УДК 54.084

LA-ICP-MS В УНИВЕРСИТЕТЕ СТЕЛЛЕНБОША (ЮАР): ОБОРУДОВАНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА

Е.Е. Паленова
Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, palenova@mineralogy.ru

LA-ICP-MS IN STELLENBOSCH UNIVERSITY (REPUBLIC OF SOUTH AFRICA): FACILITY AND APPLICATION

E.E. Palenova
Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, palenova@mineralogy.ru

Университет города Стелленбоша (рис. 1, 2) – один из главных научных и образовательных центров в Южной Африке. Он ведет свою историю с начальной школы, открытой в 1685 году. В 1859 была создана Духовная семинария голландской Реформистской церкви, а в 1866 – гимназия Стелленбоша, которая затем переросла в университет.

Сейчас университет Стелленбоша (Stellenbosch University, http://www.sun.ac.za/english) является одним из ведущих в южном полушарии, в его структуру входит 11 факультетов, а также современный Центр аналитического оборудования, на базе которого выполняются исследования и решаются фундаментальные и прикладные задачи в области геологии, биологии, медицины, материаловедения.

Всего в состав Центра аналитического оборудования (CAF – Central Analytical Facilities, http://academic.sun.ac.za/saf/about.html) входит 8 подразделений:

Отделение масс-спектрометрии
Отделение ДНК секвенатора
Лаборатория ICP-MS и XRF анализа
Отделение ядерно-магнитного резонанса
Отделение электронной микроскопии
Отделение флюоресцентной микроскопии
Отделение рентгеновской томографии
Отделение 3D биомеханики человека

На базе Центра проходят узкоспециализированные конференции, кроме того отдельные подразделения периодически устраивают тренинги и семинары с вводным курсом лекций и демонстрацией оборудования. Последний из них состоялся 22–29 июня 2015 (http://academic.sun.ac.za/saf/training_Midyear.html). Я участвовала в трехдневном воркшопе «LA-ICP-MS Techniques for in-situ Trace Element and Isotopic Analysis», которым руководил заведующий лабораторией ICP-MS анализа доктор Дёрк Фрей (Dirk Frei) (рис. 3).

Сегодня метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS) развивается быстрыми темпами. К несомненным преимуществам относятся локальность (диаметр кратера лазера 15–200 мкм, глубина – от 10 мкм), высокая чувствительность, экспрессность (более 30 анализов в час), отсутствие специальных требований к пробоподготовке, дружественное программное обеспечение, которое постоянно совершенствуется. В геологической практике выделилось два основных направления его применения: локальное определение содержания микропримесей и их эволюции в минералах (Large et al., 2007; 2011; Масленников и др., 2013) и геохронология (Frei, Gerdes, 2009; Henning et al., 2009; Meinhold et al., 2010).

В лаборатории ICP-MS университета Стелленбоша метод поставлен на двух масс-спектрометрах: квадрупольном Agilent 7500 ICP-MS (анализ большинства редких элементов) и одноколлекторном Thermo Element 2 HR-SF-ICP-MS (определение U-Th-Pb соотношений), связанных с двумя лазерами фирмы Resonetics (193nm Excimer) (http://www.

Рис. 1. Панорама города Стелленбош.
Fig 1. Panorama of the Stellenbosch city.

Рис. 2. Кампус университета Стелленбоша.
Fig. 2. Campus of the Stellenbosch University.

Рис. 3. Дёрк Фрей за работой.
Fig. 3. Dirk Frei at work.

resonetics.com/pages/; https://service.asi-pl.com.au/la/?p=h). Кроме того, лаборатория оснащена лазером New Wave 213nm, в настоящее время не используемом. Лазеры линейки Resonetics удобны в юстировке, дают более качественное электронное изображение образца, чем New Wave 213nm, а также оснащены столиками с большим количеством кювет под образцы. В частности, Дёрк имеет возможность анализировать на содержание микропримесей одновременно 12 препаратов, монтированных в шашки из эпоксидной смолы диаметром 1 дюйм (не считая кювет для стандартов), или 6 тонких шлифов и 2 шашки диаметром 1 дюйм, или некоторое количество образцов более сложной конфигурации. Аналогично, одновременный анализ препаратов для определения U-Th-Pb соотношений возможен для 2 шашек, или 1 шлифа, или 1 препарата более сложной конфигурации. Столик лазера New Wave 213nm позволяет анализировать 1 шашку диаметром 1 дюйм.

Несмотря на то, что специальная пробоподготовка для анализа не требуется, качество полировки, трещиноватость анализируемого зерна, загрязненность поверхности влияют на качество лазерного пробоотбора и конечный результат.

Применение метода LA-ICP-MS при определении микропримесей в локальных участках твердых тел дает широкие возможности для выявления типохимизма отдельных минералов, стадийности минералообразования, глобальных геологических

и геохимических реконструкций. Современное программное обеспечение позволяет выявлять микронеоднородности в спектре элементов, тем самым отбраковывать точки с включениями других минералов. Относительная дешевизна метода позволяет набрать достаточную статистику для таких построений.

Однако и на Солнце есть пятна. Во-первых, метод нуждается в весьма однородных стандартах. Учитывая его локальность и чувствительность, даже небольшие колебания в содержании элементов в пределах стандарта дадут неверный результат. В лаборатории Дёрка Фрея стандартизацию ведут минимум по двум стандартам, наиболее подходящим по содержанию реперных элементов в исследуемом образце. В качестве последних используются синтетические стекла, имеющие международные сертификаты. Поскольку стекла силикатные, при анализе карбонатов, фосфатов, сульфатов, сульфидов, а в некоторых случаях и оксидов, возникают дополнительные сложности. Во-вторых, если минерал имеет широкую изоморфную емкость, и содержания, в том числе, главных компонентов в нем сильно варьируют (более 2–3 мас. %), то сделать даже полуколичественный анализ не представляется возможным. Это связано с тем, что при обработке данных аналитик выбирает элемент с более-менее постоянной концентрацией в минерале (он же должен быть в анализируемом стандарте) и задает его конкретное содержание во всех результатах анализа. Если вы принесли фазу с большими вариациями состава, аналитику просто не к чему привязаться. В итоге, в лучшем случае вы получаете лишь качественный анализ.

Геохронологические исследования методом LA-ICP-MS в последнее время получают все большее распространение. Современное оборудование позволяет приблизить локальность и точность метода к данным SHRIMP, при этом существенно понизить стоимость и увеличить скорость регистрации. В лаборатории ICP-MS университета Стелленбоша кроме классических объектов U-Th-Pb датирования (циркона, бадделеита, монацита, ксенотима) успешно датируют рутил, апатит, минералы группы колумбита-танталита (Melleton et al., 2014), а также делают попытки работы с другими минералами.

Главными проблемами применения метода в области геохронологии также является подбор стандартов с однородными значениями U-Th-Pb соотношений, качество анализируемого материала и пробоподготовки.

Ну и конечно, как и любой другой, метод LA-ICP-MS требует грамотного и опытного аналитика. Вне зависимости от области его применения, на результат очень сильно влияют параметры съемки: диаметр луча, энергия лазера, время регистрации фона, образца и снова фона, давление аргона в масс-спектрометре… Каждый день, начиная работу, Дёрк записывает начальные параметры лазера. Настройка и юстировка отдельных узлов этой сложной системы проводится с периодичностью в 2 недели, 1, 2 или 3 месяца (для каждого узла свой срок, все по графику). А сама работа не терпит суеты: начиная от установки препаратов в кюветы столика и заканчивая экспортом результатов анализа. Все максимально точно, размерено, без лишних движений…

Только такой скрупулезный труд позволяет чувствовать уверенность в приборе настолько, что оставив его на пару-тройку часов съемки (выставив предварительно все точки анализа образцов и стандартов, проверив и перепроверив все настройки, наконец, проконтролировав первые 5–10 анализов), можно съездить на ланч на любимую виноградную плантацию, выпить пару бокалов сухого белого, прогуляться по окрестностям и полюбоваться на Столовую гору… Вернуться и поменять образцы.

Сегодня метод LA-ICP-MS развивается семимильными шагами, спрос на него растет, а оборудование совершенствуется. Возможно, недалек тот день, когда он будет столь же распространен, как сейчас электронная микроскопия. А пока, приходится лететь в другое полушарие. В современной Южной Африке наука крепнет, сотрудничество с зарубежными организациями горячо поддерживается, конечно, везде свои проблемы, но университет Стелленбоша создает впечатление места, где традиции сильнее перемен.

Командировка оплачена частично за счет гранта УрО РАН № 14-5-ИП-56, частично за счет внебюджетных средств ИМин УрО РАН.

Литература

Масленников В.В., Ларж Р.Р., Масленникова С.П., Архиреева Н.С. Типохимизм пирита и пирротина как отражение эволюции золотоносности углеродистых отложений в окраинно-океанических структурах // Металлогения древних и современных океанов–2013. Рудоносность осадочных и вулканогенных комплексов. Миасс, 2013. С. 32–35.

Frei D., Gerdes A. Accurate and precise in-situ zircon U-Pb age dating with high spatial resolution and high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS // Chemical Geology. 2009. V. 261 (3). P. 261−270.

Hennig D., Lehmann B., Frei D., Belyatsky B., Fu Zhao X., Cabral A.R., Zeng P.S., Zhou M.F., Schmidt K. Early Permian seafloor to continental arc magmatism in the eastern Paleo-Tethys: U–Pb age and Nd–Sr isotope data from the southern Lancangjiang zone, Yunnan, China // Lithos. 2009. V. 113 (3). P. 408−422.

Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V.V. A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-Type and orogenic gold deposits // Economic Geology. 2011. V. 106. P. 331−358.

Large R.R., Maslennikov V.V., Robert F., Danyushevsky L.V., Chang Z. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log Deposit, Lena gold province, Russia // Economic Geology. 2007. V. 102. P. 1233−1267.

Meinhold G., Kostopoulos D., Frei D., Himmerkus F., Reischmann T. U–Pb LA-SF-ICP-MS zircon geochronology of the Serbo-Macedonian Massif, Greece: palaeotectonic constraints for Gondwana-derived terranes in the Eastern Mediterranean // International Journal of Earth Sciences. 2010. V. 99 (4). P. 813−832.

Melleton J., Gloaguen E., Frei D. Polyphased rare-element magmatism during late orogenic evolution: geochronological constraints from the NW Variscan Iberia // XXI General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA-2014). Johannesburg, 2014. P. 288.

Поступила в редакцию 20 июля 2015 г.