 0.975$ ) описываются уравнением:

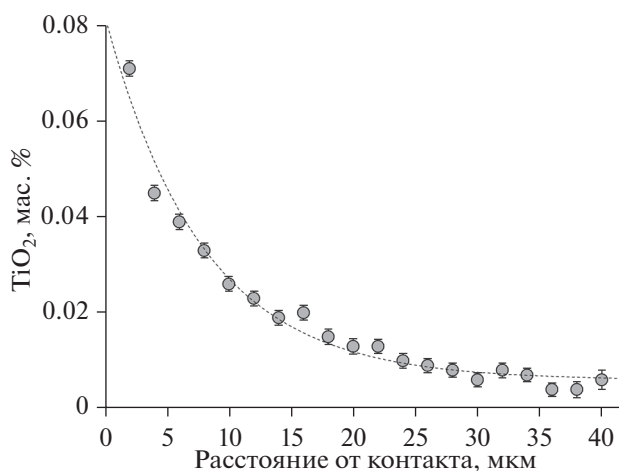
$$\text{TiO}_2 (\text{мас. \%}) = 0.0057 + 0.0761 \times 0.88^x, \quad (1)$$

где  $x$  – расстояние от границы стекло/кристалл (мкм). Заметим, что в нашем случае проведено измерение от стекла вглубь огромного (с точки зрения экспериментатора) кристалла циркона, где вторичная флюоресценция от стекла с противоположного края кристалла пренебрежимо мала. В реальном эксперименте столь большие кристаллы невозможны, да и нежелательны, поскольку время достижения равновесия кристалл/расплав резко возрастает с величиной кристалла. На рис. 4 показаны профили от стекла до стекла через кристаллы циркона шириной 10, 20 и 30 мкм, обычные в экспериментальной практике. Кажущееся содержание  $\text{TiO}_2$  в цирконе рассчитано по уравнению (1). Очевидно, что кристаллы менее 10 мкм непригодны для анализа. В краевых частях крупных кристаллов кажущееся содержание  $\text{TiO}_2$  может составлять 0.06–0.09 мас. %. Наши предвари-

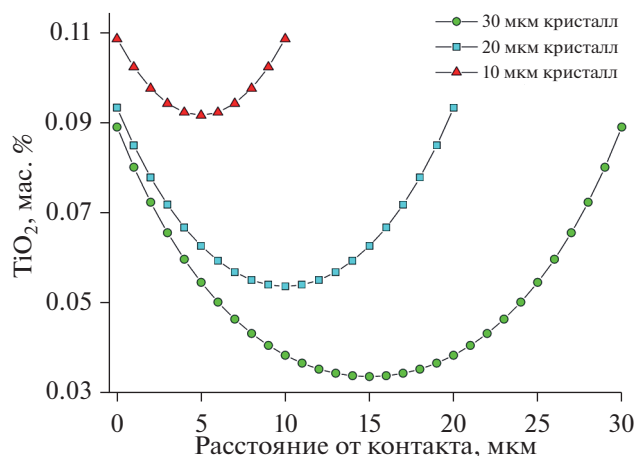


**Рис. 2.** Профиль содержаний  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  (мас. %) в стекле до границы с цирконом. На графике до разрыва шкалы – измерения через 5 мкм, после разрыва – через 1 мкм. Ток зонда 50 нА, экспозиция 30 с на образце и 15 с на фоне, диаметр зонда 1 мкм.

тельные эксперименты показали, что содержание  $\text{TiO}_2$  в кристаллах циркона, равновесных с высокотитанистым расплавом (14–18 мас. %) составляет около  $0.5 \pm 0.1$  мас. %. Таким образом, ошибки за счет вторичной флюоресценции от окружающего стекла достигают 10–23%. В настоящем исследовании содержание  $\text{TiO}_2$  в стекле составляет 16 мас. %. Очевидно, что при более низких концентрациях  $\text{TiO}_2$  в стекле и вторичная флюоресценция от него должна быть пропорционально ниже. С одной стороны, это справедливо для вто-



**Рис. 3.** Характерный профиль кажущегося содержания  $\text{TiO}_2$  в цирконе от границы со стеклом вглубь кристалла. Ток зонда 300 нА, экспозиция 100 с на образце и 50 с на фоне, амплитудный анализатор импульсов (РНА) в dif режиме, диаметр зонда 1 мкм.



**Рис. 4.** Расчетный профиль кажущегося содержания  $\text{TiO}_2$  в цирконе через кристалл (от стекла до стекла) в зависимости от его ширины. Циркон окружен высокотитанистым стеклом ( $\text{TiO}_2 \approx 16$  мас. %), расчет по уравнению (1) (детали см. в тексте).

ричной флюоресценции Ca и Ti от стекла в кристаллах оливина (Gavrilenko et al., 2022). С другой стороны, в предположении постоянного коэффициента распределения Ti между цирконом и расплавом, более низкое содержание  $\text{TiO}_2$  в стекле должно приводить и к более низкому содержанию Ti в цирконе, оставляя возможную ошибку в определении истинного содержания титана в цирконе примерно на том же уровне.

В работе (Hofmann et al., 2013) в экспериментальных цирконах было измерено содержание титана на электронном (EPMA) и на ионном зонде (SIMS). Кристаллы были относительно мелкие (3–15 мкм), а содержание  $\text{TiO}_2$  в них варьировало от 0.04 до 0.2 мас. %. Авторы обнаружили, что EPMA завышает содержание титана относительно SIMS в среднем в 1.6 раз и приписали этот эффект вторичной флюоресценции от стекла.

В то же время рис. 4 демонстрирует, что в центре крупных (более 30 мкм) кристаллов циркона кажущееся содержание  $\text{TiO}_2$  не должно намного превышать 0.03 мас. %. Для реального содержания  $\text{TiO}_2$  в цирконе на уровне 0.5 мас. % это равнозначно терпимой ошибке около 6%, сопоставимой с ошибкой микрозондового анализа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе высокотемпературных экспериментов беститанистые кристаллы циркона вплавлены в высокотитанистое ( $\text{TiO}_2 \approx 16$  мас. %) стекло. Проведено микрозондовое исследование влияния вторичной флюоресценции от стекла на кажущееся содержание титана в соседствующем бестита-

нистом цирконе. Показано, что мелкие кристаллы (<10 мкм) непригодны для анализа. В краевых частях крупных (20–30 мкм) кристаллов циркона ошибки в определении истинного содержания  $\text{TiO}_2$  за счет вторичной флюоресценции от окружающего стекла достигают 10–23%. Однако в центральных частях больших кристаллов циркона (>30 мкм) микрозондовый анализ дает практически неискаженные содержания титана.

*Благодарности.* Авторы признательны В.О. Япаскурту (МГУ) и Н.Н. Кононковой (ГЕОХИ РАН) за конструктивное обсуждение результатов настоящей работы.

*Источники финансирования.* Работа поддержана Российским национальным фондом (грант № 22-17-00052).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пономаренко А.И. Включения силикатов, окислов и сульфидов в цирконе из кимберлитовой трубки “Мир” (Якутия) // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 6. С. 1442–1446.
- Batanova V.G., Sobolev A.V., Kuzmin D.V. Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser // Chemical Geol. 2015. V. 419. P. 149–157.
- Bloch E.M., Jollands M.C., Tollan P. et al. Diffusion anisotropy of Ti in zircon and implications for Ti-in-zircon thermometry // Earth Planet. Sci. Lett. 2022. V. 578. Paper 117317.
- Borisov A., Aranovich L. Zircon solubility in silicate melts: New experiments and probability of zircon crystallization in deeply evolved basic melts // Chemical Geol. 2019. V. 510. P. 103–112.
- Borisov A., Aranovich L. Rutile solubility and  $\text{TiO}_2$  activity in silicate melts: An experimental study // Chemical Geol. 2020. V. 556. Paper 119817.
- Borisov A., Pack A., Kropf A., Palme H. Partitioning of Na between olivine and melt: An experimental study with application to the formation of meteoritic  $\text{Na}_2\text{O}$ -rich chondrule glass and refractory forsterite grains // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 5558–5573.
- Ferry J.M., Watson E.B. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers // Contrib. Mineral. Petrol. 2007. V. 154. P. 429–437.
- Gavrilenko M., Batanova V.G., Llovet X. et al. Secondary fluorescence effect quantification of EPMA analyses of olivine grains embedded in basaltic glass // Chemical Geol. 2023. V. 621. Article 121328.
- Hofmann A.E., Baker M.B., Eile J.M. An experimental study of Ti and Zr partitioning among zircon, rutile, and granitic melt // Contrib. Mineral. Petrol. 2013. V. 166. P. 235–253.
- Watson E.B. Calcium content of forsterite coexisting with silicate liquid in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Amer. Mineral. 1979. V. 64. P. 824–829.
- Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 151. P. 413–433.

## Microprobe Analysis of Titanium in Zircon: an Estimation of Secondary Fluorescence

A. A. Borisov<sup>1</sup>, S. E. Borisovskiy<sup>1</sup>, and A. N. Koshlyakova<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup> *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Microprobe study of the effects of secondary fluorescence from high-titania glass ( $\text{TiO}_2 \approx 16 \text{ wt } \%$ ) on apparent titanium content in Ti-free zircon was conducted. It was demonstrated that small crystals ( $< 10 \mu\text{m}$ ) are not suitable for analysis. In boundary parts of large zircon crystals ( $20\text{--}30 \mu\text{m}$ ) the error in Ti estimation may reach 10–23%. However, in central parts of large crystals ( $> 30 \mu\text{m}$ ) the microprobe analysis gives practically undistorted titanium contents.

*Keywords:* Ti, zircon, microprobe analysis, secondary fluorescence