

**КОРИСНІ КОПАЛИНИ ОСАДОВИХ БАСЕЙНІВ;
СУЧАСНІ МЕТОДИ ЛІТОЛОГІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ /
ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ ОСАДОЧНЫХ БАСЕЙНОВ;
СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЛИТОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

УДК 552.082:[543.422.8:537.533.35]

В.В. Пермяков

**МЕТОДИКА РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА ВОДНЫХ СУЛЬФАТОВ МАГНИЯ И
АМОРФНОЙ ФАЗЫ ИМПАКТНЫХ ПОРОД**

V.V. Permyakov

**ELECTRON-PROBE MICROANALYSIS METHODOLOGY FOR WATER SULPHAT MAGNESIUM AND
AMORPHOUS PHASE OF IMPACT ROCK**

На прикладі відпрацювання методики рентгенівського мікроаналізу геологічних об'єктів (кізерит, імпактит) і штучних матеріалів (оптоволоконно) розглянуті загальні підходи при дослідженні зразків, нестабільних під електронним зондом.
Ключові слова: кізерит, імпактит, електронно-зондовий мікроаналіз.

На примере отработки методики рентгеновского микроанализа геологических объектов (кизерит, импактит) и искусственных материалов (оптоволоконно) рассмотрены общие подходы при исследовании образцов, нестабильных под электронным зондом.

Ключевые слова: кизерит, импактит, электронно-зондовый микроанализ.

The main approaches for investigation of samples, unstable under electron beam, have been considered at example of x-ray microanalysis methodology development of geological (kieserite, impact structure) and synthetic samples (amorphous glass)

Keywords: kieserite, impactit, electron-probe microanalysis.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании геологических образований (каменной и калийной солей, импактитов и др.), в которых легкие (щелочные) элементы являются макроэлементами или важными примесями, получение точного количественного анализа необходимо для определения и интерпретации их минерального состава.

В рентгеновском микроанализе (РМА) для получения характеристического рентгеновского излучения используются очень низкие токи электронного зонда, как правило, единицы нА. Большая часть энергии электронного зонда превращается в тепло в зоне возбуждения и измеряется несколькими мВт. Однако, учитывая размер зоны рассеивания — меньше 1 мкм, плотность тепловой энергии достаточно высока и при низкой теплопроводности образца приводит к значительному локальному повышению температуры и разрушению образца. Температурный градиент в зоне анализа оценивается выражением:

$$\Delta T = 4,8E_0 * I / (k*d), \quad [1],$$

где E_0 — энергия падающего электрона (кэВ); I — ток зонда (мкА); k — теплопровод-

ность образца ($\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); d — диаметр пучка (мкм). Многие геологические образцы обладают низкой теплопроводностью и температура в зоне анализа может значительно возрасть. Например, для слюды с $k = 6 \cdot 10^{-3}$ рассчитанный рост температурного градиента составляет 160 К при $E_0 = 20$ кэВ, $I = 10$ нА и $d = 1$ мкм [1].

Кроме того, в образцах с низкой электропроводностью под действием электростатических полей, наведенных электронным зондом, происходит миграция из точки анализа ионов Na^+ и K^+ . В 1993 г. Stoner, Pierson и Tacker [2] обнаружили дрейф интенсивности линии $F K\alpha$ в вакууме при анализе апатитов, зависящий от ориентации кристалла, что объясняется анизотропной диффузией F к поверхности и выходом газообразного F в вакуум при длительном наборе импульсов. Подобным образом, но не так ярко выражено, ведут себя Cl и P .

Указанные процессы при проведении РМА приводят к снижению точности полученных результатов. Достаточно известны пути снижения этих эффектов: увеличение толщины напыления слоя проводников на исследуемый образец [3] с последующей коррекцией на напыление [4], уменьшение тока пучка, расфокусировка пучка и его разворачивание в растр,

охлаждение образца [5]. В некоторых случаях для снижения дрейфа щелочей используют повышение ускоряющего напряжения [6]. Все эти способы устранения артефактов при проведении РМА имеют ряд ограничений, связанных как со спецификой исследуемого образца, так и с аппаратными ограничениями. Поэтому, при исследовании каждого конкретного типа образцов необходимо отрабатывать методику РМА, включая их пробоподготовку. Целью настоящей работы является отработка методики РМА минералов класса водных сульфатов и аморфной матрицы импактных пород без разрушения исследуемых образцов и для получения достоверных количественных результатов.

МЕТОДИКА РМА ВОДНЫХ СУЛЬФАТОВ

В лаборатории физических методов исследований ИГН НАН Украины при изучении

нерастворимых остатков солей выполнялись исследования кристаллов минералов класса водных сульфатов с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LV с вольфрамовым катодом и энергодисперсионной приставки INCA x-act с аналитическим кремнийдрейфовым датчиком (ADD). После предварительно проведенного качественного анализа (рис. 1), определения основных макроэлементов (Mg, S, O), настройки микроскопа и энергодисперсионного анализатора было обнаружено существенное термическое разрушение кристаллов под электронным зондом, даже при минимальных значениях времени набора спектра (рис. 2).

Кроме того, при проведении рентгеновского картирования зоны анализа в ней была обнаружена повышенная концентрация Mg и O, что, вероятно, объясняется миграцией ионов F

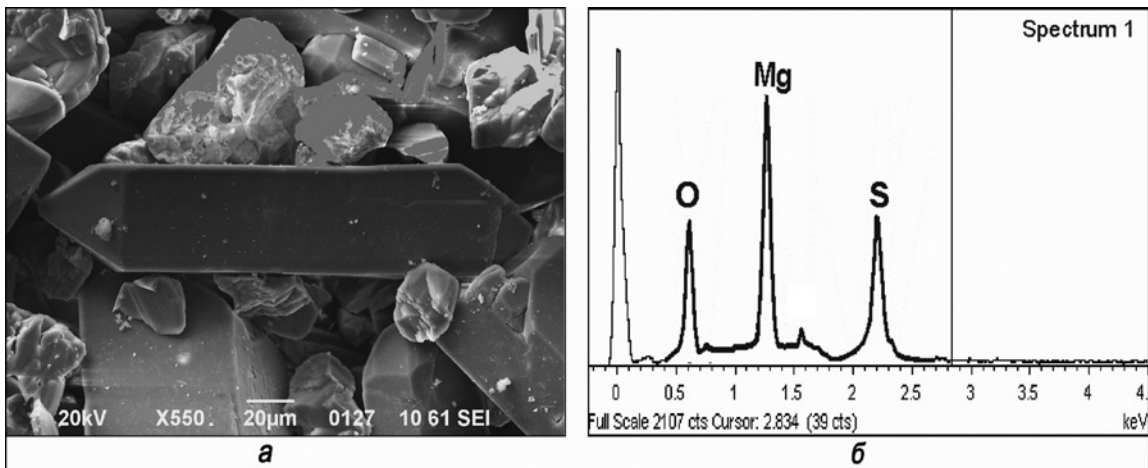


Рис. 1. Общий вид исследуемого образца
 а — электронномикроскопическое изображение кристалла фтор-содержащего кизерита; б — рентгеновский спектр кристалла, определяющий его качественный состав

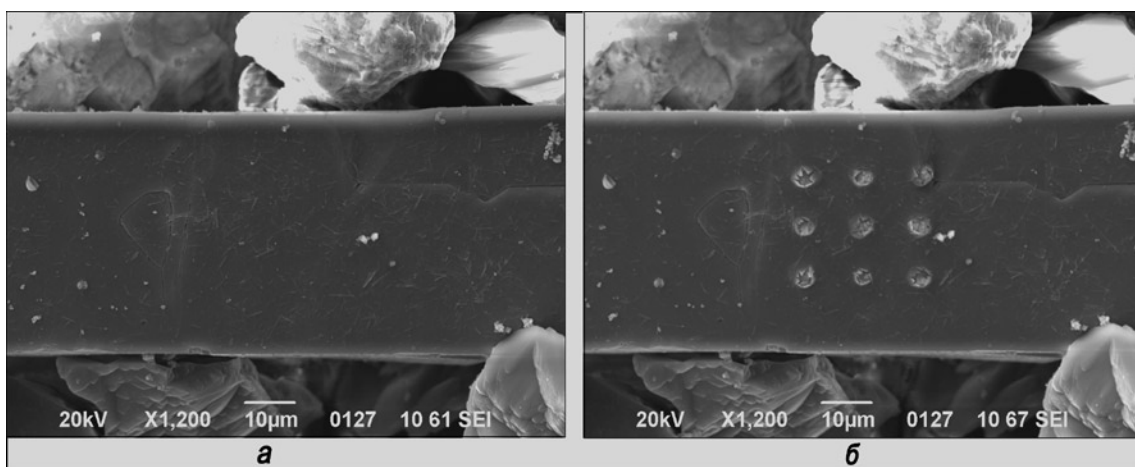


Рис. 2. Локальное разрушение кристалла в зоне проведения анализа
 а — электронномикроскопическое изображение поверхности кристалла до проведения рентгеновского микроанализа; б — электронномикроскопическое изображение той же поверхности кристалла после проведения рентгеновского микроанализа (сетка из 9 точек)

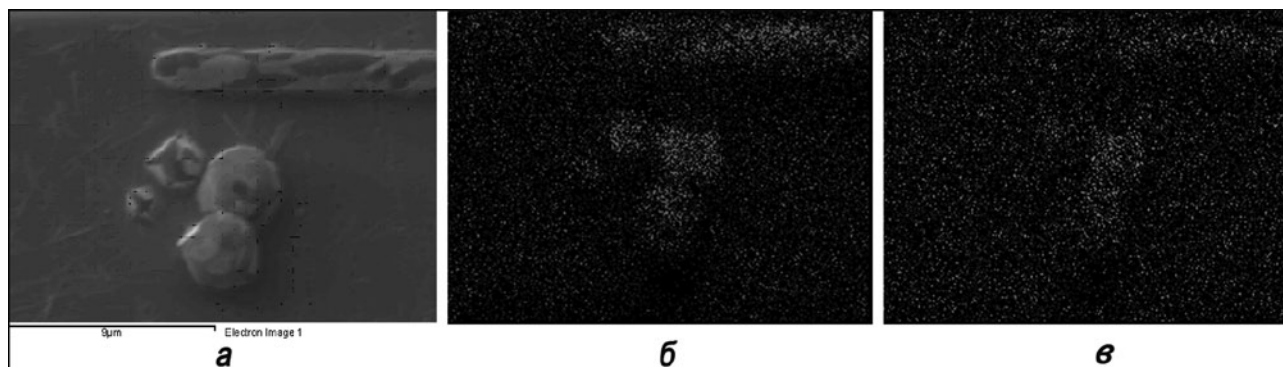


Рис. 3. Локальные изменения химического состава в зоне проведения анализа
 а — электронномикроскопическое изображение поверхности кристалла, поврежденной при точечном анализе и линейном картировании; б — карта распределения кислорода на поврежденной зоне; в — карта распределения магния на поврежденной зоне

из зоны анализа и дальнейшей откачкой газообразного F вакуумной системой микроскопа (рис. 3). Кроме того, изменение концентрации может вызываться разрушением проводящего покрытия в зоне анализа. Более корректное объяснение неоднородного распределения O и Mg (а также и F) при проведении анализа нуждается в дальнейшем исследовании.

Для устранения термического разрушения образца, а также изменения концентраций элементов при проведении анализа, был использован метод разворачивания электронного зонда при наборе спектра. Здесь следует отметить, что развертка зонда на площадь определенного размера допустима лишь при соблюдении следующих условий. Во-первых, исследуемый образец изотропен в пределах площади развертки, и, во-вторых, размеры образца превышают зону развертки. Эти обстоятельства ограничивают область применения такого приема. Поэтому основной целью отработки методики было определение минимального размера рас-

тра при соблюдении оптимальных при наборе спектра параметров энергодисперсионного спектрометра — тока пучка и «мертвого времени». Для этого был проведен ряд экспериментов. В диапазоне применимых для данного химического состава ускоряющих напряжений (с шагом 5 кВ), для каждой его величины проводился набор спектра и количественный анализ с постепенным дискретным уменьшением площади раstra вплоть до начала разрушения образца. При этом контролировалась воспроизводимость результатов количественного анализа (рис. 4). Среднеквадратическая ошибка — 0,89 вес. %. Коэффициент вариации — 0,91%.

Обработка результатов экспериментов позволила выявить критический для разрушения образца параметр — плотность тока j , т.е. отношение тока пучка к площади поверхности раstra. Для всего диапазона ускоряющих напряжений (7–25 кВ) разрушение образца и искажение результата количественного анализа наступало при одинаковом пороговом зна-

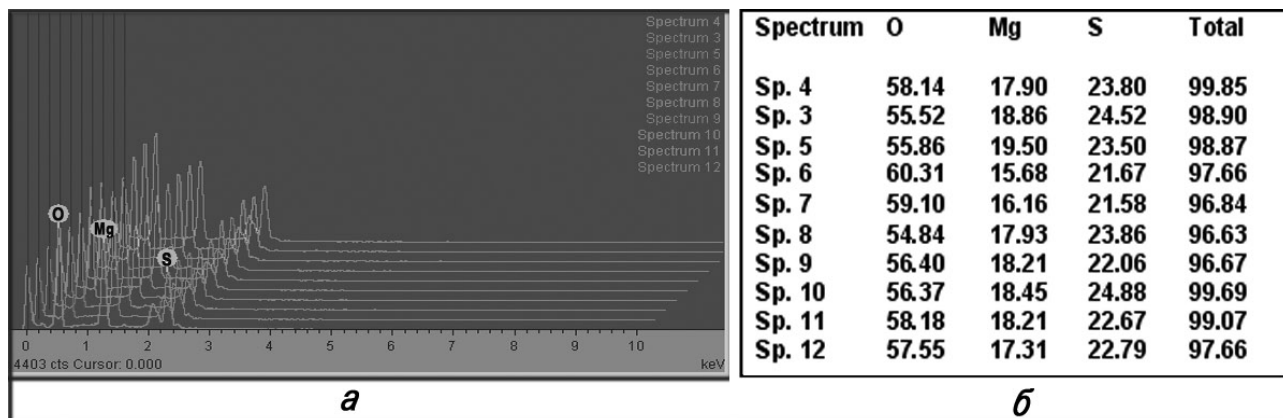


Рис. 4. Результаты РМА (кристалл кизерита)
 а — спектры исследуемого образца при последовательном уменьшении площади раstra от 320 до 10 мкм² (ускоряющее напряжение 10 кВ); б — результат количественного анализа спектров 3–12.

чении (для данного образца) плотности тока $j = 0,1 \text{ нА/мкм}^2$. Таким образом, механическая деструкция материала исследуемого образца определяется, как уже отмечалось, высоким градиентом температур в зоне анализа, пропорциональным энергии, передаваемой электронным зондом образцу. Деструкция имеет пороговый характер и независимость порогового значения плотности тока от ускоряющего напряжения объясняется следующим обстоятельством. При уменьшении ускоряющего напряжения с 25 до 7 кВ для сохранения оптимальной скорости счета импульсов ток пучка увеличивался с 1,45 до 5,1 нА, что и определило постоянство порогового значения плотности тока при изменении ускоряющего напряжения.

МЕТОДИКА РМА ИМПАКТНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

При исследовании импактитов (полевые шпаты и пироксены в стеклянной аморфной матрице) было выявлено снижение интенсивности в точке анализа К-линий K^+ в 3 раза и Na^+ в 1,5 раза (рис. 5).

Для снижения дрейфа ионов K^+ и Na^+ исследовались зависимости дрейфа от параметров проведения рентгеновского микроанализа. Изначально естественно было предположить, что скорость дрейфа тем выше, чем больше мощность электронного зонда и время его воздействия, и чем меньше зона возбуждения. После определения соответствующих качественному составу образца (Si, O, Fe, Ti, K, Na, Al) ускоряющего напряжения и тока пучка, были проведены исследования зависимости количественного анализа от времени набора спектра (рис. 6).

Как видно из таблицы (рис. 6, б), прослеживается четкая зависимость — при увеличении времени воздействия зонда на образец снижается содержание K и Na. Дополнительно набранный спектр 10 с разверткой зонда в растр продемонстрировал снижение дрейфа вследствие уменьшения удельной мощности зонда на единицу поверхности образца, что по влиянию на дрейф K и Na равнозначно снижению времени набора спектра. Таким образом, для повышения точности количественного анализа мигрирующих элементов необходимо снижать энергию, «закачанную» в единицу объема зоны возбуждения (генерации рентгеновского излучения). Учитывая весьма ограниченные возможности вариации ускоряющего напряжения и тока пучка (условиями оптимальных режимов набора спектра), пути снижения дрейфа ионов K^+ и Na^+ это: расфокусировка пучка, развора-

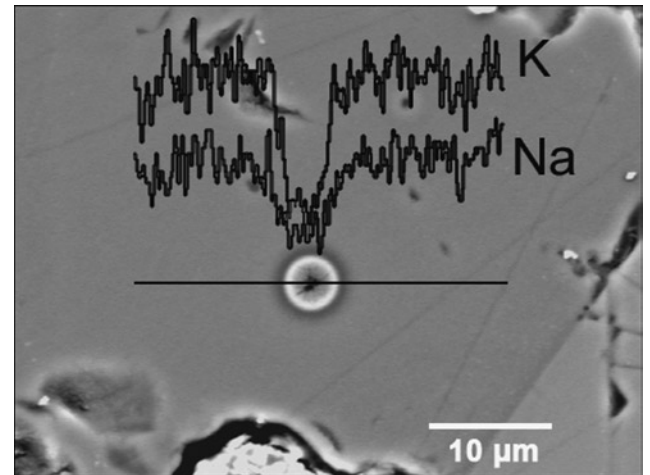
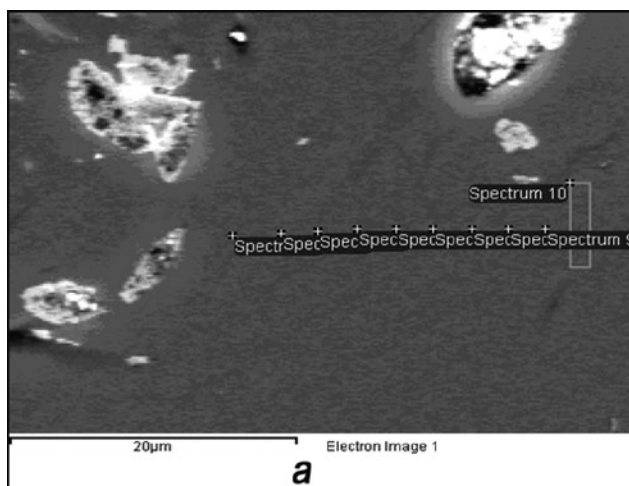


Рис. 5. Распределение интенсивности К линий K^+ и Na^+ в зоне проведения точечного анализа



Spectrum	O	Na	Si	K	Ti	Fe	Время набора (сек)
Sp. 1	61.89	2.03	26.87	2.53		1.08	5
Sp. 2	61.89	1.97	27.31	2.50	0.29	0.88	10
Sp. 3	61.99	1.73	27.53	2.48	0.25	0.82	15
Sp. 4	62.78	1.61	26.92	2.50	0.18	0.85	20
Sp. 5	62.68	1.36	27.08	2.44	0.24	0.86	25
Sp. 6	62.45	1.47	27.55	2.38	0.19	0.76	30
Sp. 7	62.66	1.29	27.35	2.37	0.22	0.83	40
Sp. 8	62.53	1.25	27.47	2.34	0.21	0.87	50
Sp. 9	62.45	1.17	27.68	2.28	0.26	0.89	60
Sp. 10	61.95	2.12	27.21	2.83	0.25	0.88	60

Рис. 6. Зависимость результатов анализа от времени воздействия зонда

а — расположение точек и зоны анализа на поверхности образца; б — результаты количественного анализа при изменении времени набора спектра

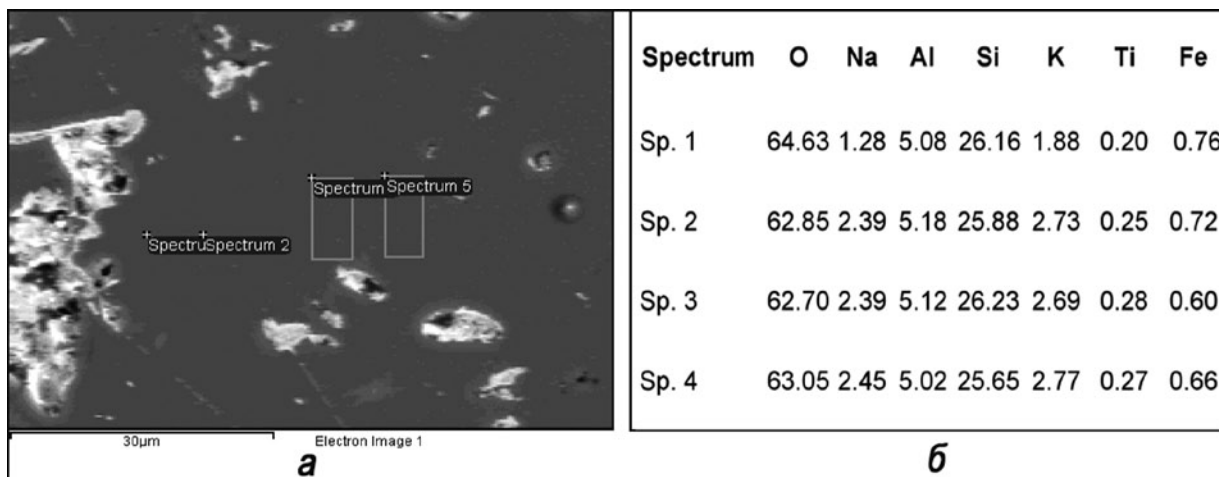


Рис. 7. Зависимость результатов анализа от режима работы зонда

а — расположение зон набора спектров на образце; б — результаты количественного анализа спектров 1–4

чивание электронного зонда в растр и снижение времени набора спектра. Последнее ограничено конечной скоростью работы датчика спектрометра. Для реализации этих методик, а также для сравнительной оценки их эффективности были выполнены следующие измерения. На поверхности исследуемого образца в одной зоне были набраны 4 спектра: спектр 1 — точечный анализ; спектр 2 — точечный анализ с расфокусировкой пучка; спектр 3 — анализ с разверткой зонда в растр; спектр 4 — анализ с разверткой зонда в растр с одновременной расфокусировкой пучка. Результаты измерений представлены на рис. 7.

Как видно из таблицы (рис. 7, б), расфокусировка и растривание пучка позволяют снизить эффект дрейфа ионов K^+ и Na^+ . Однако, максимальный эффект достигнут при одновременной расфокусировке и растривании пучка — количественный результат спектра 4. Наглядно качественный результат иллюстрируется электронномикроскопическим изображением зоны проведения анализов в режиме отраженных электронов (рис. 8).

Отличительной особенностью этого изображения является то, что видимый оптический контраст определяется химическим составом образца. Более светлые зоны (зоны набора спектров 1, 2, 3) обеднены легкими K и Na , в то время как зона набора спектра 4 неотличима от фона, т.е. в ней существенно (в пределах разрешения микроскопа в режиме отраженных электронов) снизился дрейф ионов K^+ и Na^+ .

МЕТОДИКА РМА ОПТОВОЛОКНА

Проблемы нестабильности исследуемых образцов под электронным зондом возникают не

только при работе с геологическими объектами, но и в случаях исследования искусственных объектов. При исследовании морфологии и химического состава нанообъектов выращенных на поверхности оптоволокна диаметром 200 мкм в Институте общей и неорганической химии НАН Украины, наблюдалось оплавление волокна, вплоть до полного его разрушения. Разрушение образца удалось полностью устранить, сохранив при этом возможность выявления нанообъектов с размерами от 50 нм (рис. 9, 10), применением многослойного углеродного напыления с суммарной толщиной 50 нм.

Дискретное послойное напыление с промежуточным охлаждением образцов было применено в связи с тем, что тонкие волокна (аморфный SiO_2), расположенные на металлическом предметном столике при длительном термическом напылении перегревались и теряли свою форму.

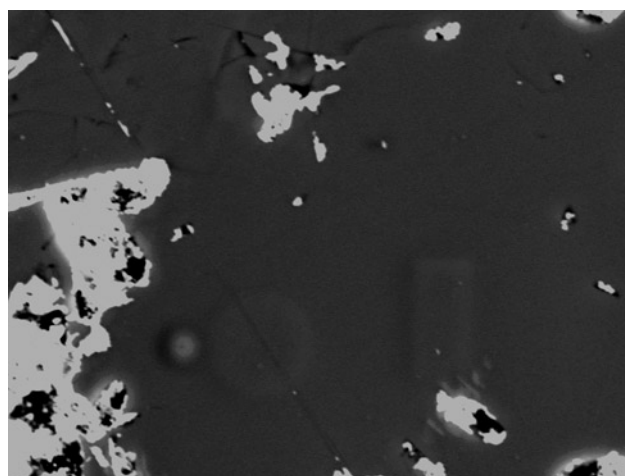


Рис. 8. Изображение зоны анализов в режиме отраженных электронов

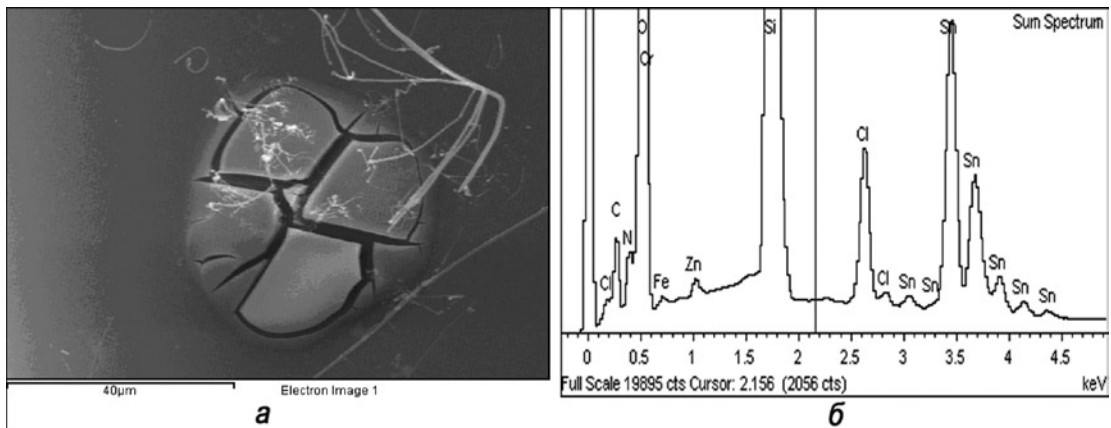


Рис. 9. Нанообъект на поверхности оптоволоконка.

а — рост полиметаллических нанообъектов на поверхности оптоволоконка; б — суммарный спектр зоны роста нанообъекта

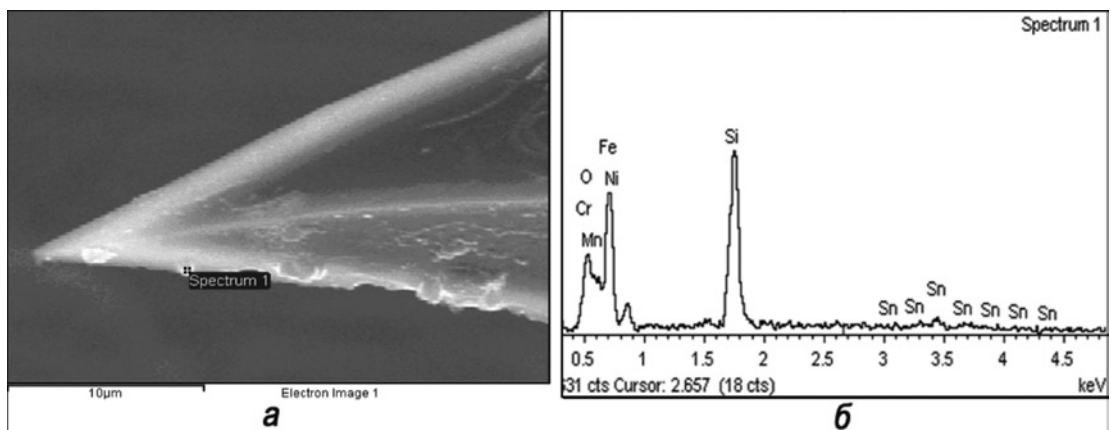


Рис. 10. Нанообъект на острие оптоволоконка

а — электронномикроскопическое изображение; б — точечный анализ нанообъекта

ВЫВОДЫ

Таким образом, электронномикроскопические исследования и рентгеновский микроанализ любых объектов, в том числе и геологических, которые локально изменяют свои физико-химические свойства, требуют отработки методики исследования под каждый конкретный объект и цель его исследования. Основной задачей при разработке этих методик является определение таких параметров проведения рентгеновского микроанализа, при которых соблюдается динамический баланс между энергией получаемой исследуемым образцом и энергией рассеиваемой зоной возбуждения. Достижение этого равновесия позволяет избежать высоких температурных градиентов и локальных электростатических полей, приводящих к изменению физико-химических свойств исследуемого образца.

Автор выражает благодарность доктору геол.-мин. наук Е.П. Гурову за возможность использования образцов импактных пород для разработки представленной методики.

1. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии Москва: Техносфера, 2008. — 232 с.
2. Stormer J.C., Pierson M.L., Tacker R.C. Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis // Amer. Mineral. — 1993. — Vol. 78. — P. 641–648.
3. Smith D.G.W., Leibowitz D. Mindent: a database for minerals and computer program for their identification // Canad. Mineral. — 1986. — Vol. 24. — P. 695.
4. Willich I., Obertop D. Quantitative EPMA of ultra-light elements in non-conducting materials // In. Proc. 12th ICXOM, (Krakow: Academy of Mining Metallurgy). — 1990. — P. 100–103.
5. Ayora C., Fontarnan R. X-ray microanalysis of frozen fluid inclusions // Chem. Geol. — 1990. — Vol. 89. — P. 133–148.
6. Goodhew P.J., Gulley J.E.C. (1975) The determination of alkali in glasses by electron microprobe analysis // Glass Technol. — 1975. — Vol. 15. — P. 123–126.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Рецензент — канд. геол.-минерал. наук С.Б. Шехунова