

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА ПИРОХЛОРОВ ТОМТОРСКОГО МАССИВА

Л.А.Павлова*, О.А.Тян**

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1 а
pavpla@igc.irk.ru

**Институт геологических наук СО РАН
677982, ГСП, Якутск, Ленина, 39

Павлова Людмила Анатольевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук.

Область научных интересов: рентгено-спектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов, взаимодействие электронов и рентгеновского излучения с веществом.

Автор более 80 публикаций, в том числе 2 монографий.

Тян Олег Алексеевич - научный сотрудник Института геологических наук Сибирского отделения Российской Академии наук.

Область научных интересов: минералогия и петрография карбонатитовых комплексов. Автор более 20 статей и 4 монографий.

Предложена методика количественного рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа пироксидов, относящаяся ко II категории количественных определений. Расчет концентраций основных и примесных компонентов, входящих в состав пироксидов, проведен методом отдельного введения поправок на матричные эффекты. Учтено наложение $TiK\alpha$ -линии с $BaL\alpha$ -линией, $BaL\beta_1$ -линии с $CeL\alpha$ -линией. Изучено влияние химической связи на положение пика $FK\alpha$ -линии в пироксиде. Выбраны условия возбуждения и регистрации рентгеновских линий, при которых влияние разрушения образца под зондом незначимо. По разработанной методике с достаточной для решения этой задачи степенью точности и чувствительности изучен химизм пироксидов, выделены разновидности первичных и вторичных пироксидов.

На современном этапе развития геологической науки невозможно решение многих геохимических и минералогических задач без исследования вещества на микронном уровне.

Пироксиды Томторского массива отличаются многокомпонентностью состава и малыми размерами изучаемых выделений, составляющими, как правило, 150-200 квадратных микрон. Начальная стадия развития вторичного пироксидов в кристалле первичного показана на рис. 1. Незамещенные реликты первичного пироксидов расположены отдельными островками в развившемся вторичном, содержащем барий и стронций. Картина развития вторичного Ba-содержащего

пироксидов по границе первичного отражена на рис.2. Толщина области, образованной вторичным пироксидом, составляет 20-25 микрон. Пироксиды микронных размеров часто содержат включения других минералов. Неправильной формы сфалерит, находящийся внутри пироксидов, показан на рис. 3. Очевидно, что разделение подобных минералов сильно затруднено. Выделение достаточного для химического анализа количества таким образом взаимосвязанных минералов часто просто невозможно. Возникает настоятельная необходимость определения состава пироксидов локальными методами.

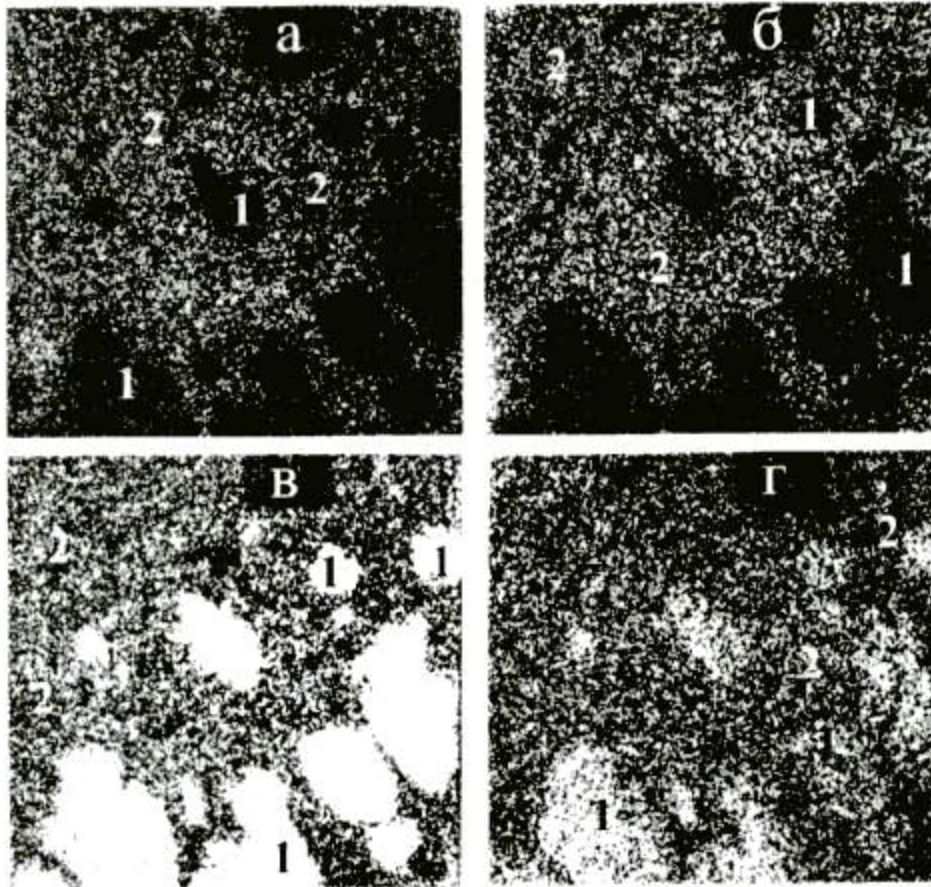


Рис. 1. Незамещенные реликты первичного пирохлора (1) на фоне развившегося Ba- и Sr-содержащего вторичного (2). Изображение в характеристическом рентгеновском SrL α - (а), Ba L α - (б), CaK α - (в), NaK α -излучении (г)

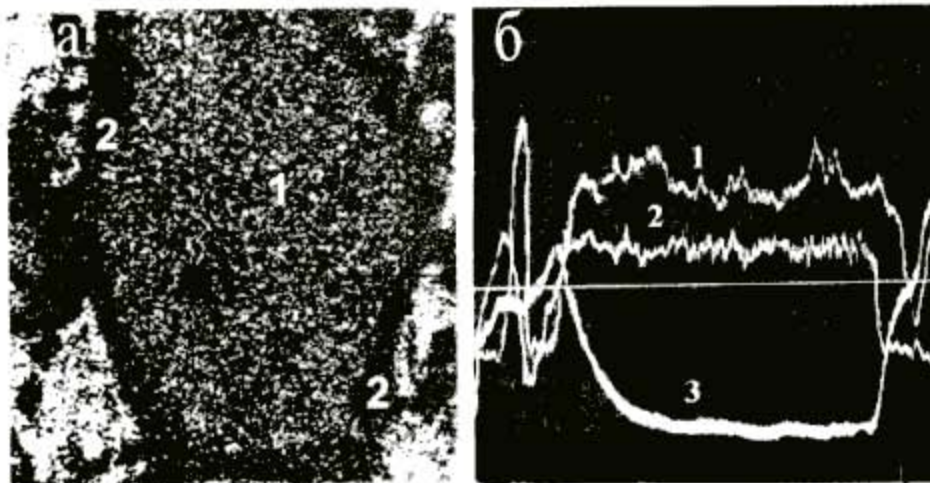


Рис. 2. Зерно первичного пирохлора (1), по периферии которого развился вторичный (2); а - изображение в характеристическом рентгеновском CaK α - излучении; б -линейные профили изменения интенсивности рентгеновского NbL α - (1), CaK α - (2) и BaL α -излучения (3)

Перспективным с точки зрения изучения мелких выделений является рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА). Огромное значение для определения химического состава пирохлоров Томторского массива имеет сочетание в РСМА высокой локальности и возможности исследования поверхности в режиме растрового электронного микроскопа. Это позво-

ляет изучать минеральные выделения непосредственно в их природной ассоциации, определять химический состав минерала, вмещающей матрицы и микровключений, исследовать характер распределения примеси и делать соответствующие выводы о природе образования минералов и эволюции их состава.

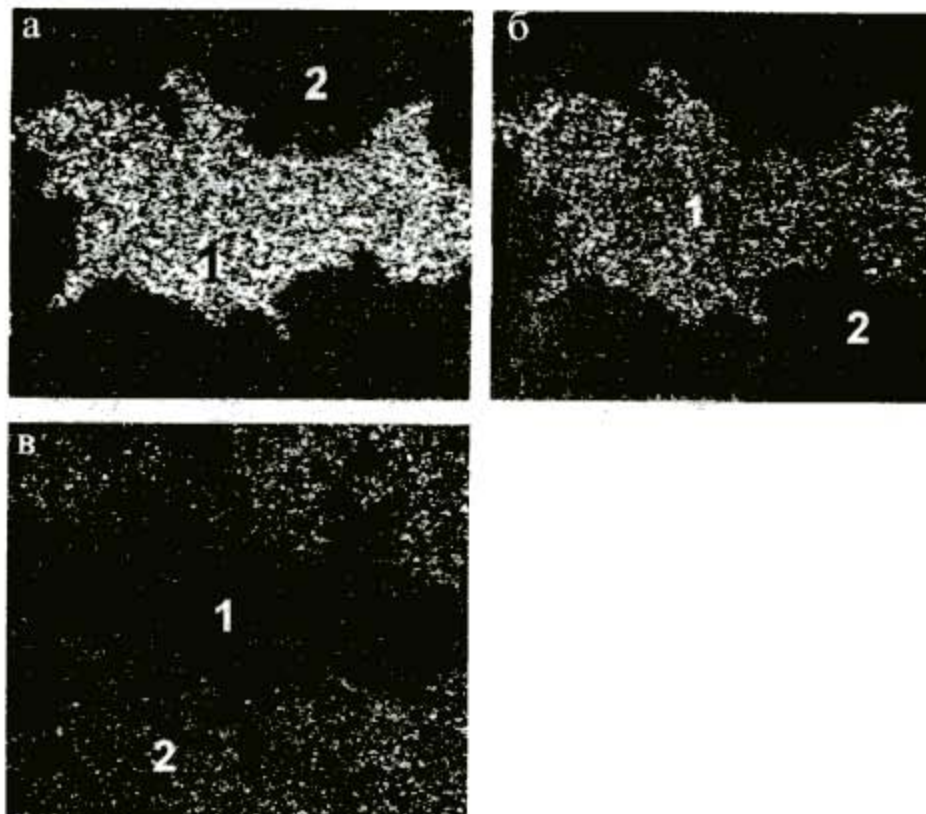


Рис. 3. Включение сфалерита (1) в пирохлоре (2). Изображение в характеристическом рентгеновском $ZnK\alpha$ - (а), $SK\alpha$ - (б) и $NbL\alpha$ - излучении (в)

Для получения о таких объектах аналитической информации требуемого качества необходима методика локального анализа достаточной степени точности и чувствительности.

Изучение пирохлоров с помощью РСМА сопряжено со значительными трудностями, среди которых проблема малых размеров исследуемых объектов стоит далеко не на первом месте. Неустойчивость минералов под действием пучка электронов из-за наличия в них летучих фракций представляет большую сложность при изучении химического состава пирохлоров. Содержание отдельных элементов на уровне предела обнаружения и наложение линий рентгеновского спектра элементов, составляющих пирохлор, еще более увеличивают трудности проведения анализа. Все перечисленное в сочетании с общей многокомпонентностью и отсутствием образцов сравнения адекватного состава ставят задачу разработки методики количественного анализа пирохлоров в ряд актуальных.

В настоящей работе описывается методика количественного определения содержания основных и примесных компонентов в пирохлорах, разработанная для микроанализатора Camebax-micro.

Подготовка образцов к анализу имеет огромное значение для получения требуемого качества результатов. Для проведения РСМА необходима плоская хорошо полированная безрельефная и чистая поверхность с хорошей проводимостью. Образцы с пирохлорами готовились в виде полированных запрессовок, шлифов и аншлифов. Запрессовки представляли собой кусочки минералов и породы, залитые эпоксидной смолой, а после ее затвердевания шлифованные и полированные способом, описанным в работе [1]. В полированных шлифах, приготовленных на эпоксидной смоле, химический состав пирохлоров определяли именно в тех областях, минералогия которых изучалась с помощью оптического микроскопа. Измерения на полированных шлифах проводили с помощью приставки для изучения шлифов, которой снабжается столик образцов микроанализатора Camebax-micro. Чаще всего изучали полированные аншлифы. После распиливания образца на две части обе поверхности распила использовались для изучения: из одной готовили шлиф, а из другой полированный аншлиф. Это позволило соотносить результаты микрозондовых определений на аншлифе с данными, полученными при оптическом изучении шлифа. На

поверхность непроводящих образцов методом напыления в вакууме наносился слой углерода, обеспечивающий стекание электронов.

Условия получения и регистрации аналитического сигнала подбирались особо. Возбуждение рентгеновского излучения в пироклорах электронным пучком сопровождается разрушением поверхностного слоя, что ведет к искажению возникающего рентгеновского сигнала и значительным погрешностям в результатах анализа. Величина искажения аналитического сигнала зависит от условий возбуждения рентгеновского излучения, а именно: от энергии падающих на образец электронов и создаваемой ими плотности электронного тока. Энергия электронов определяется ускоряющим напряжением. Плотность электронов при прочих равных условиях регулируется изменением диаметра электронного пучка. Поскольку измерение реального диаметра зонда на микроанализаторах не предусмотрено, в данной работе под ним понимается диаметр возбуждаемой области, наблюдаемой на шеелите. Эта величина прямо пропорциональна диаметру зонда, но несколько больше последнего и зависит от состава матрицы, на которой наблюдается. Интенсивность возбуждаемого характеристического рентгеновского излучения зависит от числа или тока поглощенных электронов. Таким образом, качество анализа, зависящее от сохранности образца, определяется диаметром электронного зонда, ускоряющим напряжением и током поглощенных электронов.

Изучены зависимости величины аналитического сигнала от времени воздействия на образец электронного пучка при разных токах поглощенных электронов, диаметрах зонда и ускоряющих напряжениях. Для получения наглядной картины искажения интенсивности использован пироклор с максимальным содержанием натрия и фтора, как наименее термостойкий. На рис. 4-6 приведены зависимости интенсивности NbL_{α} -линии рентгеновского излучения от времени воздействия электронного пучка. Набор элементов, составляющих изучаемые образцы пироклоров, и отсутствие возможности (для микроанализатора Camebax-micro) смены ускоряющего напряжения во время анализа, требуют проведения измерений при ускоряющем напряжении не ниже 20 кВ. Нетрудно заметить (рис. 4), что при ускоряющем напряжении 25 кВ искажение получаемого сигнала на 5-10 % наблюдается через 7-10 сек, а при 20 кВ интенсивность остается неизменной в течение 20 сек. Действие зонда диаметром 1 мкм приводит к искажению аналитического

сигнала на 5 % уже на пятой сек (рис. 5). Увеличение диаметра до 4 мкм позволяет сохранять постоянную интенсивность в течение 15-20 секунд, а при диаметре зонда 10 мкм искажение проявляется только на 20-25 секунде. К сожалению, размеры изучаемых пироклоров, как правило, не позволяют использовать зонд диаметром 10 мкм. Оптимальным в наших условиях является зонд диаметром 4 мкм, при токе 15-20 нА (рис. 6). При токе зонда 30 нА разрушение образца достигает значительной величины на 7-10 сек, когда интенсивность излучения изменяется на 4-8 %.

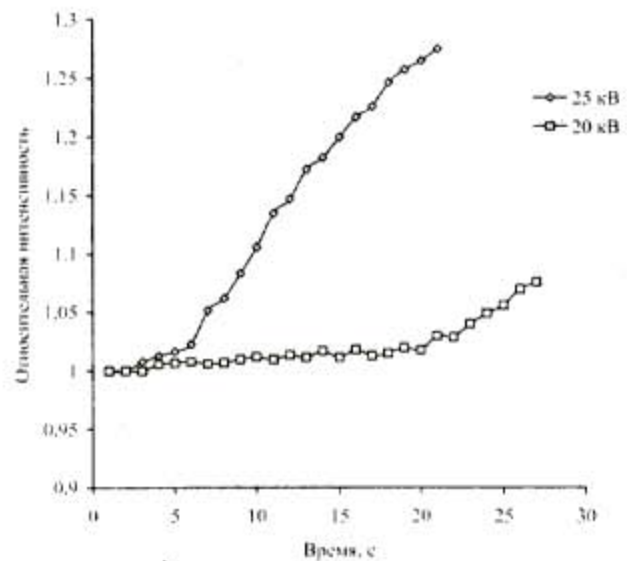


Рис. 4. Зависимость интенсивности рентгеновского NbL_{α} -излучения от времени воздействия электронного пучка с изменением ускоряющего напряжения (ток зонда 15 нА, диаметр зонда 4 мкм)

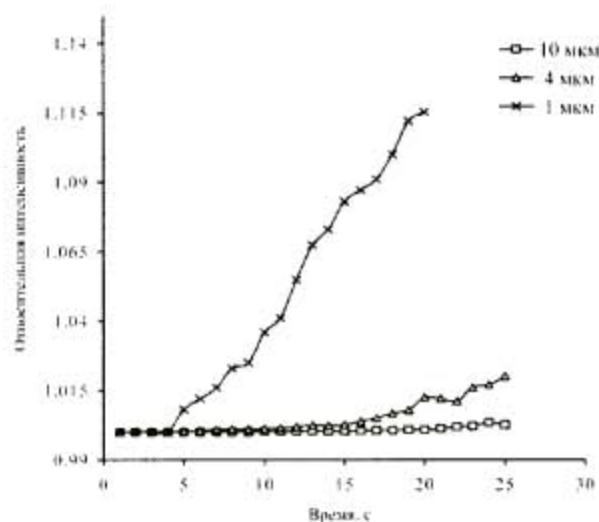


Рис. 5. Влияние диаметра зонда на изменение интенсивности рентгеновского NbL_{α} -излучения со временем действия электронного пучка (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 15 нА)

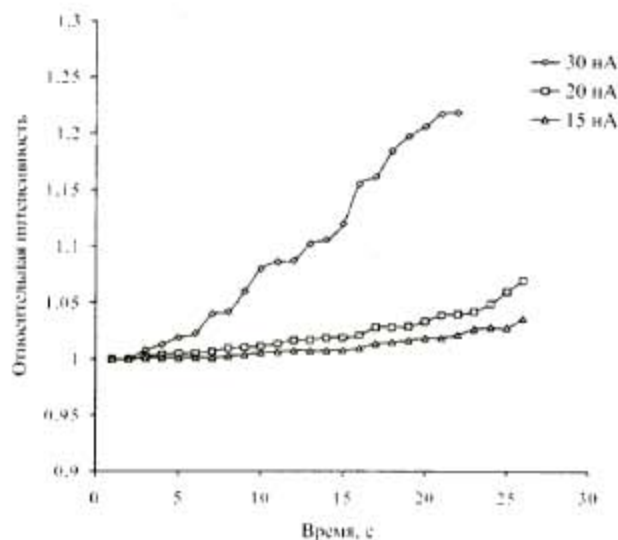


Рис. 6. Изменение интенсивности рентгеновского $NbL_{\alpha\alpha}$ -излучения по времени при разных токах зонда (ускоряющее напряжение 20 кВ, диаметр зонда 4 мкм)

Образцы сравнения (ОС) адекватного пироклора состава отсутствуют. Это приводит к необходимости выбирать подходящие ОС из числа имеющихся в наличии. Определяемое содержание фтора существенно зависит от совпадения типа его химической связи в исследуемом образце и используемом ОС [2]. Практически изучена зависимость положения пика FK_{α} -линии от химической связи фтора в пироклорах и отраслевых стандартах: биотите и апатите. Близкое расположение линий фтора и фосфора при измерении излучения FK_{α} -линии с использованием ТАР в качестве кристалла-анализатора приводит к значительной ошибке в определении положения пика линии фтора (автоматическая настройка спектрометра на апатите). В качестве образца сравнения для фтора использован биотит. Сравнение найденных положений пика FK_{α} -линии при автоматической настройке спектрометра на биотите и пироклоре показало, что разность между установленными величинами незначима.

В качестве образцов сравнения для соответствующих аналитических линий использованы оксиды: Ta_2O_5 (TaM_{α} -) и гематит (FeK_{α} -); минералы с простой стехиометрией: волластонит (CaK_{α} -), барит (BaL_{α} -), альбит (NaK_{α} -), галенит (PbM_{α} -), биотит (FK_{α} -) и целестин (SrL_{α} -); химически чистый ниобий (NbL_{α} -) и искусственные сплавы: CeP_3 (CeL_{α} -), LaF_3 (LaL_{α} -), $TiMnO_3$ (TiK_{α} -), MnK_{α} -).

Расчет концентраций элементов, входящих в состав пироклоров, проведен методом раздельного введения поправок на матричные эффекты. В качестве алгоритмов расчета поправочных функций использованы алгоритмы, реализованные в программном комплексе RMA-89 [4,5] и

стандартном программном обеспечении микроанализатора Camebax-micro.

Серьезной проблемой определения состава пироклоров является наложение линий. Использование РЕТ в качестве кристалла-анализатора не позволяет отделить излучение аналитической TiK_{α} -линии (длина волны $\lambda=2,74851 \cdot 10^{-10}$ м и синус угла выхода излучения $\sin \theta=0,314116$) от излучения аналитической BaL_{α} -линии ($\lambda=2,7759 \cdot 10^{-10}$ м, $\sin \theta=0,31730$). При использовании LiF в качестве кристалла-анализатора излучение BaL_{β_1} -линии ($\lambda=2,56821 \cdot 10^{-10}$ м, $\sin \theta=0,63783$) перекрывается с излучением аналитической CeL_{α} -линии ($\lambda=2,56150 \cdot 10^{-10}$ м, $\sin \theta=0,63617$). Влияние этих наложений может быть учтено введением корректирующих коэффициентов [6,7]. Для данных условий эксперимента на образцах, содержащих известные количества бария, оцениваются возможные искажения аналитического сигнала CeL_{α} -линии, а по объектам, содержащим известные концентрации титана, определяется искажение интенсивности BaL_{α} -линии. Для церия искажение концентрации из-за присутствия бария составляет 0,075 мас.% Ce_2O_3 на каждый массовый процент содержания BaO , а для бария за счет титана 0,006 мас.% BaO на один массовый процент TiO_2 . Истинные содержания бария и церия рассчитываются вычитанием из измеренных концентраций BaO и Ce_2O_3 ложных концентраций, полученных за счет наложения и пропорциональных содержанию мешающих элементов (титана и бария соответственно).

Изучение природных ассоциаций пироклоров и определение их химического состава выполнены на микроанализаторах Camebax-micro и JXA-50A [3]. Разработанная для Camebax-micro методика количественного РСМА предполагает измерение интенсивностей, возбужденных электронным зондом с диаметром 4 мкм, при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе поглощенных электронов 15 нА.

Метрологические характеристики методики (табл. 1) оценены согласно работам [8-10]. Абсолютные среднеквадратические отклонения (σ_a) и доверительные интервалы для средних значений концентраций (ΔC) определены с 95% статистической достоверностью. Сравнение абсолютных среднеквадратических отклонений (σ_a) с допустимыми (σ_d) показывает, что определение концентраций по разработанной методике соответствует II категории количественных определений [8].

Абсолютные среднеквадратические отклонения воспроизводимости результатов анализа по

предлагаемой методике соизмеримы с допустимыми (табл. 1). Согласно этому число независимых результатов анализа для оценки правильности выбрано равным восьми [9]. Истинные значения концентраций в контрольных образцах, определенные химическим методом, попадают в

соответствующие диапазоны, равные доверительным интервалам для средних значений концентраций, найденных по предлагаемой методике. Это говорит о том, что разработанная методика не содержит значимых систематических погрешностей [10].

Таблица 1

Метрологические характеристики методики

Оксиды, элементы	Интервалы содержания, мас. %	Метрологические характеристики								C _{min} , %
		60-69,99	50-59,99	10-19,99	5-9,99	2-4,99	1-1,99	0,5-0,99	0,2-0,49	
CaO	σ_a			3,2		6,8		12,0	16,0	0,1
	σ_b			2,3		5,3		7,3	13,1	
	ΔC			0,28		0,14		0,05	0,04	
Na ₂ O	σ_a				5,4	8,0	10,0			0,2
	σ_b				2,4	6,4	7,7			
	ΔC				0,14	0,13	0,10			
SrO	σ_a			5,0		8,0	10,0			0,3
	σ_b			3,0		7,3	8,0			
	ΔC			0,26		0,14	0,09			
Pb	σ_a				2,8	4,7	6,8	9,0	11,5	0,3
	σ_b				1,8	4,0	5,1	8,9	4,8	
	ΔC				0,12	0,13	0,07	0,05	0,01	
FeO	σ_a						9,3		20,0	0,2
	σ_b						6,8		15,4	
	ΔC						0,06		0,40	
TiO ₂	σ_a					5,4	7,0			0,3
	σ_b					3,3	5,4			
	ΔC					0,10	0,05			
BaO	σ_a				9,0					0,4
	σ_b				3,7					
	ΔC				0,22					
Nb ₂ O ₅	σ_a	0,7	0,8							0,3
	σ_b	0,4	0,4							
	ΔC	0,19	0,18							
Ce ₂ O ₃	σ_a							8,5	11,5	0,4
	σ_b							7,8	10,2	
	ΔC							0,04	0,04	
F	σ_a					6,5	8,0	10,0		0,6
	σ_b					5,5	6,1	8,6		
	ΔC					0,13	0,06	0,06		

Рабочие пределы обнаружения определяемых элементов оценены по 3 σ -критерию Кайзера и приведены в табл. 1.

По разработанной методике выполнено более 400 анализов пироксидов: около 300 первичных и более 100 вторичных. Химический состав некоторых пироксидов приведен в табл. 2, где все первичные и вторичные пироксиды представле-

ны из монацитового уровня. Зонально измененные 4 и 5 пироксиды - из коры выветривания. Центральная часть зональных пироксидов (1) представляет собой первичный пироксид, переходная область (2) имеет некоторый промежуточный состав, а внешняя часть зерна (3) является вторичным пироксидом. На крупном карбонатном массиве Сибири изучен химизм пироксидов

ров [3]. Аналитическая информация получена с достаточной для решения этой задачи степенью точности и чувствительности. По содержанию стронция, бария, свинца, натрия, кальция и редких земель установлено четыре разновидности

вторичных пирохлоров, а по вариации содержания титана, натрия, кальция и редких земель выделено пять разновидностей первичных пирохлоров [3]. Сделан вывод о природе образования вторичных пирохлоров.

Таблица 2

Химический состав пирохлоров

Пиро-хлориды	Оксиды										F	Сумма
	PbO	SrO	Ce ₂ O ₃	BaO	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	CaO	FeO	Na ₂ O			
Первичные	1	Н.о.	1,35	0,42	Н.о.	66,22	2,63	17,79	0,34	7,87	3,31	99,93
	2	Н.о.	2,54	0,56	Н.о.	65,96	2,82	15,95	Н.о.	8,40	3,01	99,24
	3	Н.о.	1,85	0,48	Н.о.	64,32	4,13	16,81	0,32	8,35	3,03	99,29
Зональные	4-1	Н.о.	2,09	0,58	Н.о.	63,40	4,02	15,73	Н.о.	8,77	3,52	98,11
	4-2	1,92	10,00	0,47	8,39	65,36	2,18	3,67	Н.о.	3,28	1,32	96,59
	4-3	9,29	10,12	0,61	8,34	59,22	3,47	0,96	Н.о.	1,94	0,89	94,84
	5-1	0,31	1,58	0,50	Н.о.	63,80	4,33	17,20	Н.о.	8,33	2,97	99,02
	5-2	4,71	11,18	0,47	6,45	63,30	2,93	2,37	Н.о.	2,72	1,18	95,31
	5-3	9,76	11,16	0,61	6,87	60,04	3,71	0,37	Н.о.	1,74	0,88	95,14
Вторичные	6	6,72	9,69	0,51	7,28	64,17	2,83	3,73	Н.о.	2,98	1,23	99,14
	7	9,91	10,60	0,60	6,88	61,04	2,40	0,85	Н.о.	2,40	1,07	95,75
	8	3,81	12,61	0,45	5,07	64,44	1,21	2,20	1,12	2,86	1,10	94,87
	9	4,71	11,18	0,47	6,45	63,30	2,93	2,37	Н.о.	2,77	1,18	95,36
	10	0,74	12,00	0,46	6,37	65,26	2,60	4,18	0,25	3,44	1,55	96,85
	11	1,82	10,20	0,57	8,19	65,06	2,58	3,56	Н.о.	3,39	1,22	96,59

Примечание. Н.о. - не обнаружено

ЛИТЕРАТУРА

1. Маликов Ю.И. Подготовка препаратов для анализа на микрозонде. Методические рекомендации. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1983. 36 с.
2. Куликова И.М., Баринский Р.Л. Микрозондовый анализ легких элементов бора, кислорода, фтора в различных минералах // Локальные методы исследования вещества. Расш. тез. докл., Суздаль, 1993. С.21-22.
3. О химизме пирохлоров карбонатитового массива Сибири/А.Р.Энтин, Г.К.Еременко, О.А.Тян, Н.А.Орлов, И.О.Кириченко, А.В.Толстов, А.И. Кубышев // Минералогические аспекты металлогении Якутии. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 1990. С.142-152.
4. Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Программный комплекс "RMA-89" для количественного анализа на микрозонде "Камебакс-микро" // Микрозонд и прогресс в геологии: Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара. Суздаль, 1989. С.33-34.
5. Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Новая версия программы "Карат" для количественного рентгеноспектрального микроанализа // Журн. аналит. химии, 1994. Т.49, № 5. С.462 - 468.
6. Лаврентьев Ю.Г., Майорова О.Н. и Усова Л.В. Рентгеноспектральный микроанализ в области М-краев поглощения // Тез. докл. III Всерос. и \Т Сиб. конф. по рентгеноспектр. анал. Иркутск: Документ Сервис, 1998. С.30.
7. Определение циркония и гафния в геологических образцах методом рентгеноспектрального микроанализа/В.Г.Сенин, А.М.Асавин, Л.Н.Лазуткина, Н.В.Корсакова // Журн. аналит. химии, 1989. Т. 44, № 9. С.1671-1675.
8. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г.В.Остроумова. М.: Недра. 1979. 400 с.
9. Смагунова А.Н. Способы оценки правильности результатов анализа // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №10. С.1022-1029.
10. Смагунова А.Н., Козлов В.А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск: изд-во Иркутского ун-та, 1990. 232 с.