

# ПРЕЦИЗИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*(СПЕЦИАЛЬНЫЙ КУРС ДЛЯ  
МАГИСТРОВ И СТУДЕНТОВ СТАРШИХ  
КУРСОВ)*

*Объем – 20 час. лекций и 20 час.  
лабораторных занятий*

# Место спецкурса в системе естественных наук

- Все методы изучения вещественного состава по фундаментальной основе делятся на 3 группы:
  - физические (оптические, гранулометрические, морфометрические, радиационные, магнитные, электрические, механические, термические и т.д.),
  - физико-химические (спектральные, масс-спектрометрия, рентгено-флюоресцентный и др.) и
  - химические (силикатный анализ, растворимость в кислотах и т.д.).

# А где же прецизионные?

- По получаемым результатам среди методов исследования вещества различают:
    - качественные (например, качественные химические реакции при диагностике минерала),
    - приближенно-количественные, или полуколичественные (например, полуколичественный спектральный анализ),
    - количественные (например, количественный спектральный анализ),
    - прецизионные (от англ. термина «precision» - точность).
- К прецизионным относят такие методы определения состава и свойств веществ, которые отличаются особо высокой точностью и чувствительностью (наивысшей в настоящее время).***

# Какие методы можно отнести к прецизионным

- К числу прецизионных методов можно отнести:
  - Электронную микроскопию,
  - Микронзондовый анализ,
  - Синхронный термический метод,
  - Атомно-абсорбционный анализ,
  - Масс-спектрометрический анализ,
  - Нейтронно-активационный анализ

# Электронная микроскопия и микронзондовый анализ

## Введение

Электронно-зондовые методы изучения минерального вещества являются наиболее совершенными современными аналитическими способами исследования минеральных объектов или их деталей микронной размерности.

Они применяются для решения следующих задач:

- изучение поверхности минеральных зерен с целью установления особенностей их образования,
- диагностика минералов и исследование их химического состава,
- определение размеров и формы микрокристаллов,
- изучение кристаллической структуры минералов,
- изучение зонального строения минералов,
- изучение включений в минералах и др.

# Введение (продолжение)

- Электронно-зондовые методы объединяют следующие направления изучения минерального вещества:
  - просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ),
  - растровая электронная микроскопия (РЕМ),
  - рентгеноспектральный микроанализ (РМА),
  - Оже-спектроскопия (ОЭС),
  - вторичная ионная масс-спектроскопия (ВИМС),
  - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС).

Для каждого из существующих направлений разработаны современные установки и практические приемы обработки результатов измерений, намечены важнейшие области применения, составлены и постоянно совершенствуются программы для ПЭВМ. Сложился мировой рынок поставки оборудования.

# Введение (окончание)

## Основная литература

- 1) Грицаенко Г.С., Рудницкая Е.С., Горшков А.И. Электронная микроскопия минералов. М., 1961.
- 2) Кей Д. (ред.). Техника электронной микроскопии. М.: Мир, 1965.
- 3) Лебедев А.А. (ред.). Электронная микроскопия. М.: Гостехиздат, 1954.
- 4) Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Посухова Т.В., Сергеева Н.Е. Электронно-зондовые методы изучения минералов. М.: МГУ, 1987.
- 5) Биркс Л.С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. М.: Metallurgia, 1966.
- 6) Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М.: Мир, 1984.
- 7) Хокс П. Электронная оптика и электронная микроскопия, М.: Мир, 1974.
- 8) Reed S.I. Electron Microprobe Analysis/ London: Cambridge Univ. Press, 1975.

# История развития электронной микроскопии

- Электронный микроскоп был изобретен в начале XX века и использовался сначала только в металлургии для изучения поверхностей металлов.
- Впервые в минералогии электронный микроскоп был применен в 30-х годах для изучения глинистых пород (Eitel, 1939; Викулова, 1949). Были получены первые и еще несовершенные фотоизображения глинистых частиц, которые в обычных световых микроскопах были не видны. Они позволяли судить о размерах, очертаниях и относительной толщине частиц.
- По мере совершенствования электронных микроскопов и повышения их разрешающей способности разрабатывались новые методы изучения минерального вещества:
  - метод реплик,
  - метод декорирования.
  - метод ионного травления и др.



# История развития (продолжение)

- Основные тенденции в развитии электронно-зондовых приборов связаны со следующими изобретениями:
  - совершенствованием конструкций микроскопов с внедрением в них новых узлов,
  - созданием комбинированных установок, способных решать широкий круг задач,
  - применением эффективных микропроцессоров и мощных ЭВМ, созданием гибких программных продуктов.Эти разработки сопровождаются ростом стоимости приборов и их обслуживания. Так, современный микрозонд японской фирмы «Geol» стоит порядка 2-3 млн долларов. Тем не менее, они окупаются благодаря более рациональному использованию и практически круглосуточной работе.

# История развития (окончание)

- Основной прогресс в развитии просвечивающего ЭМ связан с повышением его разрешающей способности, которая достигла значений порядка  $1 \text{ \AA}$ . Это позволяет наблюдать в минералах отдельные молекулярные группировки и их кристаллические решетки. Лучшими моделями просвечивающих ЭМ в мире являются JEM-100 CX, JEM-100 S, JEM-200 C, JEM-1200 EX, JEM-2000 CX и др., выпускаемые японской фирмой "Geol".
- Прогресс в развитии растровых ЭМ связан с повышением разрешающей способности (до  $10 \text{ \AA}$ ), возможностью совмещать микрофотографирование минералов с определением химического состава отдельных его точек. С этой целью РЭМ оборудуется различными приставками. Наиболее совершенной является модель JSM 6490 той же фирмы.
- Наиболее совершенным прибором является рентгеновский микроанализатор (микросонд), задачей которого является изучение химического состава минералов на микроуровне (Superprobe-733, JXA-50A, Cameбакс и др.).

# Устройство просвечивающего электронного микроскопа

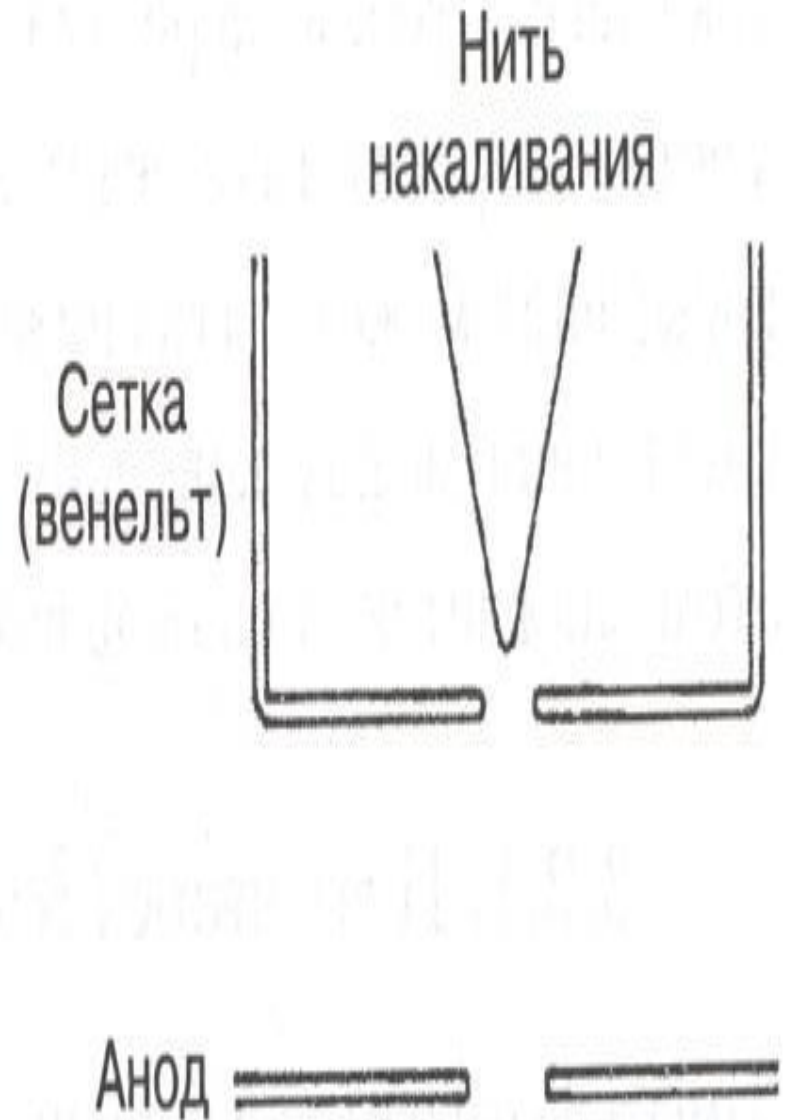
- Основными рабочими узлами ПЭМ являются:
  - колонна,
  - система электропитания с пультами управления,
  - вакуумная система.

**Колонна** состоит из электронной пушки, системы фокусирующих линз, столика (камеры) для образцов, флюоресцирующего экрана и фотокамеры.

*Электронная пушка* располагается в верхней части колонны микроскопа и включает катод, анод и фокусирующий электрод. Она предназначена для создания потока электронов и направления его на объект исследования.

Для получения потока электронов используется явление термоэлектронной эмиссии, т.е. испускание электронного пучка некоторым веществом (катодом) после его сильного разогрева. Обычно в качестве катода используется тонкая вольфрамовая (температура плавления  $W$   $3387^{\circ}C$ ) нить диаметром около 0,1 мм. Она раскаляется электрическим током до температуры  $2500-2900^{\circ}C$  и тогда испускает электроны.

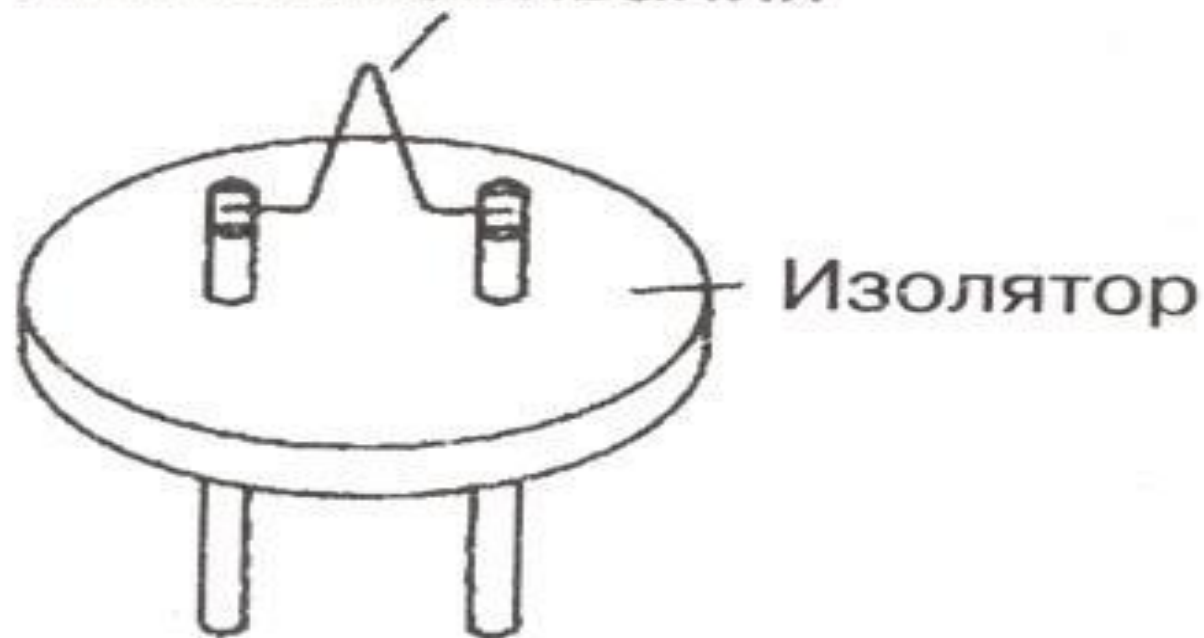
3.2. Электронная пушка (триодного типа):  
электроны, эмиттированные нитью накаливания,  
проходят по направлению к аноду; сетка (или  
венельт) управляет эмиссией с кончика нити



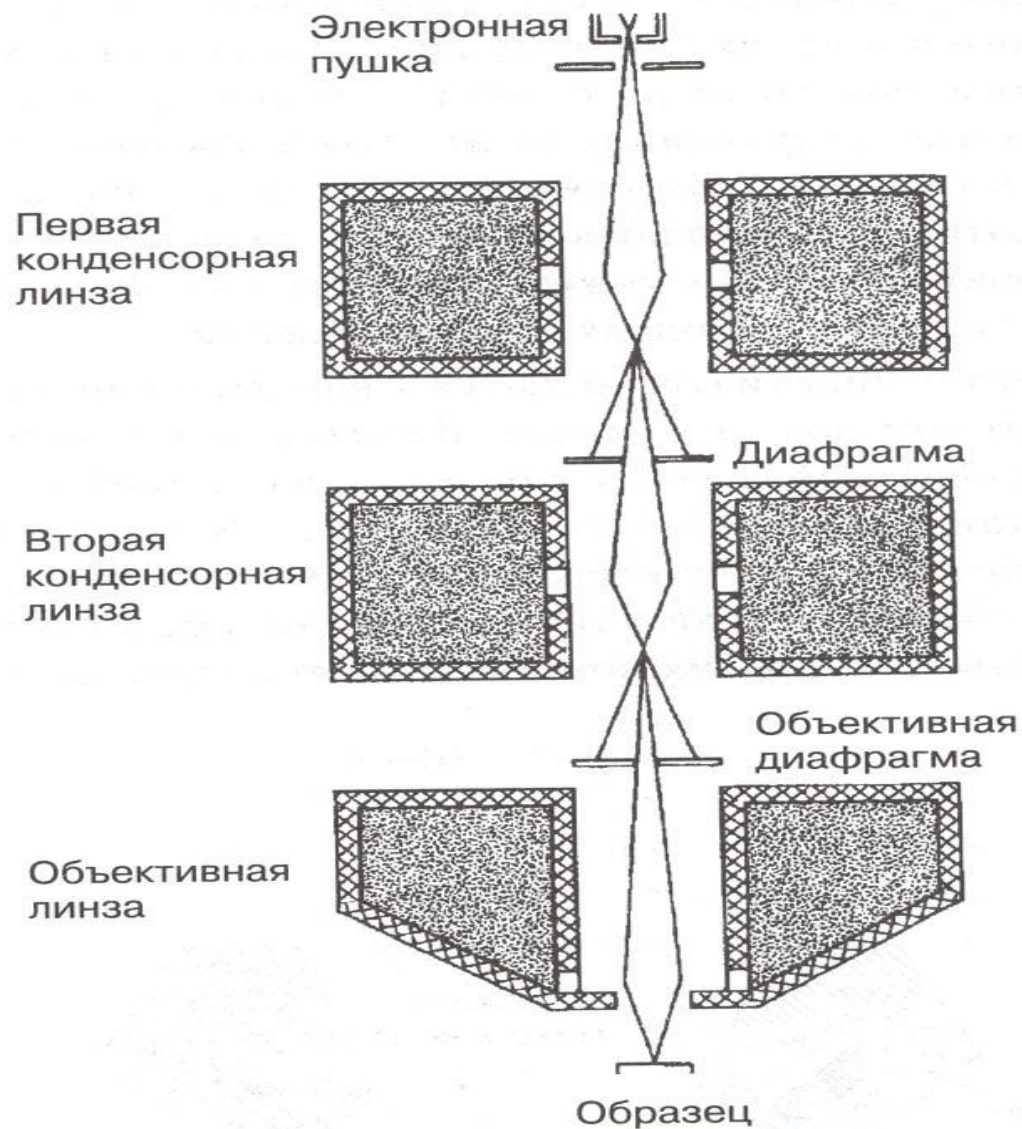
# Устройство ПЭМ (продолжение)

- Анод располагается ниже в колонне. Между катодом и анодом создается высокое ускоряющее напряжение (100 кВ), подаваемое катоду высоковольтным кабелем. Ускоренные электроны проходят через отверстие в аноде и в виде тонкого электронного пучка выходят из пушки.
- Фокусирующими линзами в ПЭМ являются магнитные поля, создаваемые электромагнитными катушками и управляющие потоком электронов. Они способны создавать увеличенные изображения объектов в проходящих электронах. Изменяя силу тока на катушках электромагнитов, можно менять напряженность магнитного поля, отсюда - фокусное расстояние электромагнитной линзы и тем самым увеличение. Всего имеется 4 таких линзы разного назначения.
- Столик для образцов располагается в средней части колонны. Смена образцов производится с использованием механизмов перемещения и шлюзования камеры.
- Люминесцирующий экран предназначен для визуального наблюдения изображения объекта на экране микроскопа. На нем энергия электронного луча преобразуется в световую.
- В основании колонны помещается фотокамера, содержащая 24 фотопластины размером 9x12 см.

Нить накаливания

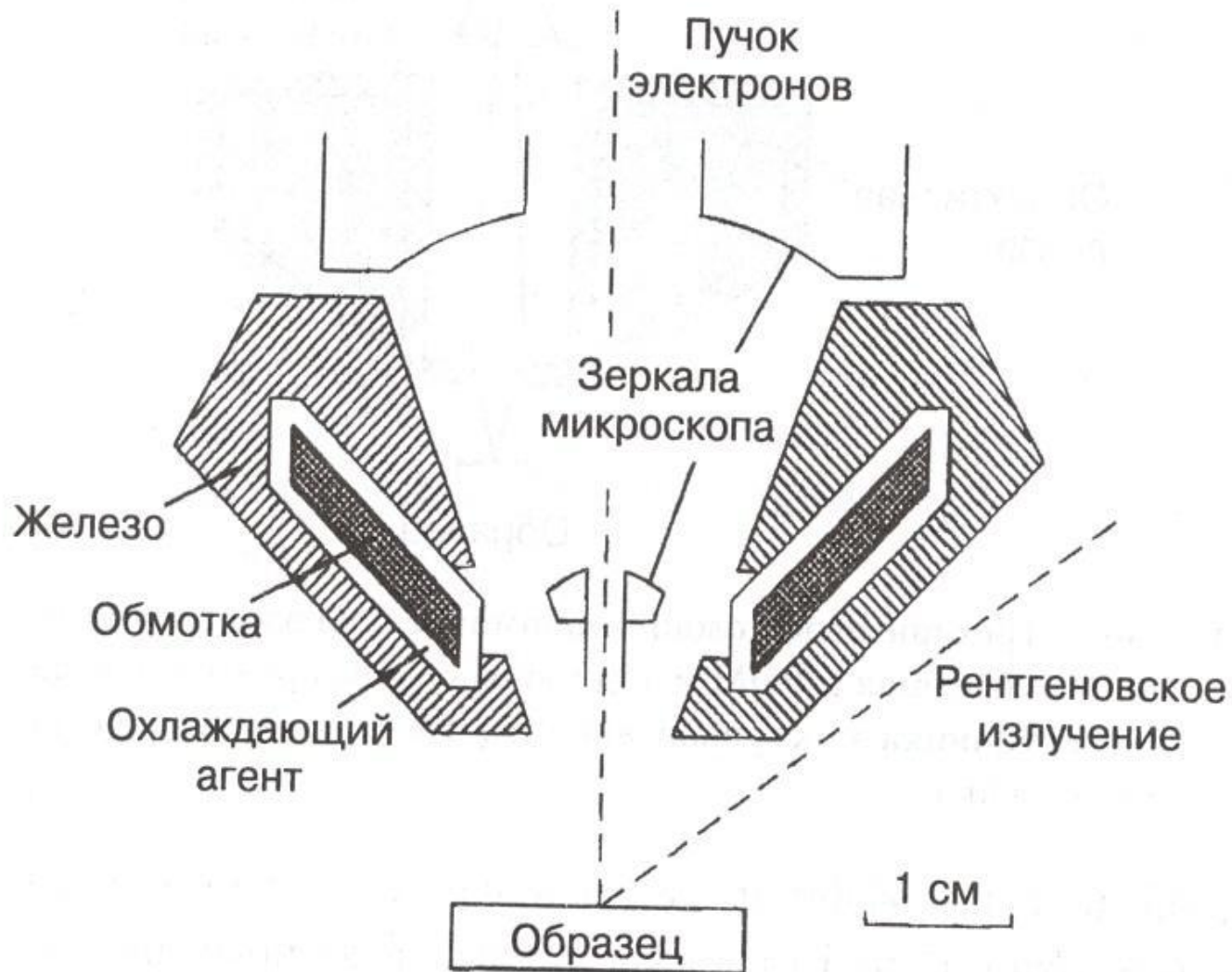


**Рис. 3.1.** Вольфрамовая нить накаливания (в виде шпильки для волос), используемая в РЭМ и т. п.



**Рис. 3.4.** Схема трехлинзовой колонны формирования электронного пучка, обычно используемая в РЭМ и т. д.: линзы формируют уменьшенную проекцию источника электронов; апертурные диафрагмы отсекают ненужную часть пучка



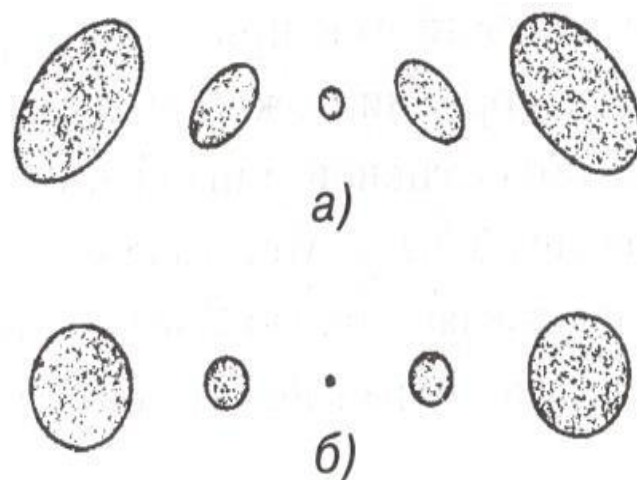


**Рис. 3.5.** Концевая (объективная) линза электронного микронзонда (с разрешения JEOL Ltd). Охлаждаемая жидкостью мини-линза позволяет устанавливать компоненты оптического микроскопа и дает возможность выхода к спектрометрам рентгеновскому излучению





**Рис. 3.6.** Сферическая аберрация: линзы фокусируют внешние лучи пучка сильнее, чем те, которые ближе к оси, в результате чего в фокусе диаметр пучка размывается



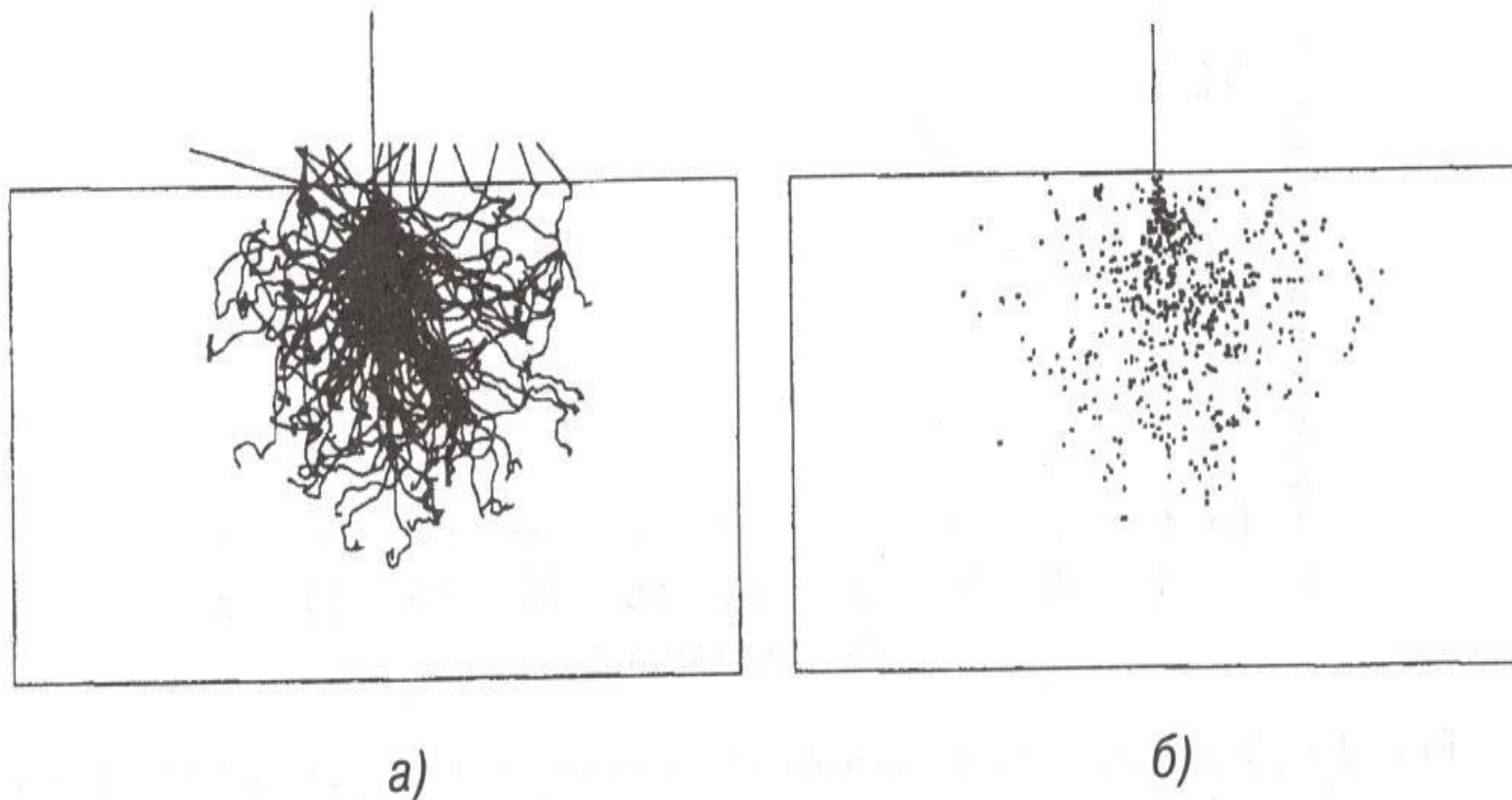
**Рис. 3.7.** Изменение формы электронного пучка при прохождении его через фокус: *а)* — с астигматизмом, *б)* — без астигматизма (такое поведение пучка можно наблюдать на образцах с катодолюминесценцией)

# Устройство ПЭМ (окончание)

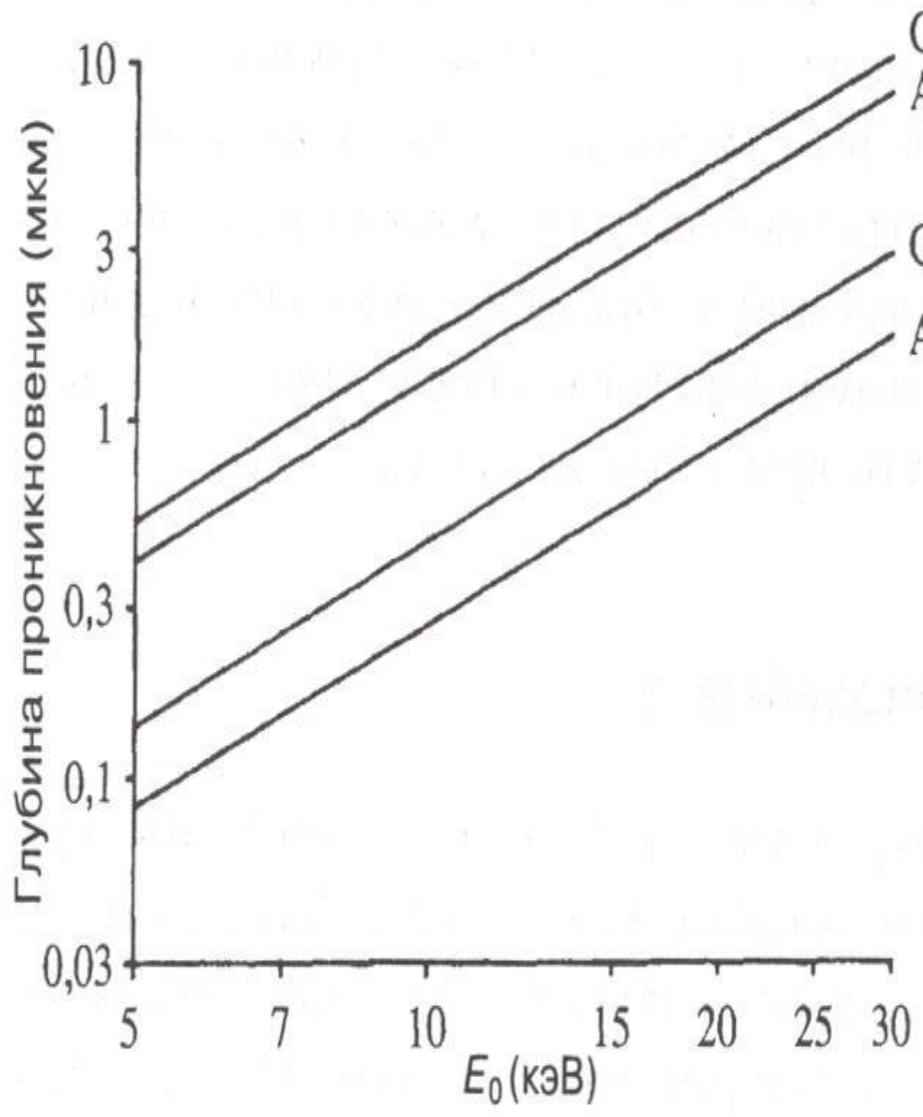
- **Система электропитания** включает шкаф питающего устройства, высоковольтный выпрямитель, высокочастотный трансформатор, блок питания электромагнитных клапанов и пульта управления. Многие операции производятся через ПЭВМ.
- **Вакуумная система** позволяет получать и поддерживать рабочий вакуум в колонне микроскопа (от  $10^{-5}$  до  $10^{-6}$  мм рт. ст.) , а также производить шлюзование фотокамеры и камеры образцов. Для охлаждения узлов вакуумной системы служит линия водоснабжения с проточной водой и жидкий азот.
- **Приставки** к ПЭМ применяются для специальных исследований:
  - приставка для нагрева образцов (до температуры  $1000^{\circ}\text{C}$ ),
  - приспособление для деформации образцов (относительное удлинение до 15%),
  - дифракционная приставка для получения электронограмм с целью изучения внутренней структуры объекта.

# Физические основы взаимодействия электронов с веществом

- Все электронно-зондовые методы исследования основаны на анализе сигналов, которые возникают при попадании электронного пучка (или т.н. электронного зонда) в минерал.
- При этом наблюдаются явления *упругого и неупругого рассеяния электронов* падающего пучка (энергия падающего пучка для ПЭМ составляет от 100 до 1000 кэВ, а для РЭМ – до 50 кэВ).
- При *упругом рассеянии электронов* изменяются траектории движения электронов зонда в образце без существенной потери их энергии. При этом образуется поток *отраженных электронов*.
- При неупругом рассеянии происходит передача энергии от электронов падающего пучка ядрам и электронам исследуемого объекта. Это приводит к образованию потоков (эмиссии) *вторичных электронов, рентгеновского излучения, электромагнитного излучения в видимой и соседних областях спектра, Оже-электронов* и других сигналов.

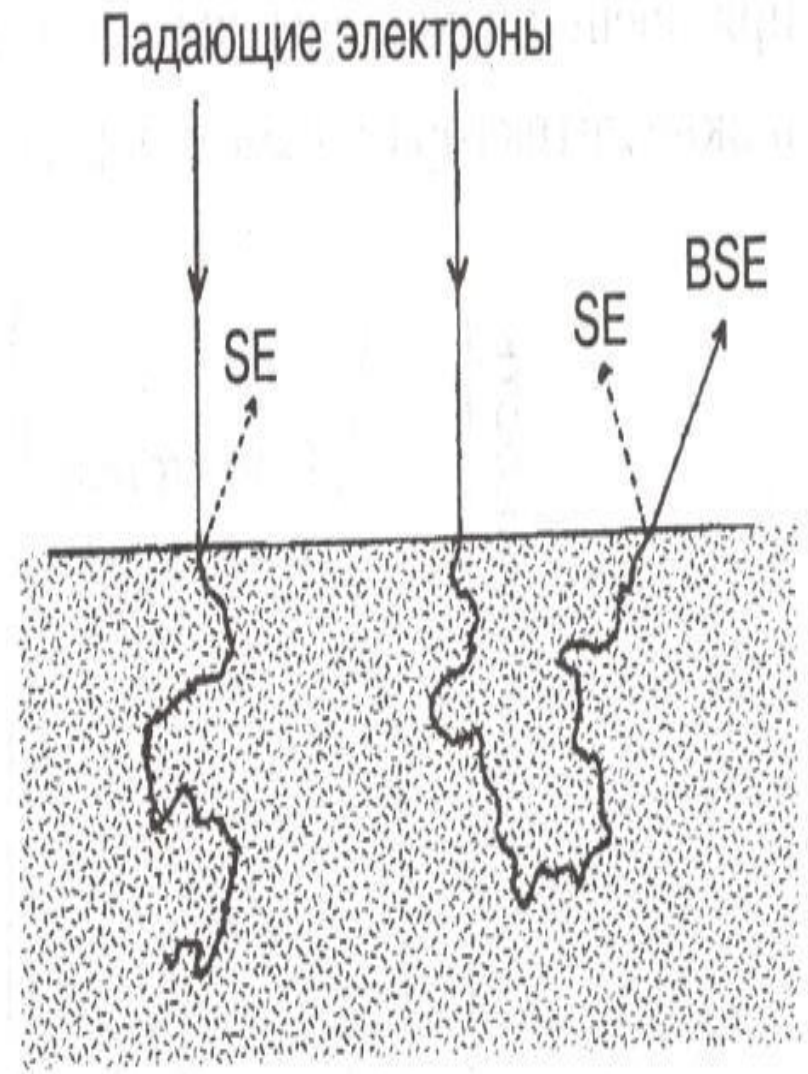


**Рис. 2.3.** Компьютерное моделирование по методу Монте-Карло: *а)* — траектории электронов; *б)* — эмиссия рентгеновского излучения (каждая точка представляет излученный фотон); энергия падающего электрона 20 кэВ, мишень — кремний (длина боковой стороны — 3 мкм). С разрешения П. Данкамба



Z Рис. 2.1. Глубина проникновения электрона (определенная как прямая линия от начальной до конечной точки траектории электрона в мишени), как функция энергии падающего электрона с энергией ( $E_0$ ) для мишеней элементов с различными атомными номерами, рассчитанная по формуле Kanaya and Okamoto (1972)

**Рис. 2.5.** Образование вторичных электронов (SE): *а*) — падающими электронами при входе в мишень; *б*) — обратно рассеянным электроном (BSE) при выходе из мишени





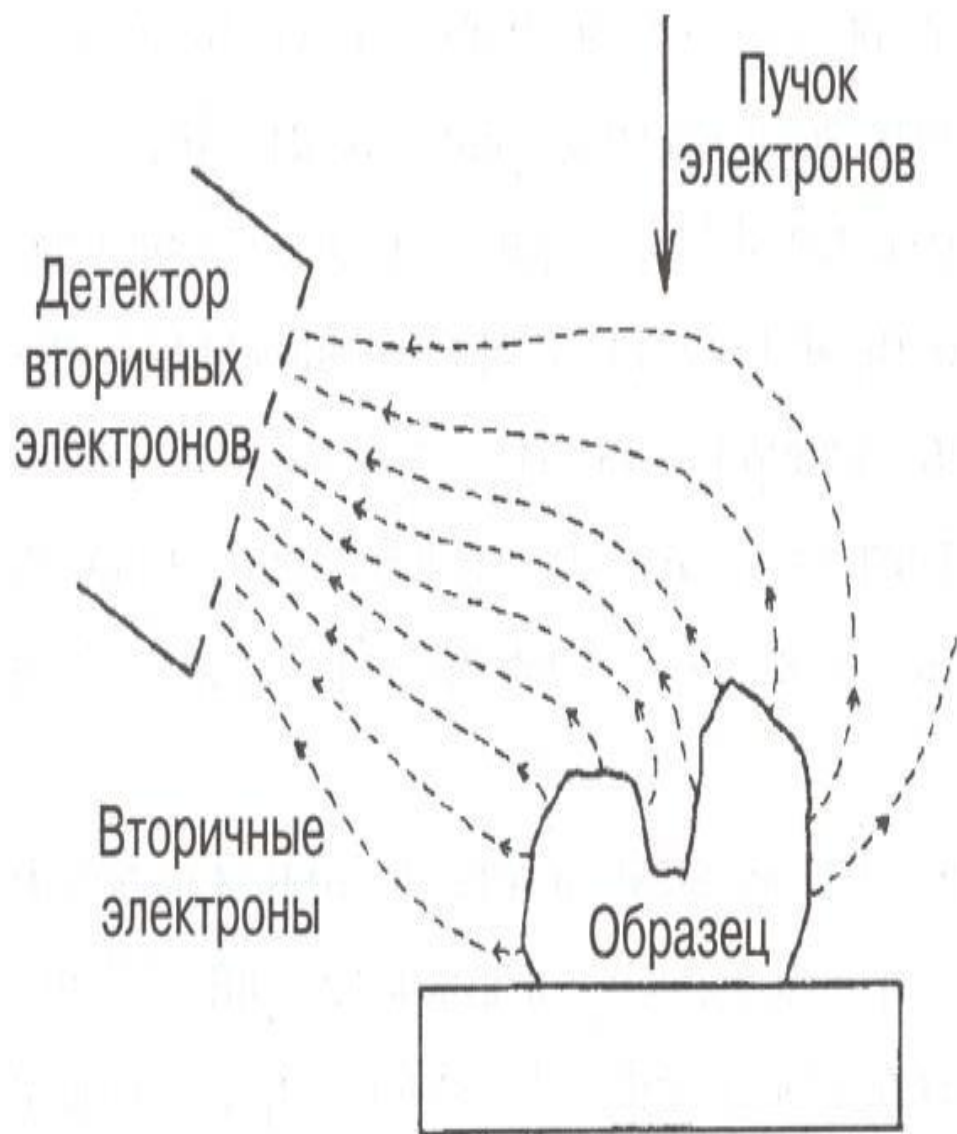


Рис. 4.4. Сбор вторичных электронов от объемного образца с помощью детектора, имеющего сетку с положительным смещением

# Упругое рассеяние электронов

- Падающие на образец электроны сталкиваются с наружными электронными оболочками атомов, слагающих вещество, и отклоняются от их первоначальной траектории на угол от нескольких до  $180^\circ$ . Обычно это угол составляет  $5^\circ$ .
- Часть падающих электронов отклоняется столь значительно, что они могут вылететь из образца. Такие электроны называются *отраженными*. Доля отраженных электронов возрастает при увеличении атомного номера элементов, слагающих образец. Так, для элементов с атомным номером до 10 доля отраженных электронов составляет менее 10%, а для элементов с атомным номером 90 – уже около 50%.
- Энергия отраженных электронов варьирует в широких пределах – до 50 эВ. Наиболее важными при формировании изображения объекта в ПЭМ являются электроны с малыми энергетическими потерями - т.н. *обратно-рассеянные*.
- Под влиянием отраженных электронов на электронных микрофотографиях наблюдаются различные *контрасты*: *топографический, вещественный и кристаллографический*.



# Контрасты за счет отраженных электронов

- **Топографический контраст** возникает в результате неровностей поверхности изучаемого объекта. Распределение контраста на изображении объекта в отраженных электронах соответствует эффекту оптического освещения сверху. Отсюда возникает трехмерное представление о морфологии объекта.
- **Вещественный контраст** возникает при наблюдении объектов, содержащих разные элементы. В тех частях объекта, где присутствуют элементы с большим атомным номером, доля отраженных электронов возрастает. При этом фазы с максимальным средним атомным номером выглядят белыми, с минимальным – черными. Фазам с промежуточными их величинами соответствуют различные оттенки серого цвета.
- **Кристаллографический контраст** возникает за счет явления каналирования электронов в результате интерференции отраженных и вторичных электронов в кристаллах. Причиной является преимущественное отражение электронов от плоских сеток кристаллической решетки с наибольшей ретикулярной плотностью. Картины каналирования электронов выглядят как серия тонких линий и ярких полос на темном фоне. Они дают информацию об ориентировке кристалла.

Минерал	Средний Z	Минерал	Средний Z	Минерал	Средний Z
Альбит	10,7	Золото	79,0	Рутил	16,4
Альмандин	15,6	Ильменит	19,0	Серпентин	10,3
Анальцим	10,5	Кальцит	12,4	Сидерит	16,5
Ангидрит	13,4	Каолинит	10,4	Силлиманит	10,7
Англезит	59,4	Касситерит	41,1	Содалит	11,1
Андалузит	10,7	Кварц	10,8	Спессартин	15,2
Андрадит	15,8	Кианит	10,7	Сподумен	10,0
Анортит	11,9	Клинохлор	10,2	Стибнит	41,1
Апатит	14,1	Кобальтин	27,6	Стронцианит	25,6
Апофилит	24,2	Колумбит	24,6	Сфалерит	25,4
Арагонит	12,4	Корунд	10,7	Танталит	65,4
Аргентит	43,0	Ксенотим	24,2	Тетраэдрит	32,5
Арсенопирит	27,3	Куприт	26,7	Тефроит	17,2
Арфедсонит	14,2	Лейцит	12,1	Титанит	14,7
Бадделеит	31,7	Лепидолит	11,1	Топаз	10,6
Барит	37,3	Магнезит	9,4	Уваровит	15,3
Бенитоит	26,8	Магнетит	21,0	Ульвошпинель	20,0
Брукит	16,4	Малахит	18,6	Уранинит	82,0
Бура	7,7	Медь	29,0	Фаялит	18,7
Бурнит	25,3	Монацит	38,7	Ферросилит	16,9
Виллемит	24,6	Монтицеллит	13,8	Флюорит	14,7
Висмутин	70,5	Муллит	11,1	Форстерит	10,6
Витерит	41,3	Мусковит	11,1	Халькозин	26,4
Волластонит	13,6	Ортоклаз	11,9	Халькопирит	23,5
Галенит	73,2	Пентландит	22,9	Хромит	19,9
Гематит	20,6	Периклаз	10,4	Целестин	23,7
Герцинит	15,3	Перовскит	16,5	Цельзиан	27,2
Гипс	12,4	Пирит	20,7	Церуссит	65,3
Глаукофан	10,6	Пироп	10,7	Циркон	24,8
Графит	6,0	Пирротин	22,2	Цоизит	10,0
Гроссуляр	12,9	Платина	78,0	Шпинель	10,6
Гумит	10,4	Рибекит	15,0	Энстатит	10,7
Жадеит	10,7	Родохрозит	15,9		

# Неупругое рассеяние электронов

- При неупругом рассеянии энергия электронов падающего пучка передается электронам и ядрам вещества-мишени. При этом происходят следующие явления.

**Образование вторичных электронов.** Электроны наружных электронных оболочек атомов вещества могут приобрести энергию, достаточную для отрыва от атома (2-6 эВ). Величина их начальной энергии может достигать 50 эВ.

**Образование Оже-электронов.** Электроны зонда могут выбить часть электронов с внутренних электронных оболочек атомов. При этом атом временно переходит в ионизированное состояние. Оно прекращается в результате перескока электронов с наружных электронных оболочек на внутренние. Это вызывает выделение высвободившейся энергии в виде **характеристического рентгеновского излучения** или испускания другого электрона – т.н. Оже-электрона.

**Образование тормозного (непрерывного, или белого) рентгеновского излучения.** При торможении электронов пучка вблизи ядра атома их энергия преобразуется в рентгеновское излучение с непрерывным спектром энергий.

**Нагрев образца.** Электроны падающего на образец пучка передают значительную долю своей энергии некоторому объему твердого тела, в котором они распространяются. Передача этой энергии сопровождается усилением колебаний кристаллической решетки и, следовательно, нагреванием части минерала.

# Область взаимодействия электронного пучка с образцом

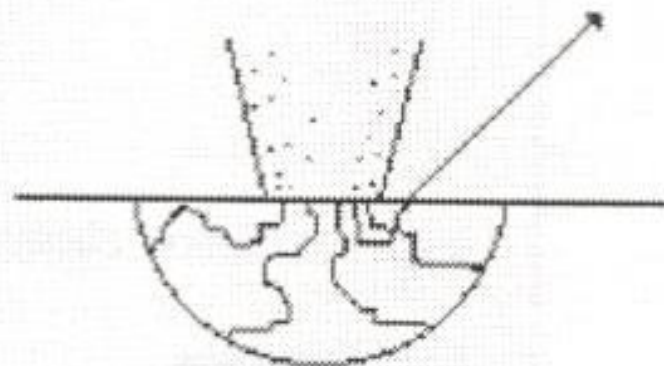
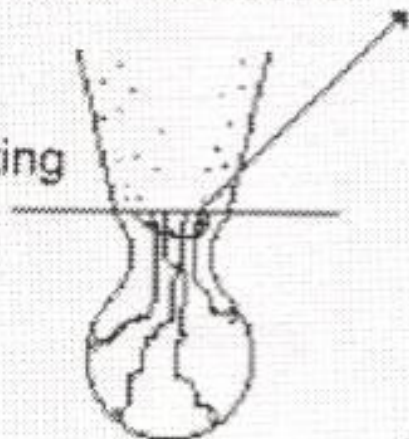
- Экспериментально установлено, что область взаимодействия падающего на образец электронного пучка по форме напоминает грушу. Размер этой области по глубине составляет несколько микрон (до 5 мкм).
- На размеры области взаимодействия существенно влияет атомный номер вещества мишени. При некоторой постоянной энергии падающего пучка с возрастанием атомного номера размеры области уменьшаются, форма ее из грушевидной преобразуется в сферическую, а вклад процессов неупругого рассеяния электронов уменьшается.
- Размер области взаимодействия также зависит от энергии падающего пучка электронов.
- Форма области взаимодействия зависит и от угла наклона образца по отношению к падающему пучку электронов.



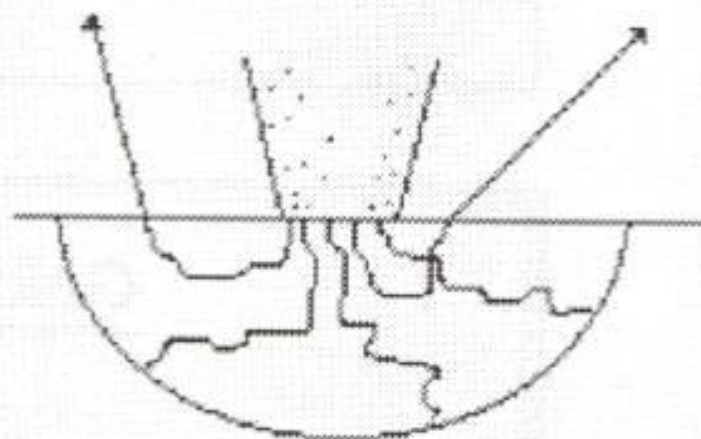
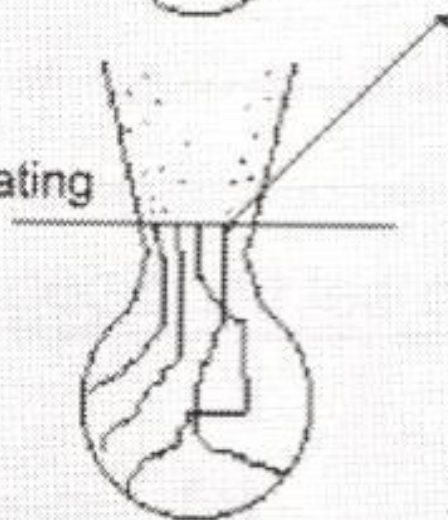
# Diffusion of incident electrons (after Duncumb and Shields)

Incident electron

Low accelerating voltage



High accelerating voltage



Low atomic number

High atomic number

# Рентгеновское излучение

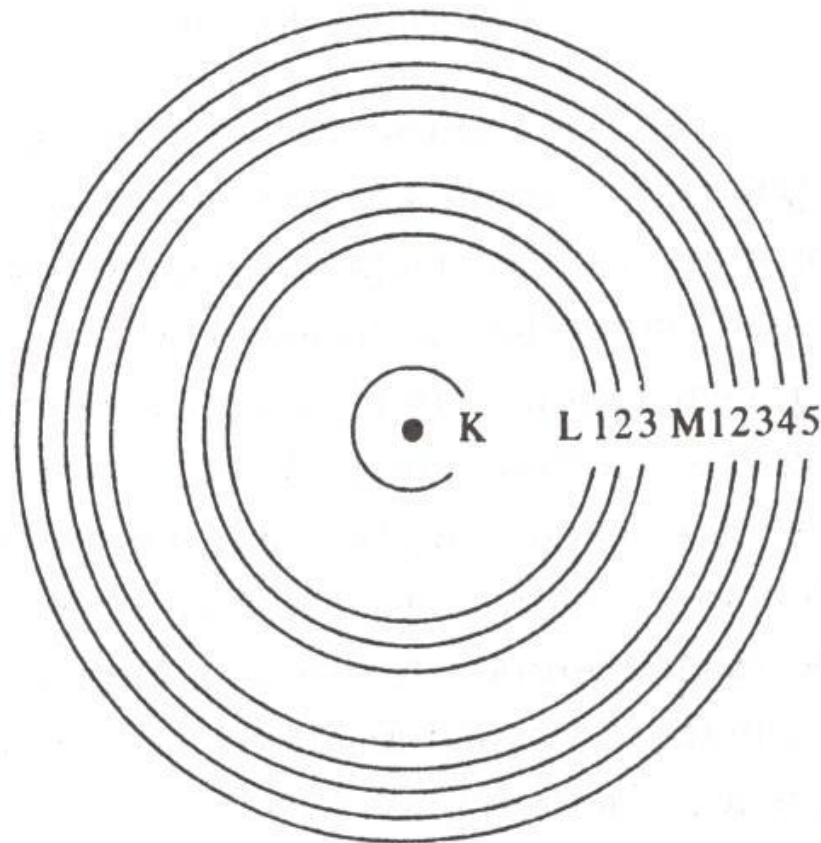
- **Непрерывное рентгеновское излучение** (тормозное) имеет широкий спектр энергий – от 0 до энергии падающих электронов, а также с непрерывным изменением длин волн. Это излучение является помехой при электронно-зондовом анализе. Оно образует фон, на который накладываются линии характеристического рентгеновского спектра, используемые при анализе. Интенсивность этого фона определяет предел чувствительности микрозонда для определяемого элемента.
- **Характеристическое рентгеновское излучение** является результатом взаимодействия электронов пучка с электронами внутренних электронных оболочек атомов (K-, L- или M-оболочек). При выбивании электрона с одной из указанных оболочек атом переходит в возбужденное состояние. Затем электронная вакансия заполняется одним из наружных электронов, а выделившаяся при этом энергия преобразуется в характеристическое рентгеновское излучение. Длина волны этого излучения уменьшается с возрастанием атомного номера элемента. Чувствительность анализа улучшается с увеличением энергии падающего электронного пучка, но при этом снижается его локальность.



Рис. 2.6. Рентгеновский спектр, построенный в зависимости от энергии фотона, показывающий характеристические линии на фоне непрерывного рентгеновского спектра (или «континуума»), возбужденного падающими электронами с учетом неупругих взаимодействий с ядрами атомов. Наблюдаемое падение интенсивности непрерывного рентгеновского излучения при низких энергиях связано с поглощением в окне детектора и т. п.

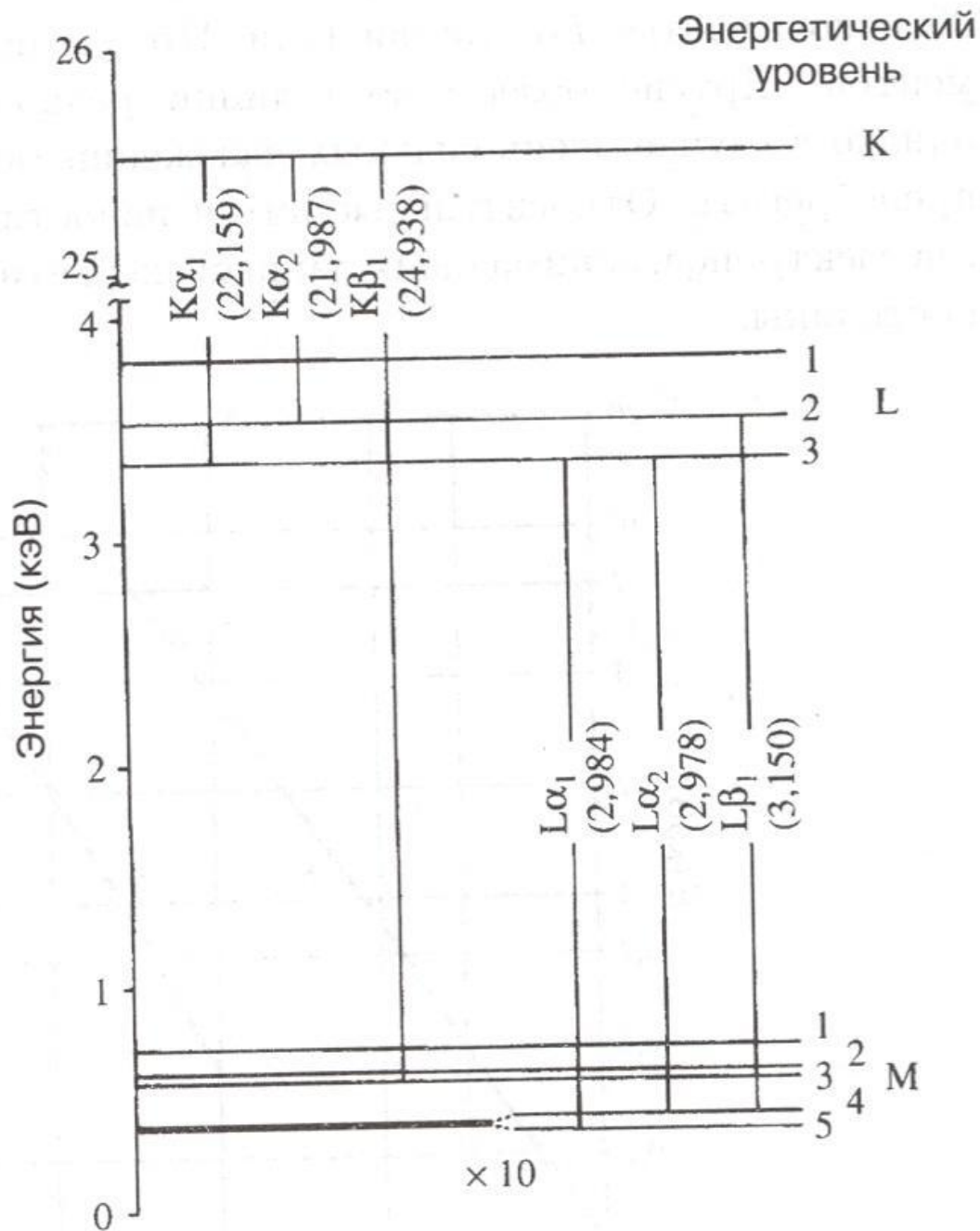
# Область возбуждения характеристического излучения

**Рис. 2.7.** Схематическая диаграмма внутренних атомных электронных оболочек; характеристическое рентгеновское излучение образуется при переходах между этими оболочками





**Рис. 2.9.** Диаграмма энергетических уровней для серебра ( $Z = 47$ ). Энергии характеристических рентгеновских линий (даны в кэВ) равны разнице энергий между уровнями, участвующими в переходах



# Регистрация полезных сигналов

- **Вторичные электроны** выходят из очень тонкого поверхностного слоя образца толщиной 0,01 мкм, которая зависит от атомного номера вещества. Увеличение количества вторичных электронов наблюдается на участках поверхности образца, имеющий большой угол наклона. Поэтому получаемое изображение во вторичных электронах позволяет получить сведения о морфологии объекта.
- **Проходящие (трансмиссионные) электроны** представляют собой три группы частиц: 1) первичные нерассеянные электроны пучка, 2) рассеянные электроны с малыми потерями энергии и 3) неупруго рассеянные со значительными потерями энергии. При прохождении через кристалл электроны рассеиваются по определенным направлениям в зависимости от характера упорядоченного расположения атомов в кристаллической решетке. При этом возникают дифракционные картины, состоящие из точечных рефлексов и отражающие строение решетки. Явление дифракции электронов лежит в основе метода *электронографии*. С помощью специальных приборов – *электронографов* получают электронограммы объекта. Однако это возможно и непосредственно на ПЭМ посредством изменения фокусного расстояния одной из линз.

# Объект изучения в ПЭМ

- Важным требованием, предъявляемым к объекту исследования в ПЭМ, является его прозрачность для электронов. Это означает, что определенная часть электронов, исходящих из электронной пушки, должна полностью пронизывать образец. Именно эти электроны при помощи электромагнитных линз формируют на флюоресцирующем экране увеличенное изображение объекта.
- Существуют прямые и косвенные методы изучения объектов в ПЭМ. **Прямые методы** основаны на изучении препаратов, изготовленных непосредственно из вещества объекта. С этой целью предусмотрено изготовление ультратонких препаратов толщиной до 10 нм. **Косвенные методы** основаны на изучении реплик (пленок), отделяемых с поверхности образцов.

# Формирование изображения в ПЭМ

- Изображение в ПЭМ создается за счет различного пространственного рассеяния электронов в объекте. Благодаря упругому и неупругому рассеянию тонкий параллельный пучок электронов, падающий из пушки на объект, начнет расходиться. Толщина образцов при исследовании на ПЭМ обычно не превышает 20-30 нм. Рассеянные электроны образуют пространственный конус. Неотклоненные или слабоотклоненные электроны проходят через линзу и формируют на флюоресцирующем экране электроннооптическое изображение предмета. Вследствие неоднородности объекта разные его участки будут неодинаково рассеивать электроны и выглядят на экране по-разному. Наиболее плотные и толстые участки будут на изображении более темными.
- Электронограммы, получаемые при изменении фокусного расстояния одной из линз, делятся на три типа:
  - точечные с рефлексами в виде отдельных пятен (для монокристаллов),
  - кольцевые – для поликристаллического препарата и
  - текстурные с рефлексами в виде симметричных дуг – для агрегатов пластинчатых или волокнистых кристалликов.

# Разрешающая способность и увеличение

- **Разрешающая способность** (предельное разрешение) – это основной параметр ПЭМ. Она представляет собой минимальное расстояние между двумя точками объекта, которые можно наблюдать раздельно на изображении.
- По величине разрешающей способности современные ПЭМ с ускоряющим напряжением до 100 кВ подразделяются на 3 класса:
  - 1 класс – микроскопы с предельным разрешением менее 10 Å, предназначенные для наиболее тонких исследований,
  - 2 класс – приборы с разрешением 10-25 Å,
  - 3 класс – микроскопы, имеющие разрешение более 25 Å и предназначенные для отдельных исследований, не требующих высокого разрешения.

Например, российский ПЭМ ЭВМ-100Л имеет разрешение 3 Å и соответственно относится к 1-му классу. Лучшие мировые образцы ПЭМ достигли разрешения 0,88 Å.

**Увеличение** в современных ПЭМ достигает 800 тысяч раз, а диапазон изменяется в пределах от 400 раз до максимального.

# Методы препарирования образцов

- Для приготовления образцов (препаратов) толщиной до 10-20 нм применяют специальные приборы. Существуют ограничения для применения ПЭМ в минералогической практике: нельзя изучать вещества, которые изменяются в условиях вакуума (содержащие интенсивно испаряющиеся летучие компоненты), водные соединения, изменяющиеся при нагреве.
- Все методы препарирования образцов делятся на прямые, при которых исследуется сам объект, и косвенные, при которых изучаются отпечатки с его поверхности - реплики.
- **Прямые** методы включают способы суспензий, тонких металлических пленок, ультратонких срезов и ионного травления.
- *Метод суспензий* был исторически первым методом. Он широко применяется для наблюдения изолированных частиц глинистых минералов. Метод состоит из приготовления пленки-подложки, диспергации образцов глины и нанесения частиц на пленку-подложку. Наиболее часто применяют угольные пленки, получаемые термическим распылением углерода в условиях вакуума в вакуумной испарительной установке (вакуумный пост).

# Методы препарирования (продолжение)

- Диспергация образцов глины достигается простым взбалтыванием в жидкости, механическим измельчением в ступке или с помощью ультразвука в ультразвуковых диспергаторах.
- Нанесение частиц на пленку-подложку производится методами сухого или влажного препарирования. В первом случае частицы оседают на подложку из аэрозолей, во втором – капля готовой суспензии наносится на подложку и высыхает.
- *Метод тонких металлических пленок* предусматривает их получение химическим, электролитическим или механическим путем. Наиболее распространен способ получения тонкой фольги методами электролитической или химической полировки.
- *Метод ультратонких срезов* использует специальный прибор – ультрамикротом, снабженный стеклянными или алмазными ножами с углами резания образцов от 45 до 60°. Поперечная подача стержня, определяющая толщину срезов, осуществляется за счет его термического удлинения при пропускании электрического тока.

# Методы препарирования (продолжение)

- *Способ ионного травления* основан на ионной бомбардировке полированных шлифов с помощью пучка ионов аргона или других элементов. При этом шлиф (толщина 300 мкм) утоняется со скоростью 1-3 мкм/ч и отчетливо выделяются границы зерен, дефекты структуры и т.д.

## *Косвенные методы*

*Метод реплик* заключается в приготовлении отпечатков в виде тонких пленок, точно передающих рельеф поверхности. При этом на поверхность образца наносится тонкий слой вещества, который затем отделяется от него тем или иным способом и изучается на просвет на ПЭМ. Реплики получают из пластиковых материалов (лаковые), из веществ, испаряемых в вакууме (напыленные), и в результате окисления поверхности образца (оксидные). Наиболее обычны угольные реплики.

Разновидностями метода реплик являются методы реплик с *извлечением* (включающий частицы самого образца), *прицельных реплик* (с заданного участка поверхности), *оттенения тяжелыми металлами* (с напылением в вакууме на образец тонкого слоя металла для усиления контраста деталей),

*декорирования* (термическим распылением в вакууме металла в небольшом количестве; в результате он оседает только в электрически активных центрах поверхности – точечных дефектах, дислокациях, включениях).



# Области применения ПЭМ

- **1. Изучение микроморфологии минералов.** Прежде всего на ПЭМ возможно изучение формы, размера и ориентировки мельчайших минеральных частиц, недоступных обычному микроскопу. К ним относятся частички глинистых минералов размером менее 1 мкм, включения в минералах, частицы кор выветривания, почв, кремнистых пород (опал, халцедон), осадочных железных, марганцевых, урановых и алюминиевых руд. В строении минеральных агрегатов надежно выявляются разные генерации минеральных частиц.
- Мельчайшие частички, доступные для изучения в ПЭМ, имеют размеры до 0,1 нм, т.е. 1Å. Тем самым открылся путь к изучению основ наноминералогии.
- Важным направлением исследований является выявление особенностей (микроскульптуры) граней и поверхности зерен: **ступени роста, вакансии, дислокации, электрически активные центры, микропористость, микротрещиноватость, микрошероховатость и т.д.**

# Области применения ПЭМ (продолжение)

- **2. Изучение неоднородности строения минералов.** С помощью ПЭМ выявляются мельчайшие включения в минералах, иногда имеющие промышленное значение (например, уранинит в гематите, золото в пирите, тантано-ниобаты в ильмените и др.), зональное строение минералов, раньше считавшихся однородными, структуры распада твердых растворов, доменное строение ряда минералов (например, пироксенов) и др. Это способствует выбору оптимальных схем обогатимости руд и извлечения полезного компонента.
- Выявляются пути миграции микроэлементов, зоны их концентрации в определенных участках кристалла.
- **3. Изучение кристаллохимии минералов.** С помощью ПЭМ выясняется форма нахождения в руде элемента, который находится в тонкодисперсном состоянии. Выявляются тонкодисперсные фазы (часто рентгеноаморфные) в бокситах и фосфоритах, метамиктные фазы и др. Устанавливается присутствие сорбированных частиц. Можно различить политипные модификации слоистых минералов и определить тип смешаннослойных образований.

# Области применения ПЭМ (окончание)

- **4. Изучение реальной кристаллической структуры минералов.** Ранее существовавшие методы исследования кристаллической решетки минералов (рентгеноструктурные) являлись косвенными. ПЭМ позволяет наблюдать реальную структуру и особенно ее дефекты. Особенно важно установить дефекты под воздействием радиации или деформации, изучить плотность и число дислокаций, валентное состояние элементов, характер доменной структуры минерала, распределение атомов по структурным позициям
- **5. Изучение термодинамики минералов.** ЭМ позволяет определять температуры кристаллизации, структурных превращений в минералах. Важную информацию можно получить при наблюдении газово-жидких микровключений в ходе повышения температуры.

# Растровый электронный микроскоп

- Первые растровые электронные микроскопы были сконструированы в 1938 г. в Германии (М. фон Арденне) и затем в 1942 г. в США (В.К.Зво-рыкин). К середине 60-х годов прошлого века РЭМ достигли высокого технического совершенства, появились на коммерческом рынке серийные приборы. С этого времени началось их широкое использование в научных исследованиях. В СССР методы РЭМ для изучения минералов и руд впервые нашли отражение в работах Г.С.Грицаенко и др. (1963, 1973), Р.А.Бочко и др. (1970, 1973), Г.В.Спивака и др. (1972, 1973, 1974), В.А.Соколова, В.И.Осипова и др. (1979, 1980).
- Принцип действия любого РЭМ основан на анализе вторичных электронов, возникающих при взаимодействии электронного зонда с веществом. При формировании изображения поверхности изучаемого объекта во вторичных электронах положен способ телевизионной развертки посредством сканирования первичного пучка электронов по поверхности образца. Изображение исследуемого объекта получается на экране электронно-лучевой трубки и фиксируется при съемке на цифровую фотокамеру.

# Устройство РЭМ

- Основными узлами РЭМ являются:
  - электронно-оптическая колонна,
  - система регистрации изображения,
  - система управления микроскопом,
  - вакуумная система.

**Электронно-оптическая система** построена так же, как и в ПЭМ. Электронный пучок здесь фокусируется в тонкий зонд диаметром около 1 мкм с помощью системы двух электромагнитных линз: конденсорной и объективной. Столик для образцов снабжен специальным устройством, позволяющим наклонять образец на угол  $90^\circ$ . И перемещать его горизонтально в двух направлениях по осям X и Y на 10 мм, а также вращать в горизонтальной плоскости на  $360^\circ$ . Для замены образца имеется система шлюзования. На столике может размещаться один крупный образец (30x10 мм) или сотни мелких.

# Устройство РЭМ (продолжение)

- **Система регистрации и управления** РЭМ включает систему сканирования, детектор вторичных электронов, усилитель и видеоконтрольное устройство.
- **Система сканирования** отклоняет электронный пучок с помощью электромагнитных отклоняющих катушек периодически в одну и в другую стороны. Предусмотрены три системы сканирования: плоскостное, линейное и по способу гамма-модуляции. В каждой точке на образце пучок будет находиться в течение некоторого времени, определяемого скоростью развертки. Имеется несколько скоростей сканирования: 0,2; 1,6; 33 (при наблюдении) и 60 с (при фотографировании). Как только пучок покидает данную точку, взаимодействие в этой точке прекращается.
- **Полезными сигналами** в РЭМ являются вторичные электроны. Для их регистрации используется специальный *детектор*. Он состоит из коллектора электронов, сцинтиллятора, световой трубки и фотоумножителя. Контраст изображения во вторичных электронах обусловлен топографией поверхности.
- **Вакуумная система** предназначена для создания и поддержания в приборе рабочего вакуума, необходимого для нормальной работы электронно-оптической системы, поскольку интенсивность электронного пучка значительно ослабевает при прохождении через воздух. Рабочий вакуум (0,0013 Па) достигается с помощью двух насосов. Время откачки определяется объемом электронно-оптической системы и составляет до 20 мин.

# Технические характеристики и приставки

- **Максимальное разрешение** прибора во вторичных электронах составляет 260 Å.
- **Увеличение** (JSM 6390 LV) изменяется плавно от 8 до 300 тыс. раз, в менее совершенном JSM-T 20 – от 35 до 10 тыс. раз.
- К растровым электронным микроскопам в зависимости от их модели возможно присоединение до 10 различных приставок. Основными из них являются следующие.
- 1) **Детектор отраженных электронов**. Позволяет получать изображения объектов, сформированное упруго отраженными от образца электронами с высокими энергиями. С помощью специального переключателя на пульте управления устанавливается режим, при котором вторичные электроны почти полностью исключаются из формирования изображения, и детектор регистрирует только отраженные электроны высоких энергий. Применение детектора отраженных электронов рационально при слабом различии рельефа поверхности образца.



# Приставки к РЭМ

- **2) Детектор проходящих электронов** позволяет наблюдать изображение, полученное при их прохождении через тонкие препараты.
- **3) Катодолюминесцентный детектор** обеспечивает наблюдение на экране электронно-лучевой трубки длинноволнового излучения, генерируемого от разных участков поверхности образца под действием падающего электронного пучка. Катодолюминесцентная приставка особенно чувствительная к присутствию в образце малых количеств примесей, а также к дефектам кристаллической решетки.
- **4) Энергодисперсионный спектрометр (EDS)** используется для регистрации характеристического рентгеновского излучения и определения с помощью специальной компьютерной программы химического состава образца в точке, куда падает электронный пучок.
- **5) Волновой дисперсионный спектрометр (WDS)** выполняет ту же функцию, что и EDS, однако его чувствительность на порядок выше. С его помощью можно определить присутствие почти всех элементов таблицы Менделеева (от бора до урана) в количестве до 0,001%.

# Электронно-зондовый микроанализ

- **Электронно-зондовый микроанализ, или рентгеноспектральный локальный анализ (РЛА)** в настоящее время является одним из основных методов изучения минерального вещества.
- Появление этого метода стало результатом прогресса в двух областях – электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии. В частности, от электронной микроскопии требовалось добиться формирования узкого электронного пучка, от рентгеновской спектроскопии – возможности определения содержания всех элементов таблицы Менделеева.
- Первый макет рентгеновского микроанализатора был создан во Франции Р.Кастеном и А.Гинье в 1949 г., несколько позднее - И. Б.Боровским и Н.П.Ильиным в СССР.
- Первым коммерческим аппаратом являлся прибор Сатеса, Франция (1956 г.). Он еще не позволял определять содержание элементов с малой атомной массой.

# История развития РЛА

- В 1956 г. в Кембридже (Великобритания) был создан сканирующий электронный микроанализатор.
- В 60-е годы прошлого века был достигнут более высокий уровень анализа за счет применения длинноволновых рентгеновских лучей, что позволило определять содержания O, F, C.
- В 1968 г. Фитцджеральд, Кейт и Хейнрих создали детектор с более высокой разрешающей способностью и быстродействием
- После начала выпуска массовой серии аппаратов фирмы Jeol (Япония) РЛА победил в конкурентной борьбе с другими методами определения состава минерального вещества.
- В настоящее время метод стал в минералогии основным при изучении химического состава и строения мелких зерен минералов.

# Основные характеристики РЛА

- Метод позволяет проводить количественный анализ химического состава минералов на элементы от В ( $Z=5$ ) до U ( $Z=92$ ).
- Объемная локальность метода – несколько  $\text{мкм}^3$ .
- Абсолютная чувствительность метода составляет от  $10^{-8}$  до  $10^{-15}$  г.
- Относительная чувствительность РЛА находится в пределах от 0,1 до 0,001% и зависит от определяемого элемента и условий анализа.
- Точность метода составляет 1-2% и определяется в основном стабильность тока пучка и положением его в пространстве. Важное значение имеют также такие факторы, как качество подготовки образца, способы расчета поправок, используемые стандарты и др.
- Линейная локальность метода по поверхности – 0,5-5  $\text{мкм}$ , по глубине – от 0,01 до 5  $\text{мкм}$ .

# Особые достоинства метода

- Высокая локальность метода обеспечивает возможность получения растровых изображений исследуемого объекта во вторичных электронах, поглощенных электронах и в рентгеновском излучении.
- Эти изображения несут информацию о форме выделений минералов, характере их срастания, особенностях микростроения и о распределении отдельных элементов по зерну минерала.
- Другие достоинства метода:
  - возможность изучать состав зерна и включений в нем непосредственно в аншлифах,
  - прицельность метода, т.е. возможность выбора точки анализа с постоянным ее контролем с помощью оптического микроскопа с увеличением до 400 раз,
  - сохранность минералов в процессе анализа, возможность повторных анализов в той же точке.

# Первые успехи метода

- С внедрением метода отпала необходимость отбора мономинеральных фракций для проведения химического анализа, появилась возможность детального изучения зональности одиночных зерен, влияния процессов химического выветривания на состав минералов, установления присутствия мельчайших включений в минералах и их состава.
- Первые результаты массового применения микрозондового анализа были сопоставлены с данными химического анализа и оказались вполне сопоставимыми и даже более корректными.
- Уже к 1969 г. методом было открыто 50 новых минералов, сотни новых разновидностей и тысячи минеральных фаз.
- В настоящее время методом обнаружено **до тысячи новых минералов и несколько десятков тысяч минеральных фаз.**
- Метод обеспечил оформление и стремительное развитие нового направления минералогии – микроминералогии.
- На рубеже тысячелетий метод способствовал эффективному развитию наноминералогии.

# Ограничения метода

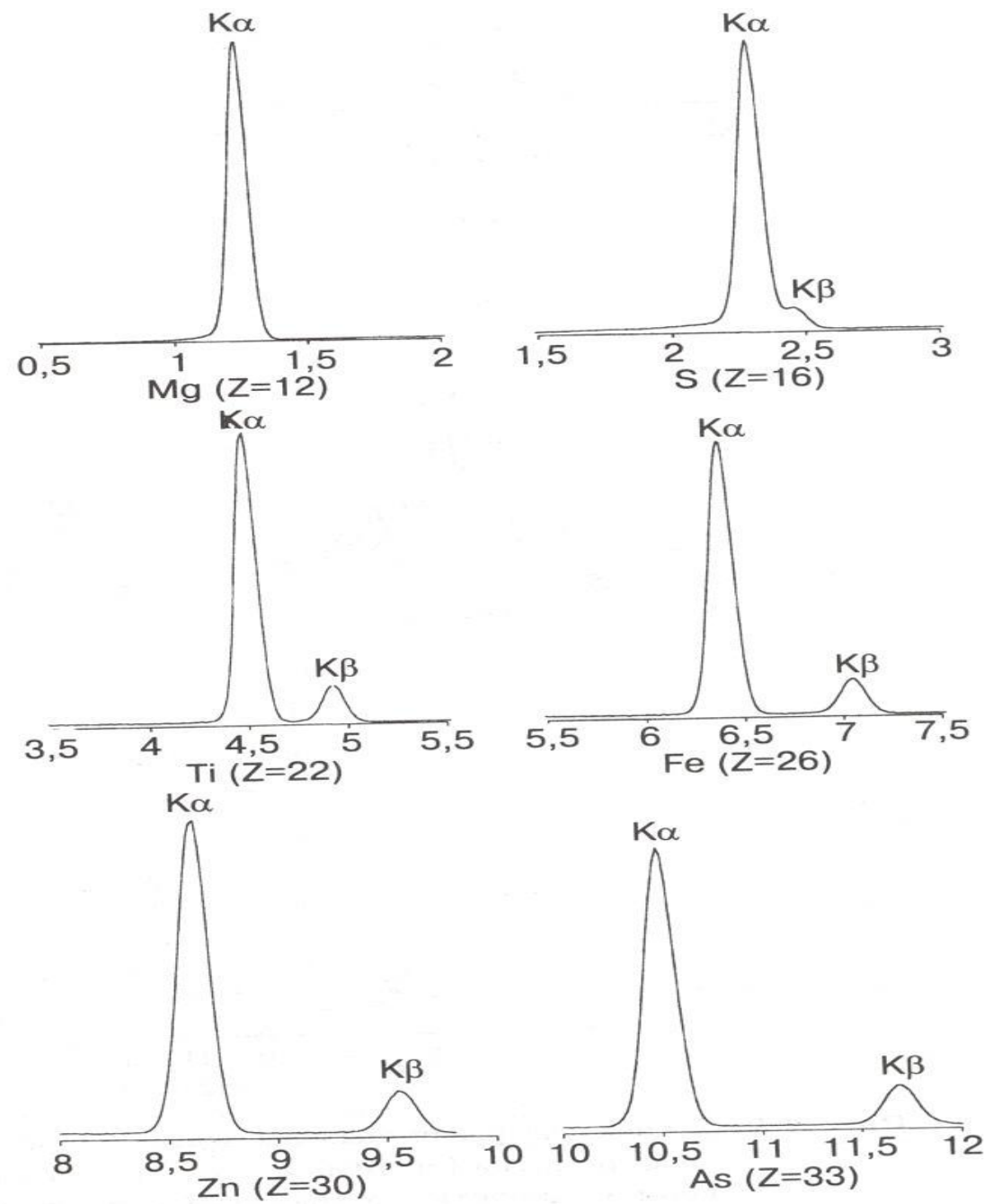
- Метод неприменим при изучении химического и состава сложных окисленных руд и водных соединений.
- Теория метода разработана только для твердых гомогенных тел с полированной поверхностью.
- Количественное определение содержания одного элемента возможно только лишь при определении всех основных компонентов в составе минерала.
- С помощью метода невозможно определять содержания таких элементов, как H, He, Li и Be.
- Метод не позволяет определить валентное состояние элементов с переменной валентностью (Fe, Mn, Cu, U, V, Co, Ni и др.).



# Качественный анализ

- Под качественным понимается вид микрозондового анализа образца, при котором устанавливается присутствие какого-либо определенного элемента или определяется минерал по характерному набору элементов.
- Этот вид анализа производится с помощью ЭД-спектрометра. Он способен в течение нескольких секунд зарегистрировать весь спектр рентгеновских характеристических лучей, т.е. обнаружить все элементы и даже оценить их примерные содержания.
- Идентификация элементов производится по положению пиков К-спектров, L-спектров и M-спектров (рис. ). К-спектры содержат один или максимум два пика ( $K\alpha$  и  $K\beta$ ), L- и M-спектры содержат до 6 и более пиков.
- Идентификация минералов производится по характерным ЭД-спектрам (рис. ). Если минералы состоят из одних и тех же элементов, но в разных количествах, то они отличаются по высоте пиков.

**Рис. 7.1.** *K*-спектры различных элементов, зарегистрированные с помощью ЭД спектрометра (энергия в кэВ), показывающие зависимость энергии и положения *Kα*-пика, а также относительной интенсивности и положения *Kβ*-пика от атомного номера (*Z*)



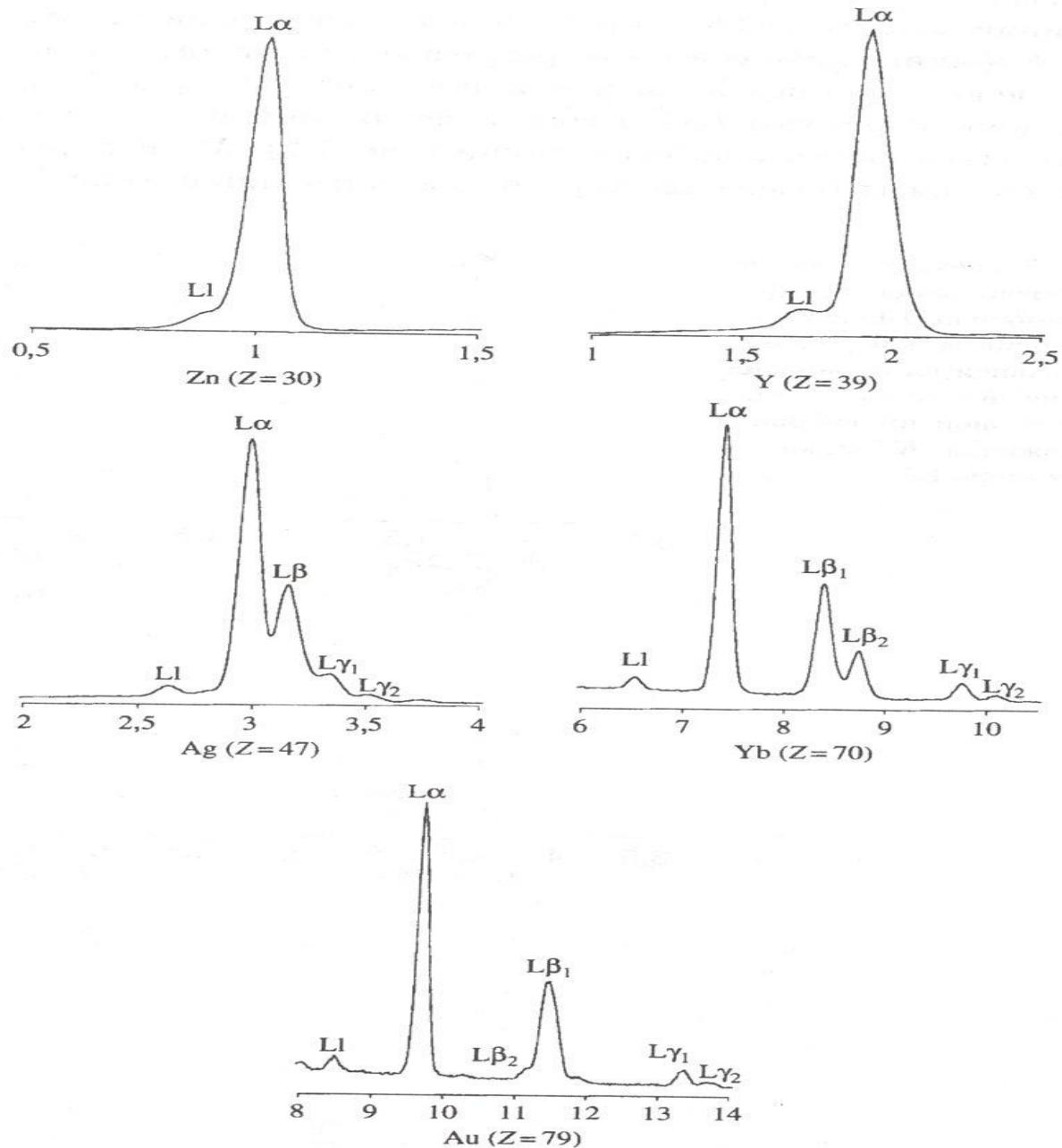
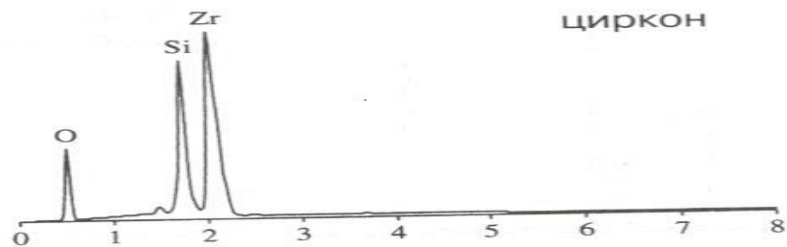
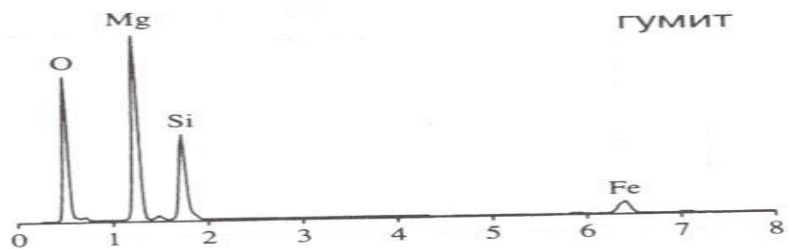
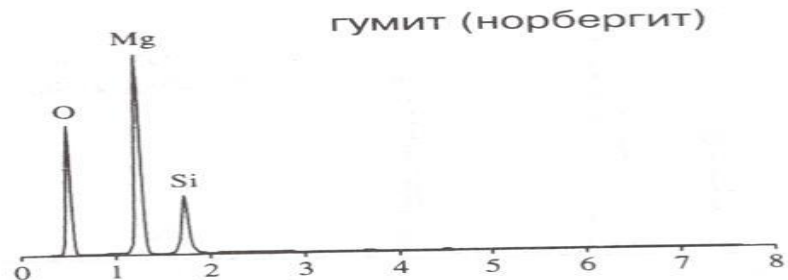
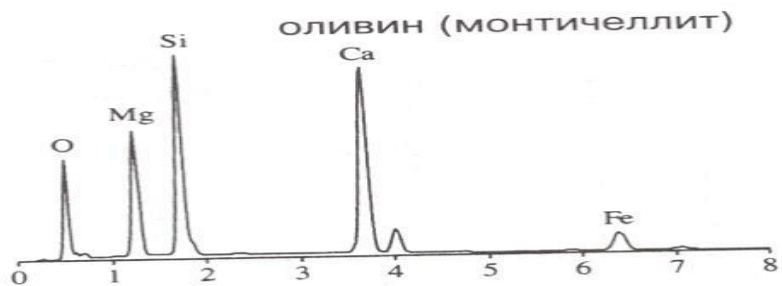
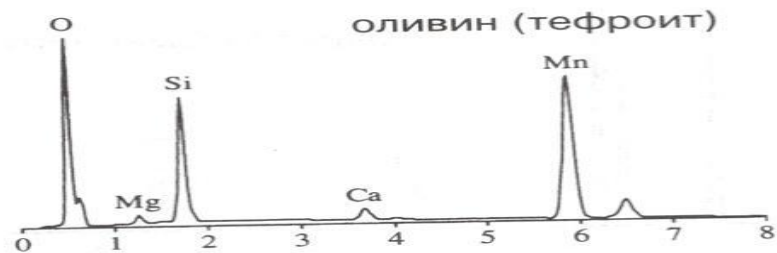
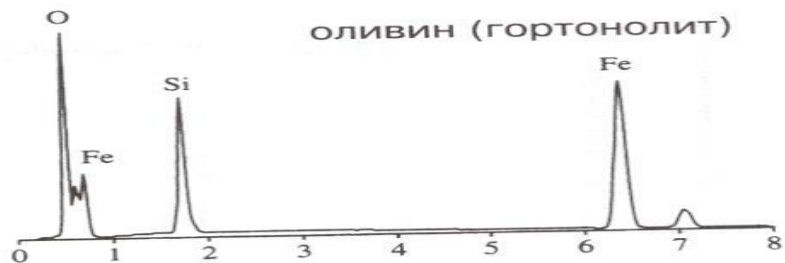
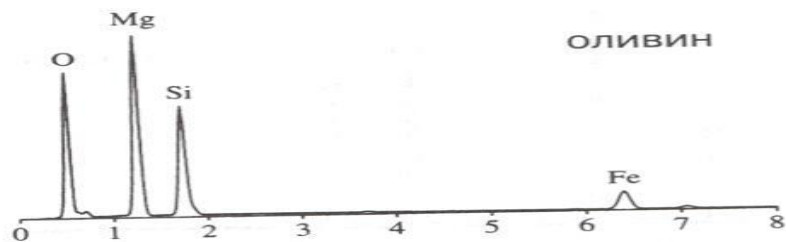
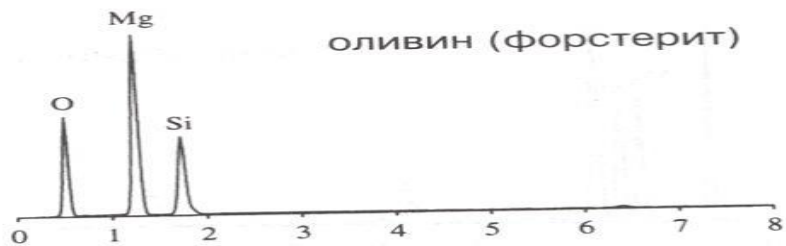


Рис. 7.2. L-спектры различных элементов, зарегистрированные с помощью ЭД спектрометра (энергия в кэВ), показывающие зависимость энергии пиков и сложности формы спектра от атомного номера  $Z$



# Количественный анализ

- Количественное содержание элементов в образцах определяется путем сравнения высоты пиков, соответствующих определенным элементам, с эталонными данными, содержащимися в памяти ЭД-спектрометра. Предел обнаружения элемента составляет 0,05 – 0,1%.
- Сложности количественного анализа с применением ЭД-спектрометра связаны с перекрытием пиков ряда элементов. Для устранения этого фактора необходимо применять оба спектрометра – волновой и энергодисперсионный (WDS и EDS).
- Обычно при анализе состава кислородсодержащих минералов не определяется содержание кислорода. Последнее устанавливается «по разности» или «по стехиометрии».
- Химический состав образца представляется в виде массовых содержаний элементов (для металлов, хлоридов, фторидов) или оксидов (для кислородных соединений).

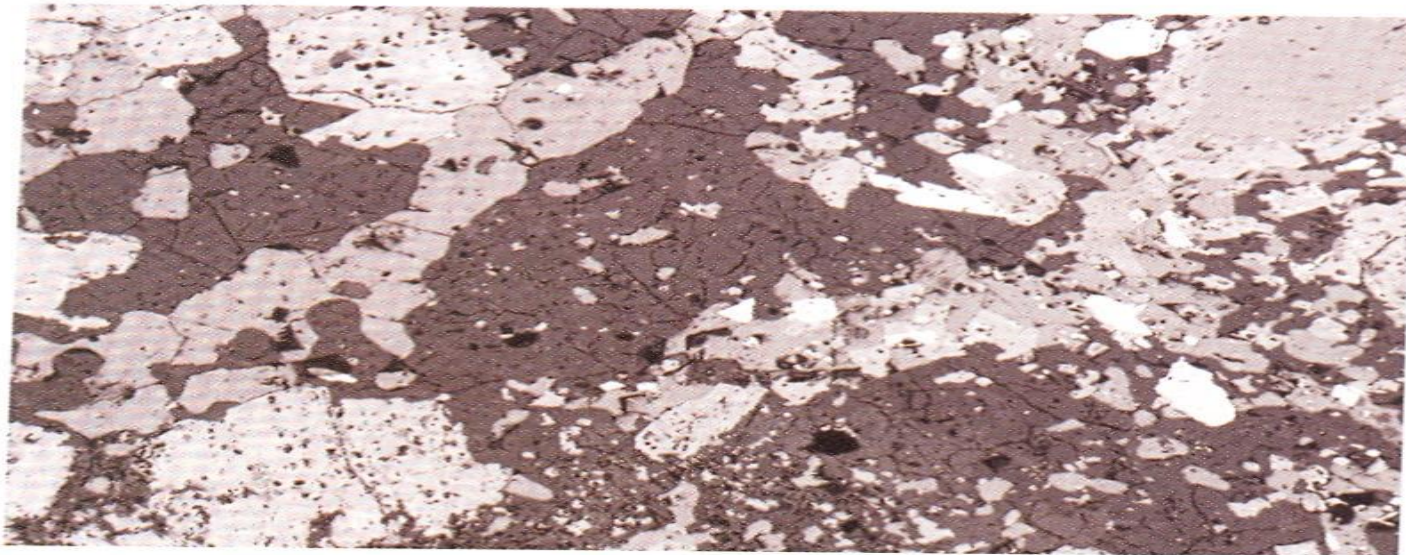
# Особенности режима работы

- Выбор условий анализа включает следующие показатели:
  - выбор рабочего напряжения (в кэВ),
  - выбор тока зонда (в нА),
  - установление режима стабилизации электронного пучка,
  - установление режима работы амплитудного анализатора (ЭД),
  - установление времени измерения,
  - выбор растрового режима линейного сканирования.
- Данный выбор зависит от исследуемого минерала, задач исследования, требований к точности анализа и др.
- Если размер зерна достаточно большой, то для более точного представления о его химическом составе производится определение содержания каждого элемента в 3-5 точках с расчетом среднего состава.

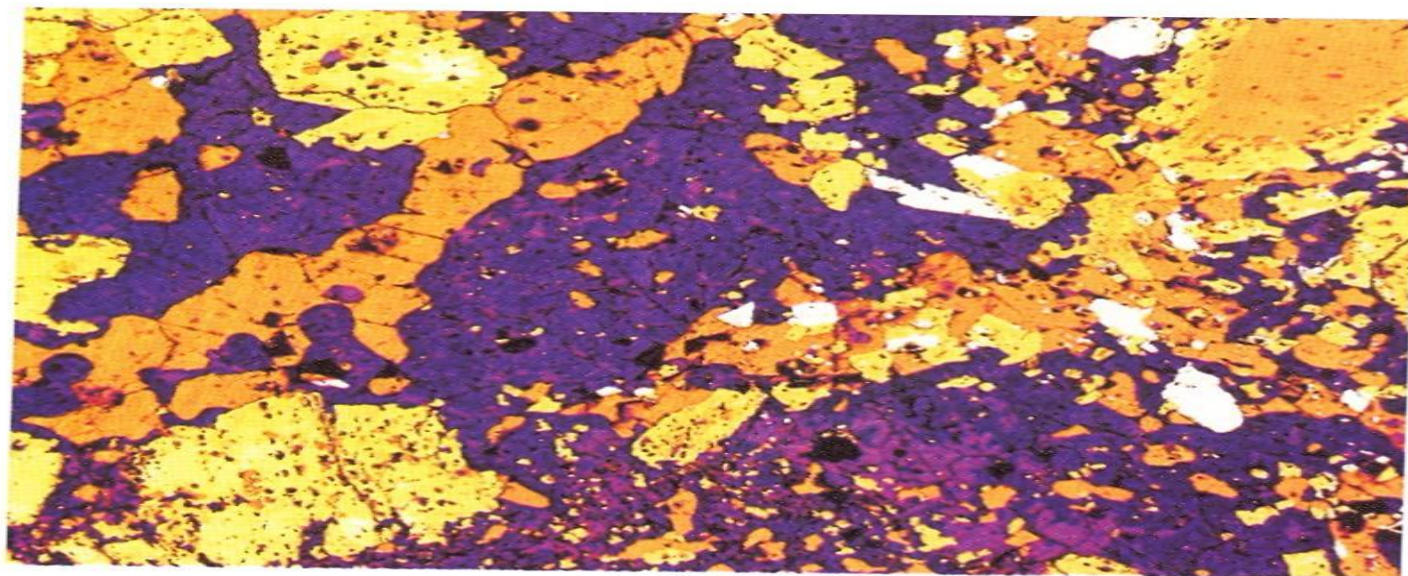
# Нужно учесть следующее!

- Образец должен быть устойчивым к бомбардировке электронами зонда, т.к. температура в точке анализа возрастает до 700-800°C.
- Наименее устойчивыми при электронном облучении являются фториды, фосфаты, полевые шпаты, водные соединения, алмаз и ряд других.
- Очень важен правильный выбор стандартных образцов. По составу и свойствам они должны быть близки к анализируемым образцам.
- В любом случае в конечные результаты вводятся поправки на вещество образца.
- Анализируемые образцы и эталоны полируются с очень высоким качеством. После этого образец напыляется с образованием на нем тонкой пленки проводящего вещества (графита, золота, серебра, меди) с целью стекания электронов.





a)



б)

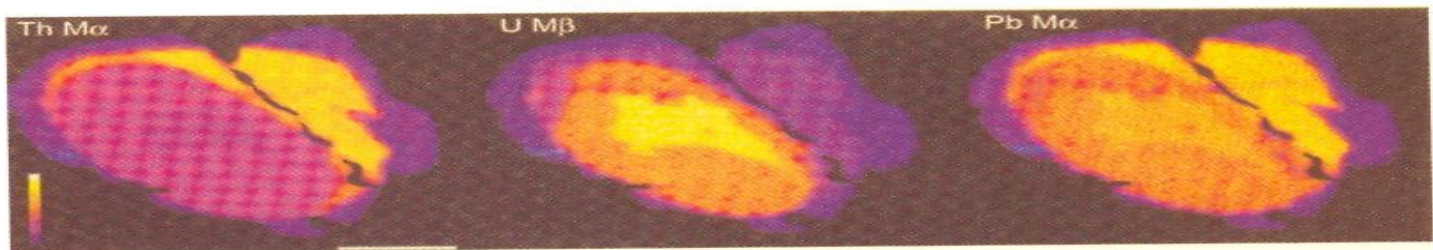
Фото 2. BSE изображение изверженной породы: а) — первичное монохроматическое изображение; б) — то же изображение после преобразования шкалы серого в теплые цвета. (См. раздел 4.7.2.)



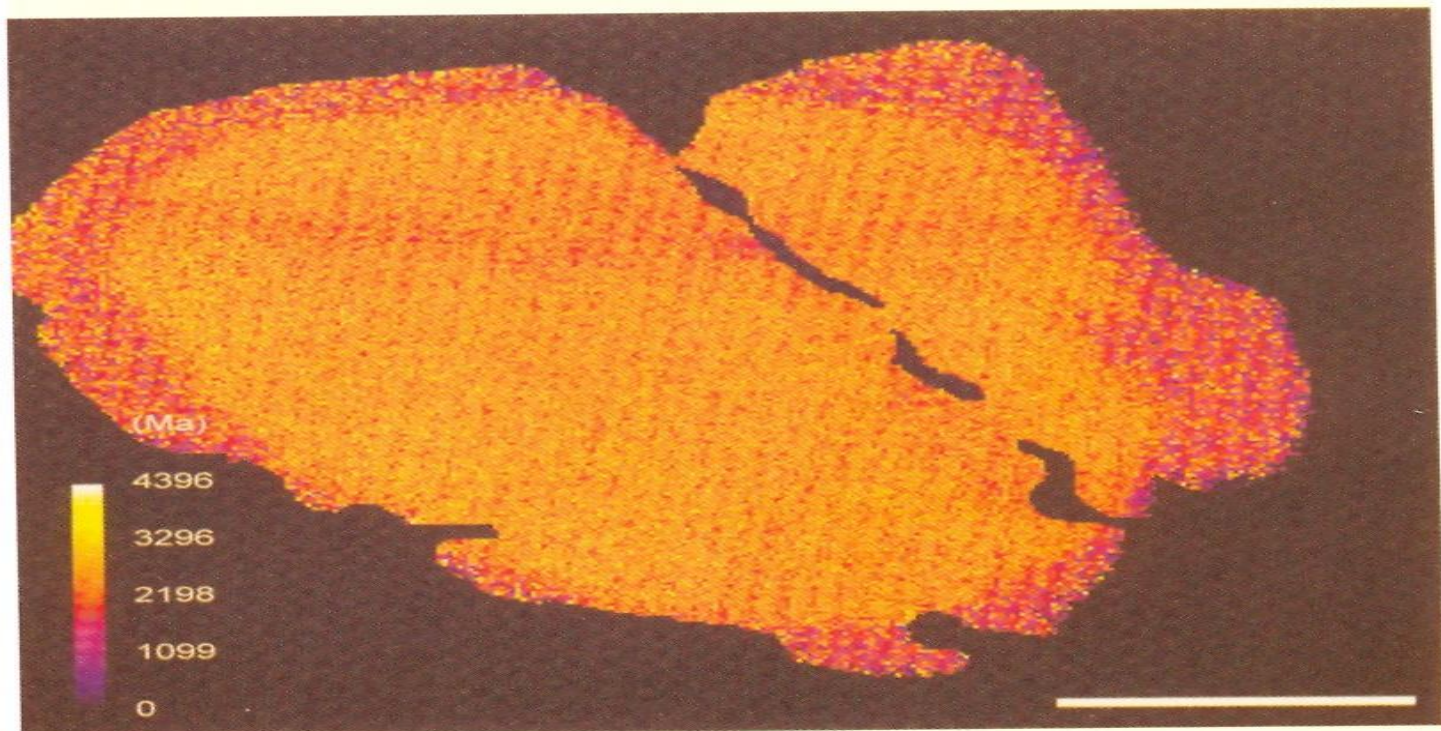


**Фото 3.** Карта ориентации зерен кальцита в мраморе, выделенная из EBSD-изображения; дезориентация по границам, раскрашенная согласно показанной шкале (0–90°). (См. раздел 4.8.3.) (С разрешения G. Lloyd.)





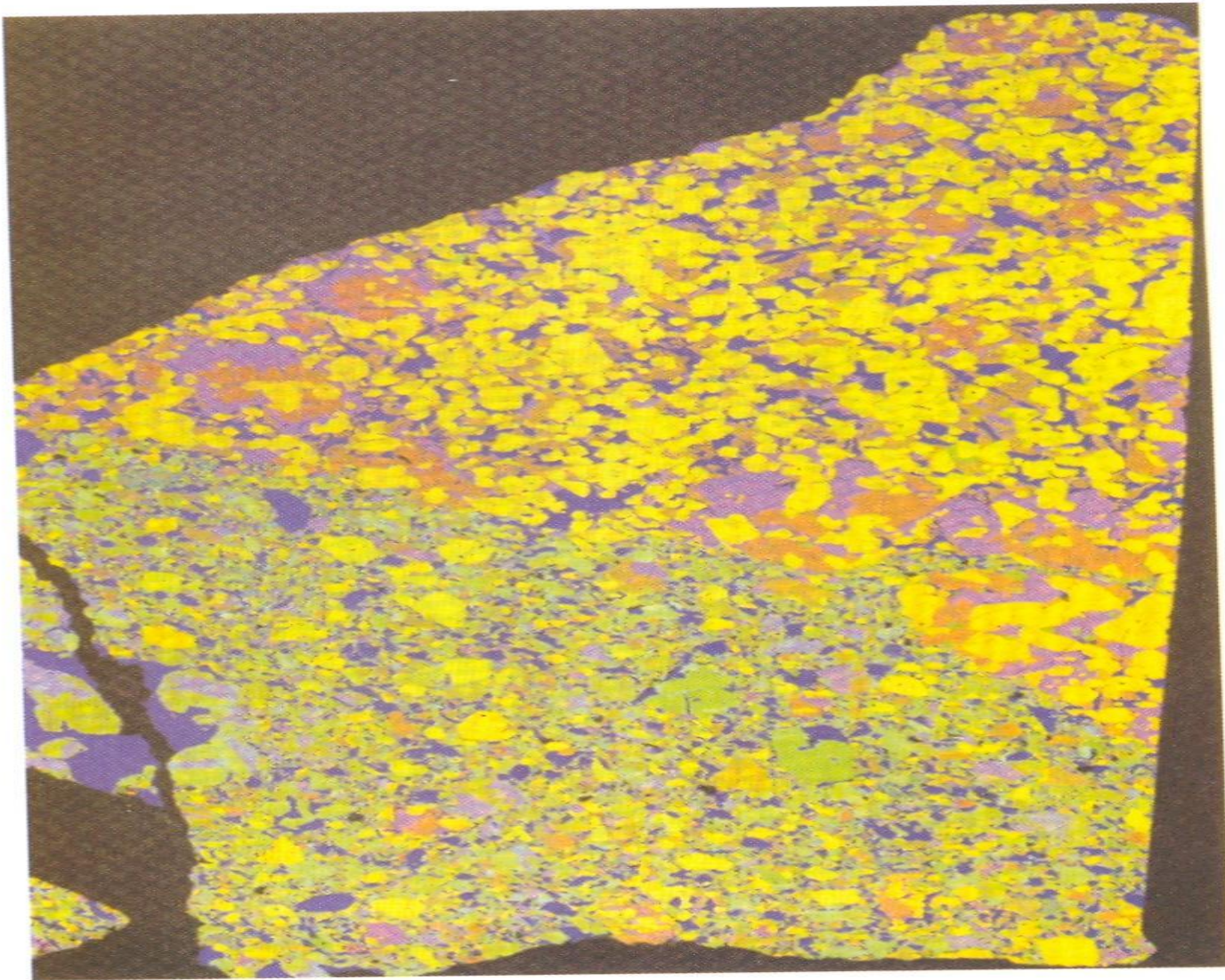
a)



б)

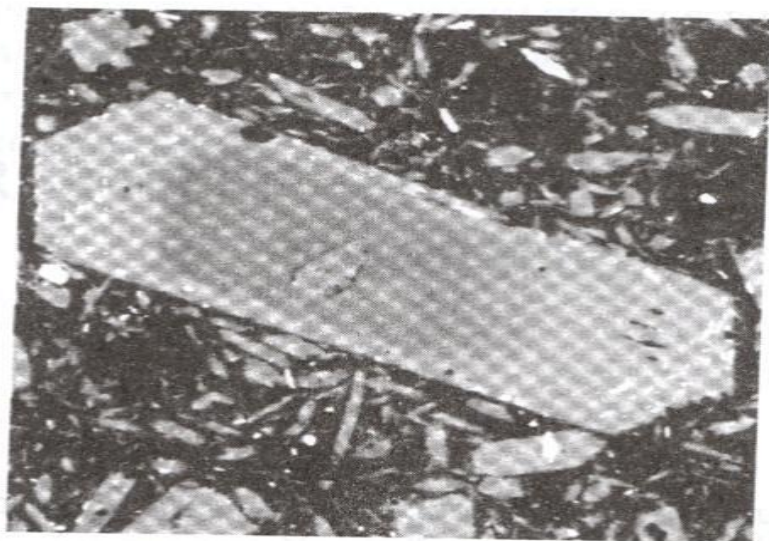
**Фото 5.** Зерно монацита: *a)* — рентгеновские карты для Th, U и Pb; *б)* — карта, посредством цветной кодировки показывающая возраст (Ma), полученный по содержаниям этих элементов (размер шкалы = 20 мкм). (См. раздел 6.5.) (Goncalves, Williams and Jercinovic, 2005.)





**Фото 7.** Композитная рентгеновская карта ( $16 \times 25$  мм) лунного метеорита, состоящего из реголит-брекчиитовой матрицы (дно) и оливин-габбрового фрагмента (верхняя часть); цвета определяются количествами Mg (красный цвет), Fe (зеленый) и Ca (голубой); основные фазы: оливин — желтый, пироксен — оранжевый, авгит — пурпурный, полевой шпат — голубой, разные Fe-содержащие фазы — зеленые (Fagan *et al.*, 2003). (См. раздел 6.7.) (С разрешения М. Killgore and Т. Fagan.)

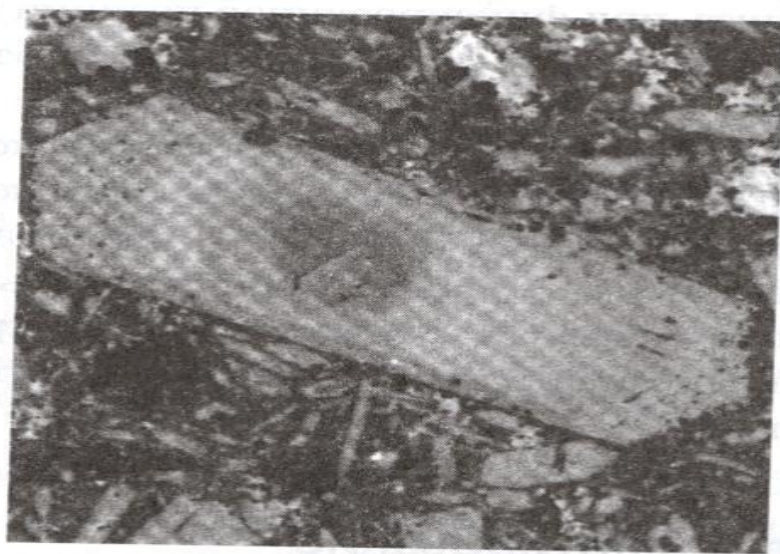




a)



б)

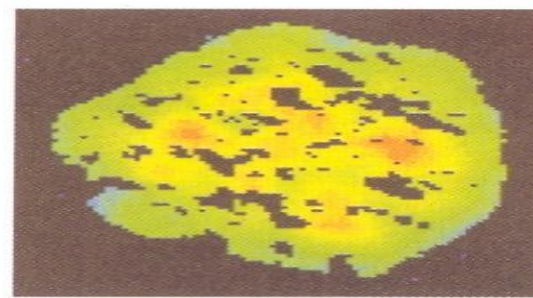


в)

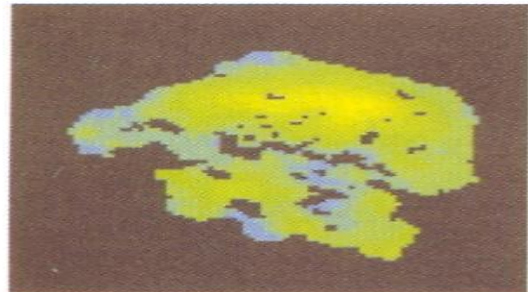
**Рис. 6.1.** Рентгеновские карты клинопироксенового фенокроста а) — Ca, б) — Fe и в) — Mg



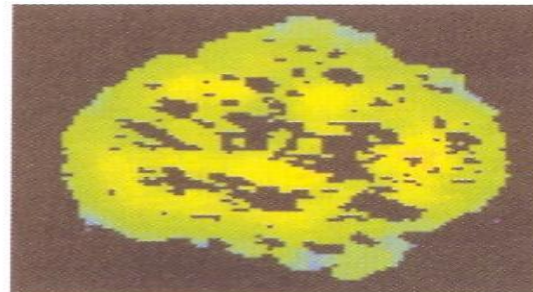
1



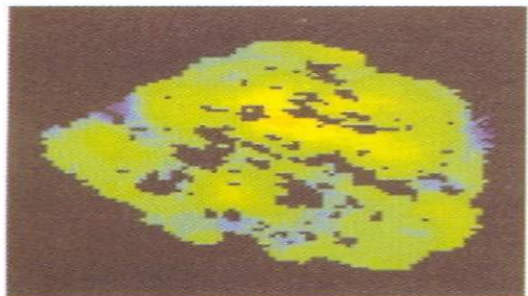
5



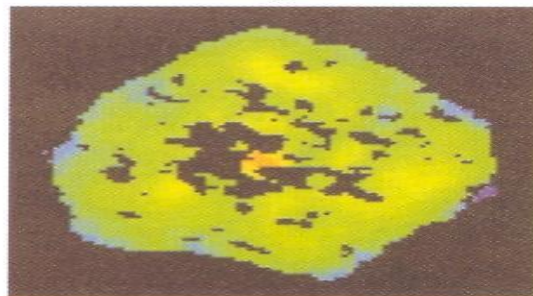
2



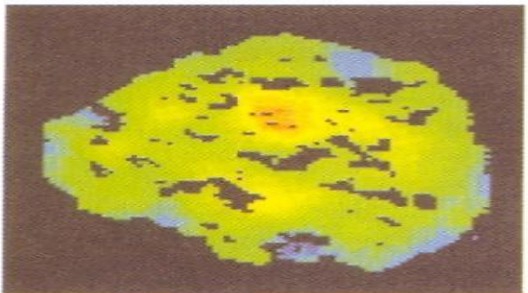
6



3



7



4



8

**Фото 8.** Рентгеновские карты граната ( $450 \times 450$  мкм), показывающие распределение Mn в шлифах последовательных сечений (толщина срезов  $\sim 40$  мкм); цветная шкала: голубой – зеленый – желтый – оранжевый – красный (Spear & Daniel, 1998). (См. раздел 6.10.) (С разрешения F. S. Spear.)

# Валентности элементов

- Обычно при количественном микрозондовом анализе нельзя точно установить валентность таких элементов, как Fe, Mn, Ni, Cu, Co, V, U и некоторых других. Их валентность задается изначально исходя из предполагаемой формулы минерала.
- Однако имеются и особые способы теоретического расчета содержаний разновалентных атомов одного и того же элемента. Для этого применяется определение содержания кислорода, связанного с моновалентными атомами, и распределение оставшейся его доли между разновалентными атомами железа.
- Другим способом является учет соотношения двух- и трехвалентных катионов в минерале.



# Решение специальных задач

- 1) **Выявление и определение форм нахождения элементов-примесей в минералах.** Многие элементы-примеси извлекаются попутно при разработке месторождений. Однако это возможно только при определенных условиях. Например, по данным спектрального анализа в арсенопирите часто обнаруживаются золото и селен. Микросондом установлено, что они образуют пленки на поверхности зерен арсенопирита. Соответственно были внесены изменения в технологию обогащения руд.

- **2) Установление типоморфных признаков минералов.** Такими признаками, устанавливаемыми с применением ЭМ, являются присутствие определенных микровключений. Так, в магнетите часто наблюдаются примеси Ti, Mn, V, Zn, Ni, Co, Al, Si, Ca и др. Для разных месторождений набор этих элементов различен.
- **3) Решение технологических задач.** Методы незаменимы при подготовке технологической схемы разработки тонкодисперсных руд. Например, при обогащении руд лопарита выяснилось, что покрывающая его поверхность пленка CaO блокирует процесс флотации. Пленка была механически удалена и извлечение лопарита резко возросло.