

РЕНТГЕНОВСКИЙ
МИКРОАНАЛИЗ
С ЭЛЕКТРОННЫМ
ЗОНДОМ
В МИНЕРАЛОГИИ

ELECTRON PROBE
MICROANALYSIS
IN MINERALOGY



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
МЕЖДУНАРОДНАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ АССОЦИАЦИЯ

**РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ
С ЭЛЕКТРОННЫМ ЗОНДОМ
В МИНЕРАЛОГИИ**

МАТЕРИАЛЫ XI СЪЕЗДА ММА,
Новосибирск, 4—10 сентября 1978 г.

**ELECTRON PROBE MICROANALYSIS
IN MINERALOGY**

PROCEEDINGS OF THE XI GENERAL MEETING OF IMA
Novosibirsk, 4—10 September, 1978



ЛЕНИНГРАД
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1980



Сборник содержит новые оригинальные статьи советских и зарубежных ученых в области рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом. Статьи охватывают общие вопросы методики изучения минералов рентгеноспектральным микроанализом с электронным зондом и специальные вопросы микроанализа по отдельным группам минералов и отдельным химическим элементам. Сборник содержит примеры применения микрозондовых исследований к конкретным минералогическим и петрографическим задачам.

Сборник рекомендуется специалистам минералогам, геохимикам и петрографам, занятым исследованием минерального сырья, а также студентам высших учебных заведений.

The volume includes artikles on X-ray spektral elektron probe mikroanalysis, written by Soviet and foreign scientists. The athors consider general questions of the above investigation method as well as special questions of microanalysis of individual groups of minerals and chemical elements. Examples of the microanalytical investigations to solve particular mineralogical and petrographic problems are also given.

The volume is intended for mineralogists, geochemists, petrographers investigating minerals and for students of higher schools.

Редакционная коллегия

Акад. *А. В. Сидоренко* — гл. редактор, акад. *В. С. Соболев*, проф. *Д. В. Рундквист*, канд. геол.-мин. наук *В. А. Черепанов* — отв. редактор, канд. физ.-мат. наук *Ю. Г. Лаврентьев*

Editorial board

Acad. *A. V. Sidorenko* — Principal Editor, acad. *V. S. Sobolev*, prof. *D. W. Rundquist*, dr. *V. A. Cherepanov* — Editor, dr. *Yu. G. Lavrentiev*

УДК 549.082 [543.422.8 : 537.533.35]

В. А. Черепанов, А. Г. Сысов (СССР)

ПРОБЛЕМЫ ЛОКАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

V. A. Cherepanov, A. G. Sysoev (USSR)

PROBLEMS OF MICROPROBE ANALYSIS OF MINERALS

The general review of the problems of development microprobe methods investigation in mineralogy is presented. Special attention is given to conceptual and metrological problems and the problem of active experiment as well.

Прошла всего лишь четверть века после первой публикации Кастана и Гиньо о применении рентгеновского микроспектрального анализа с электронным зондом к изучению твердого вещества. За этот сравнительно короткий в истории науки период созданы совершенные модели приборов, разработаны новые методики, позволяющие получать из взаимодействия электронов с веществом информацию об элементном составе и кристаллической структуре. Расширились за этот период способы воздействия на вещество: наряду с традиционным уже электронным зондом вошли в практику исследований ионный, оптический и рентгеновский зонды. Расширились виды регистрируемых аналитических сигналов: наряду с традиционным рентгеновским спектром сейчас регистрируются электронные, оптический и масс-спектры.

Прогресс локальных методов исследования вещества естественным образом затронул и минералогическую науку. С помощью рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом открыты многие десятки новых минеральных видов, дискредитированы и исключены из системы минералов многие минералы, являющиеся тонкодисперсными агрегатами уже известных, установлены новые научные факты взаимоотношения минеральных индивидов и особенностей их анатомии.

Причина столь эффективного использования локальных методов анализа в том, что они позволяют исследовать наши сложные по составу и строению объекты без нарушения их целостности, более того, в совокупности с непосредственным визуальным их наблюдением. Признанием роли микронзондовых методов в современной минералогии является включение в повестку дня XI съезда Международной минералогической ассоциации специальной научной проблемы, впервые за двадцатилетнюю историю ММА.

Локальные методы анализа — могучее средство исследования минералов, тем более что эти методы активно развиваются в основном для достижения целей других областей исследования вещества, стимулируемых прогрессом технологии. Прогресс применения локальных методов в минералогии определяется, по нашему мнению, тремя научными проблемами.

Первая проблема — это проблема концептуальная. Локальные методы анализа вещества — это универсальные инструментальные физические методы. Для минералогии они ценны лишь постольку, поскольку влекут появление и наращивание нового знания о минералах, поскольку это знание выражено на языке минералогии, поскольку оно входит составной частью в концептуальную базу минералогии и развивает ее.

Конкретным объектом минералогического исследования всегда является минеральный индивид (или часть его), а в частном случае агрегат минеральных индивидов. Понимая минеральный индивид как часть природы, не исчерпываемым количеством отношений с ней связанную, мы, абстрагируясь от прочих, выделяем отношения конституции: единство атомного состава и кристаллической структуры. Это отношение инвариантно относительно способов и условий наблюдения. Оно является основанием системы минеральных видов.

Вид минерала — это вид его конституции. Систематика минеральных видов — это классификация кристаллохимических моделей их конституции. Из понятия минерального вида не следует пространственных и временных ограничений, а все минеральные индивиды конечны, поэтому, заимствуя из физики понятия о замкнутой поверхности раздела, мы находим связь между видом и индивидом в минералогии.

Минеральный индивид не делим по определению. Он во всех своих частях принадлежит одному и тому же минеральному виду, иными словами, однородность есть фундаментальное свойство индивида. Но однородность относительна. Минеральный индивид *однороден по отношению*:

— к минеральному виду, но может быть неоднороден по отношению к разновидности, разности и т. п.;

— к величине объема частей, на которые мы мысленно его разделили в процессе исследований.

Прогресс локальных методов исследования, особенно растровой электронной микроскопии, с необходимостью влечет углубление

и развитие фундаментальных понятий минералогии, так как объектом ее исследования становятся микроскопические объемы вещества, на много порядков меньшие, чем это было доступно ранее другим средствам.

Если объектом исследования является минеральный индивид, то предметом исследования минерала локальными методами является его конституция, т. е. состав и структура на следующих уровнях:

- минеральном (разновидность, разность);
- атомном (химические элементы и изотопы);
- электронном (химическая связь).

Эта иерархия исчерпывает полный набор предметов исследования, достижимых в принципе уже сегодня локальными методами.

Минералогия — наука историческая, поэтому целью ее является реконструкция генезиса минералов, т. е. экстраполяция в геологическое прошлое сегодняшнего предмета исследований. Необходимыми условиями такой экстраполяции являются:

— наличие теоретического закона, связывающего искомые параметры реконструируемого процесса с той или иной особенностью конституции минерала;

— наличие особенностей конституции, являющихся необходимым следствием реконструируемого процесса.

Достаточное условие реконструкции генезиса минерала только одно: консерватизм в масштабе геологического времени этой характерной, необходимой особенности конституции минерала или же знания временного закона ее изменения.

Применение локальных методов к исследованию минералов как объектов геологической истории открывает исключительно широкие возможности ее реконструкции. Назовем только один пример: распределение химических элементов в сосуществующих минеральных индивидах магматических и метаморфических горных пород.

В этом заключаются основные аспекты концептуальной проблемы локальных методов минералогии, без учета которых не может быть обеспечено эффективное их применение как новых средств изучения вещества.

Второй научной проблемой является проблема метрологическая. Результат любого локального метода исследования (в том числе рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом) есть всегда результат косвенного, приближенного измерения, причем измерения сложного. Не случайно поэтому, что ни один из микрозондов не аттестуется как средство измерения, как измерительный прибор. Ни одна из методик не аттестована как количественная аналитическая методика. Это приборы и методы исследовательские. Учитывая, что потребности минералогической практики, а они с необходимостью следуют из объективных особенностей, в частности масштаба и сложности геологических объектов, обуславливают необходимость

массового анализа минералов, пужно в ближайшие годы искать пути метрологического обеспечения микрозондового анализа. Рассмотрим два аспекта метрологической проблемы.

Первый аспект — повышение предела обнаружения концентрации химических элементов. Сегодняшняя практика микрозондовых исследований минералов позволяет вполне удовлетворительно определять концентрацию основных химических элементов, входящих в состав минералов. Менее благополучно обстоит дело с определением химических элементов-примесей, что обуславливает поиск новых путей повышения предела обнаружения концентрации химических элементов. Эта часть проблемы исключительно важна для минералогической практики, в частности для решения таких актуальных задач, как изучение анатомии минеральных индивидов и закономерностей распределения химических элементов-примесей в сосуществующих минералах.

Второй аспект метрологической проблемы заключается в повышении точности микрозондового анализа. Точность микрозондового анализа выражается величиной погрешности определения концентрации химических элементов, входящих в состав минерала. Погрешность эта состоит из двух независимых частей: погрешности задачи и погрешности метода.

Погрешность задачи обусловлена тем, что анализируемая область, составляющая не более нескольких кубических микрон, несоизмеримо мала по сравнению с объемом индивида или его части (зоны, пирамиды роста), к которым и только к которым мы относим данные о концентрации. Кроме того, погрешность задачи обусловлена тем, что все измерение ведется только в одном плоском сечении минерального индивида. Пути уменьшения величины погрешности задачи заключаются, по нашему мнению, в оптимизации выбора системы зондирования.

Погрешность метода обусловлена погрешностью аттестации стандартных образцов, погрешностью физической модели взаимодействия электронов с веществом и погрешностью неполноты набора определяемых химических элементов, погрешностью вычисления и собственно погрешностью измерения интенсивности рентгеновского излучения. Пути нормализации погрешности метода и уменьшения ее заключаются в создании международной системы стандартных образцов, системы поверок аппаратуры, а также машинной системы управления микрозондовым анализом и вычисления аналитических данных, которые позволят оптимизировать их по метрологическим характеристикам.

Нормализация качества аналитических данных микрозондового анализа минералов является необходимым условием международного использования этих данных.

Повышение предела обнаружения концентрации химических элементов и уменьшение погрешности аналитических данных необходимы для выявления таких важных особенностей конституции минерала, как нарушение стехиометричности их состава, что

в большинстве случаев остается недоступным в современном исследовании, но безусловно принесет качественную новую информацию о природе минералов.

Третьей научной проблемой микронзондового анализа является проблема «активного эксперимента». Термин «активный эксперимент» условен. Он предполагает, что локальные методы исследования впервые дали возможность наблюдать и изучить состояние минералов в специфических неравновесных стационарных условиях.

Наблюдение результатов изменения его состояния при этом воздействии, измерение результатов воздействия на состав и структуру позволяют не только уточнить диаграмму состояния минерала (причем в узкой области измерения состава), но и путем изучения коэффициентов диффузии рассмотреть процессы изменения состояния минералов в кинетическом и динамическом аспектах, а благодаря этому построить динамические модели процессов минералообразования, следовательно, получить качественно новые знания о природе и генезисе минералов, углубить и развить концептуальную базу минералогии.

Третья проблема развития локальных методов исследования принципиально новая и заслуживает пристального внимания.

Решение трех намеченных проблем позволит в условиях прогрессирующего расширения круга локальных методов исследования вещества, а также возможностей и технических характеристик приборов более эффективно использовать локальные методы для познания природы и генезиса минералов.

УДК 543.422.8.063 : 563.12

В. Н. Королюк, Ю. Г. Лаврентьев (СССР)

О НАГРЕВЕ МИНЕРАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА

V. N. Korolyuk, Yu. G. Lavrent'ev (USSR)

ON MINERAL HEATING WITH ELECTRON PROBE

For temperature estimation of the samples under the action of the electron probe, a method taking into account heat generation in a cylindrical volume is proposed.

The radius of the cylinder is taken equal to the probe size on the sample surface plus the lateral path of electrons, and the height is taken equal to the depth of complete penetration of electrons into the substance. The method allows to calculate the temperature distribution by the depth, and to find the minimum thickness of the polished section at which no melting of the resin pasting the sample to the slide takes place.

For various working conditions the heating temperatures for 43 minerals with known thermophysical characteristics have been calculated. By the data obtained, a simple empirical formula has been derived and the ways of heating sample reduction has been determined.

Большинство минералов плохо проводит тепло, поэтому вопрос об их нагреве под действием электронного зонда представляет несомненный интерес для практики рентгеноспектрального микроанализа. Обычно для расчета температуры в центре зонда на поверхности мишени применяется формула Кастена (Castaing, 1960).

$$T = \frac{3IE_0}{2\pi\lambda d}, \quad (1)$$

где I — ток зонда; d — его диаметр; E_0 — ускоряющее напряжение; λ — коэффициент теплопроводности (все величины в системе СИ). Это выражение было получено путем решения стационарного уравнения теплопроводности для полубесконечного тела с нулевой начальной температурой при условии, что вся теплота однородно и равномерно выделяется в полусфере с диаметром, равным диаметру зонда.

Такому методу расчета свойствен ряд ограничений, поэтому естественно рассматривать выражение (1) лишь в качестве первого приближения. Например, допущение о выделении тепла в полусферическом объеме можно считать приемлемым только в тех случаях, когда радиус зонда близок к глубине пробега электронов, т. е. при бесконечно узком геометрическом диаметре зонда. Остается также неясным, за какое время устанавливается стационарное распределение температуры и в какой степени сказывается неоднородность потерь энергии электронов в генерирующем теплоту объеме.

В данной работе сделана попытка более общего решения задачи. Будем считать, что выделение теплоты происходит в объеме круглого прямого цилиндра с высотой, соответствующей глубине полного проникновения электронов в вещество, и с диаметром, равным сумме геометрического диаметра зонда и удвоенной глубины проникновения. Воспользуемся приведенным в работе Г. Карслоу и Д. Егера (1964) выражением для температуры тела в точке с координатами x, y, z в момент t , создаваемой в момент t' точечным источником теплоты, находящимся в точке с координатами x', y', z' . Если количество теплоты, выделяющееся в единицу времени и объема, равно Q , то

$$dT(x, y, z, t) = \frac{Q(x', y', z', t') dx' dy' dz' dt'}{8\rho c [\pi a (t - t')]^2} \times \exp\left[-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4a(t-t')}\right], \quad (2)$$

где ρ — плотность тела; c — удельная теплоемкость; $a = \lambda/(\rho c)$ — коэффициент температуропроводности.

Ограничимся вначале случаем однородного и равномерного выделения теплоты [$Q(x', y', z', t') = \text{const}$] в цилиндре с диаметром d и высотой h . Тогда $Q = 4IE_0/(\pi d^2 h)$. Переходя к цилиндрическим координатам [$dx' dy' dz' = r' dr' d\theta dz'$; $(x-x')^2 + (y-y')^2 = (r-r')^2$] и

интегрируя по θ , r' , z' и t' , найдем распределение температуры мишени по оси зонда ($r=0$):

$$T(z, t) = \frac{2IE_0}{\pi d^2 h \rho c} \int_0^t \left[1 - \exp\left(-\frac{d^2}{16au}\right) \right] \left[\operatorname{erf}\left(\frac{h+z}{\sqrt{4au}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{h-z}{\sqrt{4au}}\right) \right] du. \quad (3)$$

В частности, на поверхности мишени ($z=0$) в центре зонда

$$T(t) = \frac{4IE_0}{\pi d^2 h \rho c} \int_0^t \left[1 - \exp\left(-\frac{d^2}{16au}\right) \right] \operatorname{erf}\left(\frac{h}{\sqrt{4au}}\right) du; \quad (4)$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy.$$

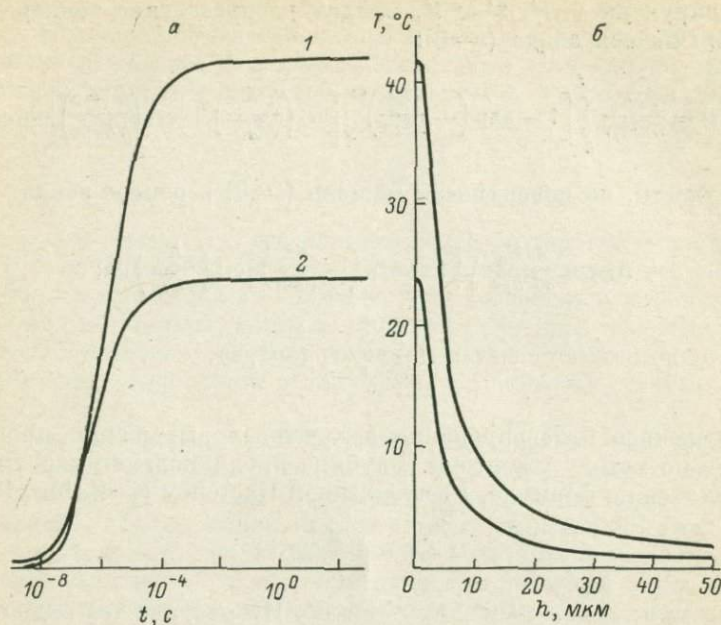
Численное интегрирование полученных выражений производилось по методу Симпсона. Глубина проникновения электронов находилась по формуле, предложенной Кастеном (Castaing, 1960):

$$h = 0.033 \frac{A}{\rho z} E_0^{1.7} \quad (5)$$

(h — в мкм, ρ — в г/см³, E_0 — в кВ). Из рисунка (а) видно, что постоянная температура в центре зонда устанавливается в течение тысячных долей секунды после начала облучения, так что на практике микрозондовый анализ ведется в условиях стационарного распределения температуры. Таким образом, нагрев образцов может быть в принципе установлен с помощью только одной теплофизической постоянной — коэффициента теплопроводности, что позволяет расширить круг веществ, для которых возможны вычисления.

На рисунке (б) показано, что температура быстро падает в направлении от поверхности в глубь мишени. Тем самым подтверждается возможность микрозондового исследования минералогических шлифов, представляющих собой пластинки породы толщиной 20—30 мкм, наклеенные на стекло. Необходимо только применять для склеивания эпоксидную смолу, а не бальзам, поскольку при исследовании последнего часто наблюдается вспучивание шлифов уже при их помещении в вакуум.

В табл. 1 сравниваются результаты расчета температуры по формулам (1) и (4). В обоих случаях принималось, что $d = d_0 + 2h$. Время нагрева было достаточным для достижения стационарных условий. В целом согласие между способами расчета можно признать удовлетворительным, тем более что теплофизические характеристики минералов все еще остаются слабоизученными. При расширении пучка электронов (такой прием часто применяется на практике) формула Кастена дает заниженные значения температуры, однако по абсолютной величине расхождение невелико из-за слабого нагрева.



Зависимость температуры в центре электронного зонда на поверхности мишени от времени нагрева (а) и ее распределение по глубине (б) для мусковита (1) и диопсида (2).

$$I=10^{-7} \text{ А, } E_0=15 \text{ кВ, } d_0=1 \text{ мкм.}$$

Из табл. 1 видно, что температура относительно слабо зависит от E_0 , отражая противоречивый характер действия двух факторов: роста энергии электронов при увеличении ускоряющего напряжения и одновременного усиления проникновения электронов в мишень, что ведет к уменьшению объемной плотности выделяемой теплоты. Как правило, для снижения нагрева следует работать при оптимальном с точки зрения генерации рентгеновского излучения напряжении, что дает возможность соответственно снизить ток зонда.

Таблица 1

Температура нагрева лейцита, °С, вычисленная различными способами [$I=10^{-7}$ А, $\lambda=1.15$ Вт/(м·град), $\rho=2480$ кг/м³]

E_0 , кВ		5	10	15	20	25	30	40
$d_0=0$	По (1)	0.84	2.7	5.5	8.9	13.0	17.8	29.0
	По (4)	247	151	114	93	80	70	57
$d_0=10$	По (1)	19	32	40	43	45	45	42
	По (4)	25	40	47	49	48	46	42
$d_0=50$	По (1)	4	8	11	14	16	18	21
	По (4)	6	10	15	18	20	22	24

Основной недостаток рассмотренных моделей теплового источника заключается в неопределенности понятия «диаметр зонда». Строго говоря, область, в которой электроны теряют свою энергию, не имеет резких границ, а распределение энергетических потерь неоднородно как по глубине мишени, так и в сечениях, параллельных ее поверхности. Поэтому дальнейшее уточнение метода расчета температуры должно основываться на учете этой неоднородности. Будем считать, что распределение энергетических потерь имеет вид функции нормального распределения:

$$\bar{Q}(r', z') = \text{const} \exp(-dr'^2 - \beta z'^2). \quad (6)$$

Значение постоянной найдем из условия нормировки

$$IE_0 = \text{const} \int_0^{2\pi} \int_0^h \int_0^{d/2} \exp(-dr'^2 - \beta z'^2) r' dr' d\theta dz'.$$

Интегрируя теперь выражение (2) при $r=0$ и $z=0$, найдем температуру в центре зонда на поверхности мишени

$$T(t) = \frac{2\alpha \sqrt{\beta} IE_0}{\pi^{3/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha d^2}{4}\right) \right] \text{erf}(h \sqrt{\beta}) \varphi c} \times \\ \times \int_0^t \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-\alpha d^2}{16au}\right) \right] \text{erf}\left(h \sqrt{\frac{y}{4au}}\right) du}{x \sqrt{y}}, \quad (7)$$

где $x = 4au\alpha + 1$; $y = 4au\beta + 1$.

Зададим α и β , принимая, что на нижней и боковой поверхностях цилиндра плотность выделяющейся теплоты не превышает 1% от соответствующего максимального значения, т. е.

$$\exp\left(-\frac{\alpha d^2}{4}\right) \leq 0.01 \quad \text{при} \quad z' = 0;$$

$$\exp(-\beta h^2) \leq 0.01 \quad \text{при} \quad r' = 0.$$

Тогда

$$\alpha = \frac{4 \ln 100}{d^2} = \frac{18.42}{d^2}; \quad \beta = \frac{\ln 100}{h^2} = \frac{4.61}{h^2}$$

и в итоге

$$T(t) = \frac{14.4 IE_0}{d^2 h \varphi c} \int_0^t \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{\alpha d^2}{16au}\right) \right] \text{erf}\left(h \sqrt{\frac{y}{4au}}\right) du}{x \sqrt{y}}. \quad (8)$$

Сделанные допущения содержат в себе известную неопределенность, однако она слабо сказывается на конечных результатах, что

было выяснено контрольными расчетами, выполненными при более жестких условиях:

$$\exp\left(-\frac{ad^2}{4}\right) = \exp(\beta h^2) = 0.001.$$

С помощью выражения (8) были рассчитаны температуры нагрева 43 минералов в диапазоне ускоряющих напряжений от 10 до 40 кВ. Теплофизические характеристики минералов заимствовались из работ Ф. Берча и др. (1949), Р. Е. Кржижановского (1973). В табл. 2 приведены результаты вычислений для некоторых минералов, являющихся представителями определенных видов соединений: силикатов, окислов, сульфатов, карбонатов, фторидов и сульфидов. Полученные данные имеют определенный практический интерес.

Таблица 2

Температура нагрева минералов, °С, вычисленная с учетом неоднородности энергетических потерь электронов ($I = 10^{-7}$ А)

Минерал	λ , Вт/(м · град)	ρ , кг/м ³	E_0 , кВ							
			10	15	20	25	30	40	15	15
			d_0 , мкм							
			1	1	1	1	1	1	10	20
Лейцит	1.15	2480	207	172	147	129	115	95	88	57
Слюда	2.47	2840	95	80	68	60	53	44	40	26
Пироп	3.18	3750	104	90	78	69	62	52	38	23
Кварц	7.7	2650	32	27	23	20	18	15	13	8
Магнхромит	2.54	4230	132	116	101	89	80	67	47	28
Барит	1.33	4500	203	177	154	136	122	102	74	45
Кальцит	3.6	2720	88	74	64	56	50	41	36	23
Флюорит	8.0	3180	35	30	26	22	20	17	13	8
Халькопирит	8.2	4090	39	34	30	26	24	20	14	9

Сравнение результатов расчета по выражениям (4) и (8) показало, что температура существенно зависит от закона выделения теплоты в облучаемом объеме. Температура, вычисленная с учетом неоднородности энергетических потерь, оказалась выше примерно в 1.9 раза. Следовательно, для приближенных расчетов можно использовать формулу Кастена с увеличенным коэффициентом:

$$T = 0.9 \frac{IE_0}{\lambda d} \quad (9)$$

и учитывать, что $d = d(d_0, E_0)$.

Зависимость температуры от размера и формы теплового источника, а также от закона выделения тепла значительно ограничи-

вает точность расчетов. Дальнейший прогресс в этом отношении тесно связан с развитием теории формирования зонда с помощью конкретной электронно-оптической системы и теории рассеяния электронов в веществе, т. е. с вопросами, представляющими непосредственный интерес для выяснения локальности микронзондовых исследований. К другим ограничивающим факторам относятся анизотропия минералов, зависимость их теплопроводности от температуры, а также недостаточность и неопределенность данных по теплофизическим характеристикам минералов.

Список литературы

- Берч Ф., Шерер Дж., Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. М., ИЛ, 1949. 303 с.
Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., «Наука», 1964. 487 с.
Кржижановский Р. Е. Теплофизические свойства неметаллических материалов. Л., «Энергия», 1973. 333 с.
Castaing R. Electron Probe Microanalysis. — In: Adv. in Electronics and Electron Physics. N. Y., Acad. Press, 1960, v. 13, p. 317—386.

УДК 549.082 [543.422.8 : 537.533.35]

Н. В. Тронева, А. И. Цепин (СССР)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МИНЕРАЛОВ НА ПРАВИЛЬНОСТЬ МИКРОЗОНДОВОГО АНАЛИЗА

N. V. Troneva, A. I. Tsepina (USSR)

INFLUENCE OF ELECTRIC CONDUCTIVITY OF MINERALS ON MICROPROBE

The microprobe analysis of typomorphic minerals must be especially precise and sensitive when it comes to studying the dependences of stoichiometric features on the forming conditions. For example, a definition of the temperature of arsenopyrite formation (precision — 50° C) demands 0.5% rel. precision in determination of As and S. As it had been shown in our previous work, the conductive coating of a sample does not wholly preclude the influence of the negative volume charges, accumulated in the region of probing. Its effect is translated in decreasing depth of electron penetration, in a redistribution of the current of the absorbed electrons between the sample proper and the coating (the latter receives more) and in a drop of the working voltage E by ΔE value. The relative value $\Delta E/(E - E_x)$ depends on the energy of excitation in the series, where the analytical line λ_x to the examined element belongs. If not considered and corrected, this effect may result in overestimating the contents of the elements with small E_x (S in sulphosalts, Si in silicates, Pb in polibasite, etc.), the total being understated. For instance, in sphalerite having a low conductivity, the total value drops to 92% and the atomic content rises by 8% as compared to that of a conductive sample. In a scheelite analysis the nominal working voltage $E=20$ kV dropped to such extent that tungsten's series did not exit ($E_x=12$ kV). CaK_α and WM_α analyses with CaF_2 standards misrepresented the Ca—W correlations. The present work gives the results of an experimental study of isochromates of a charac-

teristic X-ray mineral spectrum compared to standards. We have elaborated a technique of finding corrections taking into account the displacement of isochromates (depending curves of specific intensity of the analytical lines v. voltage). This technique consists of a comparison of *isochromate* of the conductive standard with the hypotetic line of the sample. Then the first approximation of a displacement must be found as well as the hypotetic specific intensity of the standard, the displacement being considered. The iterative possibility of approximation of $F_j(C_j)$ by a linear function depends on the absence of a correction for fluorescence in the discussed system.

The suggested technique has been approved in tests on different model compositions. It has been found that the relative difference between F_j found by the graphic method and that of calculated by EC according to the method of I. B. Borovski and V. I. Rydник does not exceed 3% being less than 1% in the majority of cases.

The time expended for the determination of all F_j in a five-component system does not exceed 5 min, wich is comparable to the time of F_j calculation by a PDP-8F EC (about 1 min).

Известно, что большие ошибки микрозондового анализа наблюдаются при большой разнице состава, физико-химических и механических свойств, а также нарушений однозначности условий установки в держателе прибора анализируемого образца и эталон-реперов (Тронева и др., 1972а, б). Представляет зачастую непреодолимые трудности как подбор эталонов близкого состава и свойств, так и реальная оценка ошибок, обусловленных каждым из этих факторов в отдельности.

В настоящей работе была поставлена задача разработки полуэмпирического способа оценки и исключения ошибок за счет плохой электрической проводимости в цепи тока поглощенных электронов при микрозондовом анализе минералогических образцов на микрозонде MS-46 КАМЕКА, выполняющемся с целью выявления нарушений стехиометрии.

Объектами служили минералогические образцы с известным составом и типом проводимости анализируемых минеральных фаз: сфалеритов, блеклых руд, сульфосолей сурьмы и висмута, шеелита, стекол, породообразующих минералов. В качестве эталонов использованы чистые металлы, окислы, сульфиды и другие соединения с известной структурой, составом, свойствами. Расчет поправок производился на ЭКВМ НР-9830 А и на ЭВМ БЭСМ-6 по программам авторов (Тронева и др., 1975; Цепин и др., 1978) методом ZAF.

Одновременно ставилась задача выявления особенностей электрических и других свойств как самих минеральных фаз, так и электрической проводимости в цепи тока поглощенных электронов в целом. Эти фактические данные могут представить интерес для геологов ввиду того, что способов измерения электрофизических параметров в микрообъемах на микроном уровне не существует. В то же время для образцов минералов большего размера известны значительные вариации диэлектрической проницаемости, теплопроводности, удельного сопротивления, типа проводимости в за-

висимости от условий формирования месторождений, составов парагенезисов (Ракчеев, 1976).

Микрозонд является представителем семейства электровакуумных электронных приборов (Шульман, Фридрихов, 1977), для которых известен сдвиг анодной характеристики по току при подаче отрицательного смещения на сетку и сдвиг по потенциалу мишени при ее плохой электрической проводимости за счет поляризации, накопления отрицательного заряда. В области малых напряжений состояние системы является неравновесным, стекание заряда происходит в форме хаотичных разрядов. При этом нарушается стабильность работы микрозонда, и количественные измерения становятся невозможными. Нестабильность проявляется в том, что «прыгает» ток, «ползает», расширяется зонд, меняют форму и сдвигаются линии рентгеновского спектра. Эти сдвиги связаны как с нарушением геометрических условий фокусировки линий, так и с расщеплением внутренних рентгеновских уровней вследствие поляризации атомов анализируемого образца. Подобные явления наблюдались неоднократно и ранее для рентгеновских эмиссионных (первичных) спектров легких элементов по сравнению со спектрами флуоресценции (Демехин, Блохин, 1964), а также в области рентгеноэлектронных спектров полимеров, силикатов и т. п. ((Jørgensen, 1977).

Для обеспечения стабильных условий проведения анализа на микрозонде на поверхность образца обычно наносят токопроводящее покрытие, например углеродную пленку толщиной 200—500 Å, а от анализируемого зерна минерала к держателю проводят «дорожки» из серебряной эмульсии. Эти процедуры вносят некоторые дополнительные ошибки. Так, слой углерода толщиной 100 Å замедляет пучок электронов с энергией 10 кВ на 0.025 кВ, а слой золота той же толщины — на 0.2 кВ (Нильссон, 1956). Со сдвигами напряжения и тока связаны изменения коэффициентов упругого и неупругого рассеяния электронов, функции распределения интенсивности рентгеновского излучения по глубине образца, поглощение в самом покрытии и т. д. Эти изменения необходимо учитывать при расчете поправок (Куприянова, Сысоева, 1978).

Физическими причинами сдвигов тока и напряжения могут быть также загрязнение поверхности образца, его пористость, плохая проводимость сопутствующих и окружающих фаз, нарушения контакта образца с держателем, плохой контакт в цепи тока поглощенных электронов на разъемах.

Стекание заряда в области больших ускоряющих напряжений для образцов с большими коэффициентами вторичной эмиссии может происходить равновесно и без нанесения токопроводящего покрытия. Контакт с держателем в этом случае также обеспечивают токопроводящей «дорожкой». Равновесие устанавливается между приложенным полем и полем объемного заряда со сдвигом энергии и тока поглощенных электронов в сторону меньших значений.

При расчете поправок на разницу состава образца и эталонов методом ZAF важно знать истинное значение энергии падающих электронов на поверхности образца. Для этого следует определить величину сдвигов тока и ускоряющего напряжения вследствие плохой электрической проводимости. Эстилл (Estill, 1972) предложил использовать для этой цели изменение положения максимума интенсивности непрерывного рентгеновского спектра для диэлектрика по сравнению с проводником, а также изменение начала возбуждения характеристического рентгеновского спектра. Им было найдено экспериментально, что отрицательный поверхностный потенциал для разных образцов-диэлектриков может достигать 4—8 кВ при напряжениях 15—30 кВ. Т. А. Куприянова (1978а) применила аналогичный способ для уточнения методики экстраполяции к потенциалу возбуждения в случае плохо проводящих образцов. Она учла сдвиги изохромат ZnK_{α} для сфалеритов с разной проводимостью по сравнению с эталоном Zn 100%. Были зафиксированы сдвиги от 0.2 до 2 кВ и более и было показано, что они уменьшаются при освещении образца с помощью осветителя микроскопа вследствие возникновения фотоэлектронной проводимости.

Определение сдвигов интенсивности, тока, напряжения расчетным способом. При расчете поправок методом ZAF по результатам измерений для образцов с плохой электрической проводимостью получаются заниженные значения сумм концентраций компонентов и наблюдаются нарушения стехиометрических отношений компонентов. Это происходит потому, что условия расчета поправок не соответствуют условиям измерения интенсивности. Предлагаемый в настоящей работе способ уточнения этих условий основан на измерении сдвигов тока и сопоставлении измеренной и ожидаемой при номинальном напряжении относительной интенсивности каждого элемента с проводящим эталоном. При этом предполагается активное использование условия нормировки. Применение условия нормировки вполне обосновано физически и математически. Без него решение системы однородных уравнений связи интенсивности с концентрацией неопределенно, а если и получается, то только благодаря случайным и систематическим ошибкам измерения. В упомянутых программах авторов это условие используется для сходимости итерационного процесса. В целом ряде других программ математической обработки микронзондовых данных с помощью условия нормировки вычисляют неопределяемые элементы, например кислород. В программах для рентгенофлуоресцентного анализа условие нормировки используется еще более активно, например для учета влияния потерь при прокаливании, пористости, крупности частиц, различной степени разбавления образцов и эталонов (Furmel e. a., 1978).

Сдвиг напряжения в образце с плохой проводимостью по отношению к проводящему эталону означает, что минимальная энергия, необходимая для ионизации атома на данном рентгеновском

уровне E_x , должна быть увеличена на порцию ΔE , компенсирующую энергию поля наведенного отрицательного заряда непроводящего образца. С учетом возможностей ввода исходных данных в программах для ЭВМ идеальными должны быть условия измерения непроводящего образца — ускоряющее напряжение $E + \Delta E$, если проводящий эталон измерен при напряжении E . Однако ΔE заранее неизвестно. Кроме того, необходимо учесть уменьшение тока поглощенных электронов для непроводящего образца по сравнению с проводящим эталоном. Комбинируя результаты измерения интенсивностей, токов при ускоряющем напряжении E и вычисления поправок для E , $E - \Delta E$, $E + \Delta E$, можно получить оценку ΔE и вычислить состав образца, не прибегая к дополнительным измерениям при $E + \Delta E$.

Введем следующие обозначения: N — число элементов в образце; Z — атомный номер элемента; Z^* — эффективный атомный номер образца; C — весовая концентрация определяемого элемента; I — абсолютная интенсивность выходящего из образца излучения этого элемента; P — поправка образца или эталона для определяемого элемента в методе ZAF; E — ускоряющее напряжение; i — ток поглощенных электронов; ΔE — энергетический сдвиг в непроводящем образце по сравнению с проводящим эталоном; Δi — сдвиг (абсолютное уменьшение) тока в непроводящем образце по сравнению с проводящим того же состава; K — отношение интенсивностей линий в образце и эталоне, умноженное на концентрацию в эталоне; i_r — отношение токов поглощенных электронов в образце и эталоне. Подстрочные символы «обр» и «эт» относятся к образцу и эталону, «изм» и «выч» — к измеренным и вычисленным значениям, «испр» — к исправленным на сдвиги значениям.

Метод ZAF основан на пропорциональности выходящей интенсивности и концентрации определяемого элемента, которую можно представить в форме

$$C = I^E / P_{\text{изм}}^E = I^{E+\Delta E} / P^{E+\Delta E} = I^{E-\Delta E} / P^{E-\Delta E} = \dots \quad (1)$$

В используемых программах определяемая концентрация проводящих образцов находится по соотношениям, вытекающим из (1):

$$C_{\text{обр}} = C_{\text{эт}} \frac{I_{\text{обр}}^E}{I_{\text{эт}}^E} \frac{P_{\text{эт}}^E}{P_{\text{обр}}^E} = C_{\text{эт}} \frac{I_{\text{обр}}^{E-\Delta E}}{I_{\text{эт}}^{E-\Delta E}} \frac{P_{\text{эт}}^{E-\Delta E}}{P_{\text{обр}}^{E-\Delta E}} = C_{\text{эт}} \frac{I_{\text{обр}}^{E+\Delta E}}{I_{\text{эт}}^{E+\Delta E}} \frac{P_{\text{эт}}^{E+\Delta E}}{P_{\text{обр}}^{E+\Delta E}}$$

Запишем (1) в другой форме:

$$\frac{I_{\text{обр}}^E}{I_{\text{обр}}^{E-\Delta E}} = \frac{P_{\text{обр}}^E}{P_{\text{обр}}^{E-\Delta E}} \quad \text{и} \quad \frac{I_{\text{обр}}^E}{I_{\text{обр}}^{E+\Delta E}} = \frac{P_{\text{обр}}^E}{P_{\text{обр}}^{E+\Delta E}}$$

Разделим числитель и знаменатель левой части на $I_{\text{эт}}^E$ и умножим на $C_{\text{эт}}$:



$$\frac{\frac{I_{\text{обр}}^E}{I_{\text{эт}}^E} C_{\text{эт}}}{\frac{I_{\text{обр}}^{E-\Delta E}}{I_{\text{эт}}^E} C_{\text{эт}}} = \frac{P_{\text{обр}}^E}{P_{\text{обр}}^{E-\Delta E}} \quad \text{и} \quad \frac{\frac{I_{\text{обр}}^E}{I_{\text{эт}}^E} C_{\text{эт}}}{\frac{I_{\text{обр}}^{E+\Delta E}}{I_{\text{эт}}^E} C_{\text{эт}}} = \frac{P_{\text{обр}}^E}{P_{\text{обр}}^{E+\Delta E}}.$$

Учитывая принятые обозначения, запишем соотношения, которые могут быть использованы для нахождения сдвига ΔE и концентрации $C_{\text{обр}}$:

$$P_{\text{обр}}^{E-\Delta E} = P_{\text{обр}}^E \frac{(K_{\text{изм}}^{E-\Delta E})_{\text{испр}}^{\Delta i}}{K_{\text{выч}}^E}; \quad (2)$$

$$[(K_{\text{изм}}^{E-\Delta E})_{\text{испр}}^{\Delta i}]_{\text{испр}}^{\Delta E} = K_{\text{выч}}^E \frac{P_{\text{обр}}^{E+\Delta E}}{P_{\text{обр}}^E}.$$

Пропорциональность интенсивности и концентрации по (1) позволяет записать:

$$\frac{C_{\text{обр}}}{C_{\text{эт}}} = \frac{I_{\text{обр}}^{E+\Delta E}/P_{\text{обр}}^{E+\Delta E}}{I_{\text{эт}}^E/P_{\text{эт}}^E} = \frac{I_{\text{обр}}^{E+\Delta E}}{I_{\text{эт}}^E} \frac{P_{\text{эт}}^E}{P_{\text{обр}}^{E+\Delta E}}.$$

Разделив числитель и знаменатель на $I_{\text{эт}}^E$ и перенеся в правую часть $C_{\text{эт}}$, получим:

$$C_{\text{обр}} = [(K_{\text{изм}}^{E-\Delta E})_{\text{испр}}^{\Delta i}]_{\text{испр}}^{\Delta E} \frac{P_{\text{эт}}^E}{P_{\text{обр}}^{E+\Delta E}}. \quad (3)$$

Вычислив по (2) $P_{\text{обр}}^{E-\Delta E}$, можно найти $E - \Delta E$ и ΔE по графику зависимости $P_{\text{обр}}(E)$. Для численного решения (2) нужно исправить $K_{\text{изм}}^{E-\Delta E}$ на сдвиг тока по формуле

$$(K_{\text{изм}}^{E-\Delta E})_{\text{испр}}^{\Delta i} = K_{\text{изм}}^{E-\Delta E} \frac{i_r^{Z*}}{i_{r\text{изм}}^{Z*}};$$

i_r^{Z*} можно определить с помощью расчетных поправок на атомный номер (R/S) (Тронева и др., 1972б):

$$(R/S)_r = \alpha i_r,$$

где $(R/S)_r = (R/S)_{\text{эт}} / (R/S)_{\text{обр}}$ для ускоряющего напряжения E ; $i_r = i_{\text{обр}} / i_{\text{эт}}$; $\alpha = \alpha_0 \approx 1$ для проводящих образцов и эталонов и $\alpha \gg 1$ для непроводящих образцов с проводящими эталонами. Для $\alpha \gg 1$ получается:

$$\Delta i_r = \frac{1}{\alpha_0} (R/S)_r - i_{r\text{изм}},$$

где $1/\alpha_0 (R/S)_r = i_{r\text{выч}}$.

В данной работе для определения сдвигов тока строились калибровочные графики зависимости измеренных отношений токов проводящих стандартных образцов к образцу-реперу от эффективных атомных номеров Z^* этих образцов для серии ускоряющих

напряжений. Стандартными образцами служили чистые элементы, а также бинарные и тройные природные и синтезированные соединения с известной структурой и составом. Эффективный атомный номер вычисляли по атомным концентрациям каждого из компонентов по формуле

$$Z^* = \frac{\frac{C_1}{A_1} Z_1 + \frac{C_2}{A_2} Z_2 + \frac{C_3}{A_3} Z_3 + \dots + \frac{C_N}{A_N} Z_N}{\frac{C_1}{A_1} + \frac{C_2}{A_2} + \frac{C_3}{A_3} + \dots + \frac{C_N}{A_N}}$$

Как видно из рис. 1, калибровочный график для данного ускоряющего напряжения криволинеен и по своей форме напоминает кривую $R = R(Z)$. Точки для контрольных образцов известного состава с плохой проводимостью (не напыленных углеродом С) не ложатся на эту кривую, а располагаются гораздо ниже. Это также согласуется с резким уменьшением величины $R(Z) = 1 - \eta(Z)$ вследствие увеличения коэффициента обратного рассеяния электронов для образцов с плохой проводимостью.

Графики, подобные приведенному на рис. 1, служили для нахождения $i_{r\text{внч}}$ при данных E и Z^* . Переход от эталона-репера Cu 100% к рабочим эталонам, использованным при измерениях интенсивности определяемого элемента, производился по простому соотношению

$$i_r = \frac{i_{\text{обр}}}{i_{\text{эт}}} = \frac{i_{\text{обр}}}{i_{\text{Cu}}} \frac{i_{\text{эт}}}{i_{\text{Cu}}}$$

Необходимо обратить внимание на то, что сдвиги напряжения и тока являются относительными величинами по определению, т. е. они различны для одного и того же определяемого элемента с разными эталонами и для разных элементов и разных серий.

Сопоставление сдвигов для разных непроводящих образцов известного состава с одним и тем же проводящим эталоном для данного элемента открывает возможности изучения электрофизических свойств и особенностей строения атомных рентгеновских уровней этих образцов.

Исправление кажущихся нарушений стехиометрии и занижений сумм в результатах микронного анализа. Оценочными критериями правильности результатов микронного анализа служили суммы концентраций компонентов, их стехиометрические соотношения, соотношения результатов определения каждого из компонентов при разных ускоряющих напряжениях:

$$\begin{aligned} C_1 + C_2 + \dots + C_N &= 100\%; \\ C_1/A_1 : C_2/A_2 : \dots : C_N/A_N &= (\text{ФК})_1 : (\text{ФК})_2 : \dots : (\text{ФК})_N; \\ C_1^{E_1} = C_1^{E_2} = \dots = C_1^{E_M}; \\ C_2^{E_1} = C_2^{E_2} = \dots = C_2^{E_M}; \\ &\dots \end{aligned} \quad (4)$$

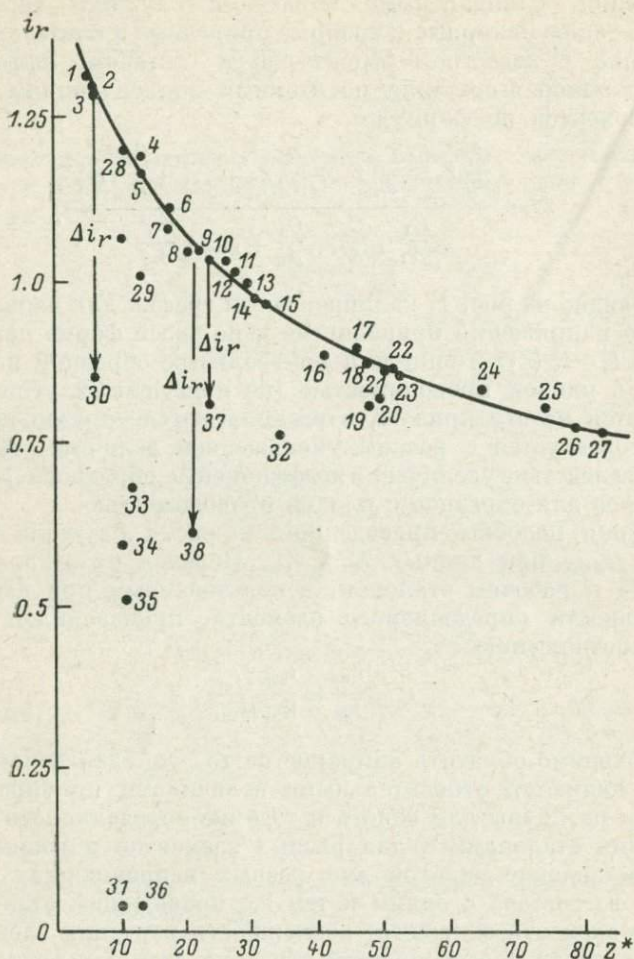


Рис. 1. Зависимость отношения токов от эффективного атомного номера для стандартных проводящих и контрольных плохих проводящих образцов.

1 — В; 2 — С; 3 — LiF+C; 4 — Al; 5 — CaF₂+C; 6 — FeCr₂O₄; 7 — Fe₃O₄; 8 — FeS₂; 9 — CuFeS₂; 10 — V; 11 — Fe; 12 — Co; 13 — Cu; 14 — NiAs; 15 — GaAs; 16 — CdSe; 17 — Pd; 18 — Ag; 19 — HgS; 20 — PbS; 21 — Sn; 22 — Sb; 23 — Te; 24 — PdBi; 25 — W; 26 — Au; 27 — Bi; 28 — SiO₂+C; 29 — TiO₂; 30 — BN; 31 — SiO₂; 32 — Se; 33 — Mg₂SiO₄; 34 — Al₂O₃; 35 — MnCO₃; 36 — CaF₂; 37 — ZnS; 38 — CaWO₄+C.

В табл. 1 приведен пример экспериментального исправления результатов микрозондового анализа, не удовлетворяющих критериям правильности (4). Образцами служили зерна сфалерита, упакованные в полистироловую шашку и напыленные углеродом. Вследствие плохого контакта с держателем образца при ан. 1 получились заниженные токи, заниженные суммы концентраций и обнаружилось кажущееся нарушение стехиометрии. Оно выра-

Таблица 1

Исправление микрондовых анализов сфалерита

Номер анализа	Электропроводность	Напряжение, кВ, ток, нА	Параметр	CdL_{α} (CdSe)	FeK_{α} (Fe100%)	SK_{α} (CuFeS ₂)	ZnK_{α} (Zn100%)
1	Плохая	20, 40	K	0.17	10.67	31.35	22.66
			P	1.3463	0.9868	1.0902	1.1199
			C	0.23	10.64	34.18	47.77
			ФК	0.002	0.191	1.072	0.735
2	Хорошая	20, 50	K	0.12	12.05	30.19	47.36
			P	1.3274	0.9867	1.1077	1.1141
			C	0.16	11.89	33.44	52.76
			ФК	0.001	0.206	1.011	0.782

Примечание. В скобках указан эталон.

зилось в завышении формульного количества серы почти на 7% и соответствующем занижении цинка и железа. В ан. 2 это завышение серы составляет всего 1%, т. е. практически незначимо или может быть объяснено влиянием напыления.

Завышение серы и занижение цинка и железа получается при нарушении электрической проводимости различным из-за разного вклада сдвигов тока и напряжения в интенсивность аналитических линий каждого из названных элементов. Для цинка и железа этот вклад больше, чем для серы, так как ускоряющее напряжение ме-

Таблица 2

Вычисление сдвигов тока, напряжения, интенсивности WL_{α} (эталон W100%) в шеллите по формулам (2), (3) и рис. 1

Данные измерений и вычислений	Рабочее напряжение, кВ		
	15	20	26.5
$K_{изм}^E$, %	42.68	49.13	53.37
$K_{выч}^E$, %	49.32	51.88	54.18
$i_{r изм}^E$	0.97	1.00	1.03
$i_{r выч}^E$	1.31	1.31	1.31
$P_{обр}^E$	0.5618	0.4798	0.4073
$P_{обр}^{E-\Delta E}$	0.6369	0.5952	0.5102
$E - \Delta E$	12	14	17
ΔE	3	6	9.5
$E + \Delta E$	18	26	36
$P^{E+\Delta E}$	0.5089	0.4111	0.3270
$K^{E+\Delta E}$	44.67	44.40	43.50

Таблица 3

Вычисление сдвигов тока, напряжения, интенсивности SaK_{α} (эталон CaF_2+C) в шеелите по формулам (2), (3) и рис. 1

Данные измерений и вычислений	Рабочее напряжение, кВ		
	15	20	26.5
$K_{изм}^E$	11.43	9.80	8.31
$K_{выч}^E$, %	11.42	9.34	7.45
$i_{r изм}^E$	0.66	0.68	0.70
$i_{r выч}^E$	0.927	0.927	0.927
$P_{обр}^E$	0.3378	0.2430	0.1669
$P_{обр}^{E-\Delta E}$	0.4740	0.3476	0.2465
$E - \Delta E$	10.6	14.7	20
ΔE	4.4	5.3	6.5
$E + \Delta E$	19.4	25	33
$P^{E+\Delta E}$	0.2440	0.1812	0.1160
$K^{E+\Delta E}$	8.24	6.96	5.18

нее чем в 3 раза превышает потенциал возбуждения цинка и железа (K -серия), но более чем в 10 раз — потенциал возбуждения серы. При таком ускоряющем напряжении интенсивность характеристического спектра серы достигает насыщения, очень медленно меняется с увеличением и уменьшением напряжения, в то время как для цинка и железа это изменение подчиняется параболическому закону.

В табл. 2—4 приведены примеры расчетного исправления результатов микронного анализа напыленного зерна стехиометрического шеелита при заниженном токе поглощенных электронов и трех различных значениях ускоряющего напряжения. Образцом служил аншлиф с включениями зерен шеелита в кварце. Положение зонда в перекрестии контролировалось визуально по интенсивной катодолюминесценции шеелита.

Из табл. 2—4 видно, что сдвиги напряжения сильнее зависят от ускоряющего напряжения с эталоном-металлом. Большая абсолютная величина отрицательных энергетических сдвигов хорошо согласуется с прекращением возбуждения L -серии вольфрама в отсутствие напыления образца шеелита. Разница сдвигов в зависимости от выбранного эталона проявляется также и в ходе изохромат WL_{α} и SaK_{α} по сравнению с вычисленными относительными интенсивностями (рис. 2).

Повышение чувствительности метода к особенностям физических свойств непроводящих минеральных образцов способом изохромат и способом дифференцирующего эффекта обратной связи

Таблица 4

Результаты количественного микрозондового анализа стехиометрического шеелита с исправлением на сдвиги напряжения, тока, интенсивности

Данные измерений и вычислений		WL_{α}	CaK_{α}	O	Сумма
1 изм.	$i_{изм}$	16.5	16.5	—	—
	$i_{выч}$	—	—	—	—
	E	15	15	—	—
	$E + \Delta E$	—	—	—	—
	K	42.68	11.43	15.70	69.81
	C	55.79	13.90	20.11	89.80
	ФК	0.955	1.091	3.954	—
1 выч.	$i_{изм}$	16.5	16.5	—	—
	$i_{выч}$	22.3	22.3	—	—
	E	15	15	—	—
	$E + \Delta E$	18	19.4	—	—
	K	44.67	8.24	14.95	67.86
	C	63.79	13.46	22.02	99.27
	ФК	1.011	0.979	4.010	—
2 изм.	$i_{изм}$	17	17	—	—
	$i_{выч}$	22.3	22.3	—	—
	E	20	20	—	—
	$E + \Delta E$	—	—	—	—
	K	49.12	9.80	16.88	75.73
	C	60.79	14.55	21.77	97.11
	ФК	0.963	1.058	3.964	—
2 выч.	$i_{изм}$	17	17	—	—
	$i_{выч}$	22.3	22.3	—	—
	E	20	20	—	—
	$E + \Delta E$	26	25	—	—
	K	44.44	6.96	14.38	65.78
	C	63.69	13.91	22.17	99.77
	ФК	1.000	1.002	3.999	—
3 изм.	$i_{изм}$	17.5	17.5	—	—
	$i_{выч}$	22.3	22.3	—	—
	E	26.5	26.5	—	—
	$E + \Delta E$	26.5	26.5	—	—
	K	53.37	8.31	17.25	78.93
	C	63.14	15.63	22.72	101.49
	ФК	0.957	1.087	3.956	—
3 выч.	$i_{изм}$	17.5	17.5	—	—
	$i_{выч}$	22.3	22.3	—	—
	E	26.5	26.5	—	—
	$E + \Delta E$	36	33	—	—
	K	43.50	5.18	13.42	62.10
	C	62.85	13.50	21.79	98.14
	ФК	1.005	0.990	4.005	—

Примечания. 1. В ан. 1–3 выч частные поправки для эталонов взяты при напряжениях E.

2. Коэффициенты поглощения по Хейриху; $\sigma = 2.39$.

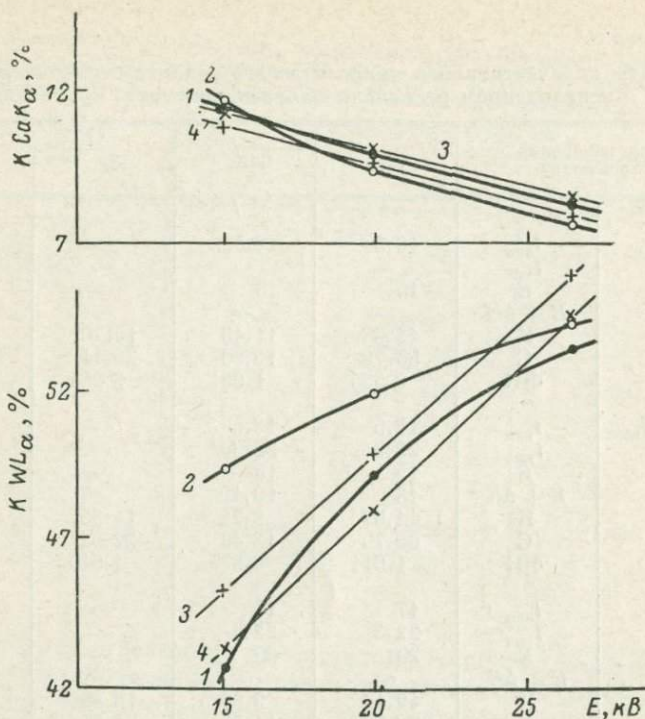


Рис. 2. Измеренные и вычисленные значения относительных интенсивностей K для CaK_α и WL_α в CaWO_4 при ускоряющих напряжениях 15, 20 и 26.5 кВ.

1 — измерения; 2 — расчет ZAF (E , K); 3 — регрессия 1; 4 — регрессия 2.

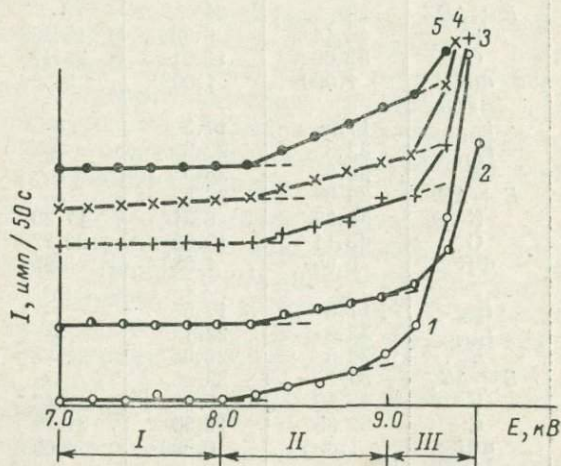


Рис. 3. Изохроматы непрерывного (II) и характеристического (III) спектров при длине волны CuK_α в Cu 100% (1), CuFeS_2 (2), $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (3), Cu_3SbS_4 (4) и CuBiS_2 (5).

по току. В процессе исследования погрешностей за счет плохой проводимости и других свойств образца на результаты количественного микронзондового анализа минеральных фаз были выявлены особенности их электрофизических и других свойств при воздействии пучком электронов высоких энергий. С этой целью был использован способ построения изохромат разных минеральных фаз в одном образце и с одним и тем же эталоном. В таблице 5 приведены результаты количественного анализа нескольких сульфосолей с эталоном CuFeS_2 . Анализы не обнаруживают никаких особенностей, указывающих на влияние недостаточной проводимости. Анализ фаматинита подтверждает правильность дискутируемых в литературе стехиометрических соотношений блеклой руды. В то же время особенности изохромат этих минеральных фаз обнаруживают корреляцию с их типом проводимости (рис. 3).

Как видно из рис. 3, изохроматы непрерывного (II) и характеристического (III) спектра CuK_α обнаруживают незначительные сдвиги (0.2—0.6 кВ) в образцах по сравнению с эталоном Cu 100%. Корреляция с типом проводимости более отчетливо выявляется, после того как результаты непосредственных измерений изохромат пересчитываются на значения $K = I_{\text{обр}}/I_{\text{эт}}$ и направляются на отношение токов $i_{\text{обр}}/i_{\text{эт}}$. Для полупроводника p -типа (блеклой руды) кривая K/C оказалась более пологой, чем для остальных фаз с n -типом проводимости (халькопирит, эмплектит, фаматинит). Замечено также, что для фаз n -типа образуется четкий нагар от зонда, в то время как для блеклой руды он не получается.

На рис. 4 можно видеть кажущуюся «пятнистость» блеклой руды,

Таблица 5
Результаты количественного микронзондового анализа блеклых руд, фаматинита и эмплектита при наличии сдвигов изохромат

Минерал	Пара-метр	Cu	Ag	Fe	Zn	Sn	Bi	Pb	As	Sb	Te	S	Z	Сдвиг изохромат
Эмплектит	C	17.14	0.06	Не обнаружены	Не обнаружены	Не обнаружены	67.71	Не обн.	0.59	2.15	0.05	18.32	100.02	0.2—0.4
	ФК	0.928	0.002	—	—	—	1.016	—	0.027	0.061	0.001	1.966	4.001	
Фаматинит	C	44.37	0.11	0.10	0.05	3.64	Не обнаружены	Не обнаружены	7.45	13.62	0.55	30.11	100.0	0.2—0.4
	ФК	2.960	0.004	0.008	0.003	0.130	—	—	0.422	0.474	0.018	3.981	8.0	
Блеклая руда	C	44.45	0.05	3.42	0.19	0.10	Не обнаружены	Не обнаружены	8.75	16.84	0.41	26.74	100.95	0.2—0.6
	ФК	10.921	0.007	0.956	0.045	0.013	—	—	1.824	2.160	0.050	13.023	28.999	

Примечание. Обр. КБ-4, Средняя Азия, коллекция В. А. Коваленкера, аналитик Н. В. Тронена.

Таблица 6

Результаты количественного микронзондового анализа блеклой руды

Элемент	Места для анализа													
	1-1		1-2		1-3		6-1		6-2		6-3		6-4	
	С	ФК	С	ФК	С	ФК	С	ФК	С	ФК	С	ФК	С	ФК
29Cu	38.76	10.267	38.50	10.233	39.40	10.294	39.20	10.087	39.00	10.079	39.36	10.127	39.02	10.101
47Ag	0.21	0.003	0.27	0.042	0.29	0.045	0.21	0.032	0.23	0.035	0.23	0.035	0.27	0.041
26Fe	3.45	1.040	3.43	1.037	3.40	1.011	3.47	1.016	3.47	1.020	3.48	1.019	3.46	1.019
30Zn	2.81	0.723	2.88	0.744	2.88	0.731	2.91	0.728	2.89	0.726	2.84	0.710	2.85	0.717
80Hg	2.56	0.215	2.49	0.210	2.46	0.204	2.36	0.192	2.51	0.206	2.58	0.206	2.51	0.206
33As	4.01	0.901	4.05	0.913	4.12	0.913	4.19	0.915	4.16	0.912	4.06	0.886	4.13	0.907
51Sb	24.05	3.325	23.99	3.328	23.83	3.250	24.34	3.269	24.02	3.240	24.22	3.253	23.89	3.228
52Te	Не обнаружены													
16S	23.80	12.496	23.71	12.492	24.24	12.553	25.02	12.762	24.95	12.782	25.03	12.765	24.91	12.782
Сумма	99.65	29	99.32	29	100.62	29	101.70	29	101.23	29	101.75	29	101.04	29
Почернение на рис. 4	Серое		Белое		Черное		Белое		Серое		Черное		Темно-серое	

Примечание. Обр. «Канада», материал Н. А. Озеровой, аналитик А. И. Цепин.

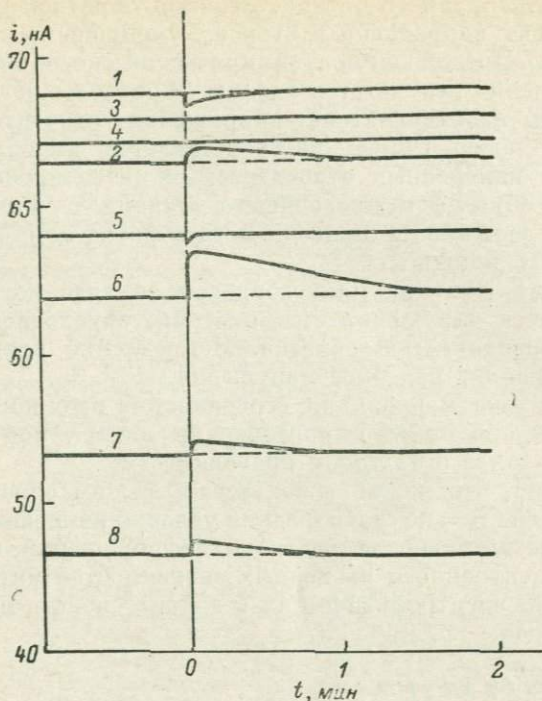


Рис. 5. Временные зависимости тока поглощенных электронов для напыленных образцов-диэлектриков при неподвижном зонде, начиная с момента подачи образца под зонд (0) в режиме обратной связи.

1 — К-стекло; 2 — нефелин; 3 — MgO; 4 — оливин; 5 — Al₂O₃; 6 — SiO₂; 7 — SnO₂; 8 — ThO₂.

которую нельзя объяснить вариациями состава (табл. 6), но которая очень хорошо объясняется дифференцирующей реакцией обратной связи на случайные скопления отрицательного заряда.

Дифференцирующее действие цепи обратной связи можно видеть и на кривых временной зависимости тока при неподвижном зонде или при записи на самописец кривых шагового сканирования (рис. 5). Всплески тока на этих кривых соответствуют начальному моменту установки зонда в данную точку. Равновесие достигается в течение 2—3 мин. Специфическая форма кривой нефелинового стекла может быть объяснена диффузией и возгонкой натрия из зоны зондирования. Эффективный атомный номер увеличивается по мере возгонки Na, что приводит к уменьшению тока. Образование кратера приводит к увеличению тока. Реакция обратной связи показывает, что эффект увеличения кратера сильнее. Для калиевого стекла форма кривой объясняется преобладанием эффекта атомного номера над образованием кратера при диффузии

калия из анализируемого объема. Реакция обратной связи в начальный момент направлена в сторону уменьшения тока.

Выводы. 1. Предложен полуэмпирический способ оценки ошибок и исправления результатов анализа образцов с недостаточной проводимостью на сдвиги тока, напряжения, относительной интенсивности. Способ основан на сопоставлении вычисленных методом ZAF и измеренных относительных интенсивностей плохо проводящего образца и проводящего эталона с поправкой на сдвиг тока за счет плохой проводимости образца по его эффективному атомному номеру.

2. Показано, что при микронзондовом анализе могут возникнуть кажущиеся нарушения стехиометрии, обусловленные недостаточной проводимостью образца. Исправление предложенным способом устраняет подобное нарушение.

3. Установлена корреляция особенностей изохромат сульфосолей меди в сростаниях и образования нагара под действием электронного зонда с их типом проводимости.

4. Показано, что можно использовать режим обратной связи MS-46 с целью не только стабилизации условий измерения, но и повышения чувствительности растровых изображений в токе поглощенных электронов и временных зависимостей интенсивности к особенностям электрофизических и других свойств минералогических образцов.

Список литературы

- Бронштейн И. М., Фрайман Б. С. Вторичная электронная эмиссия. М., «Наука», 1969.
- Демехин В. Ф., Блохин М. А. Флуоресцентные спектры кремния в некоторых соединениях. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1964, 28, № 5, с. 825—829.
- Ильин Н. П., Лосева Л. Е. Количественный рентгеноспектральный микроанализ. — Завод. лабор., 1966, т. XXXIII, № 5, с. 543.
- Куприянова Т. А. Особенности электроннозондового микроанализа фотопроводящих объектов. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. XXII. Л., 1978.
- Куприянова Т. А., Дицман С. А. Использование зависимости интенсивностей линий от ускоряющего напряжения для определения концентраций в рентгеновском микроанализе. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. IX. Л., 1974, с. 174.
- Куприянова Т. А., Сысоева Л. Н. О некоторых источниках ошибок при рентгеноспектральном микроанализе непроводящих объектов. — В кн.: Тезисы докладов XI Международной минералогической ассоциации. Т. II, Новосибирск, 1978, с. 130.
- Нильссон А. Прецизионное определение потенциала К-возбуждения некоторых элементов с дефектами в 3d-оболочке. — В кн.: Проблемы современной физики. Вып. 10. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
- Ракчеев А. Д. К методике выделения равновесных ассоциаций рудных минералов. — Геология руд. месторожд., 1976, т. XVIII, № 3, с. 66.
- Тронева Н. В., Игамбердиев Ш. Х., Цепин А. И., Орлова Е. Г. Дисперсионный анализ результатов массовых определений состава некоторых рудных минералов электроннозондовым методом. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. XI. Л., 1972а, с. 180.

- Тронева Н. В., Лапутина И. П., Цепин А. И., Игамбердиев Ш. Х. Программа дисперсионного анализа и расчета поправок при количественном рентгеноспектральном микроанализе для ЭВМ БЭСМ-6 на языке АЛГОЛ-60. — В кн.: Алгоритмы и программы. Вып. 23, Ташкент, 1975.
- Тронева Н. В., Цепин А. И., Игамбердиев Ш. Х. О необходимости учета типа проводимости минерала при электроннозондовых определениях их состава. — В кн.: Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1971 г., М., 19726, с. 411.
- Цепин А. И., Бороныхин В. А. Программа НР-4 статистической обработки результатов измерений и расчета поправок при количественном рентгеноспектральном микроанализе для ЭКВМ Н. Р. 9830 А с ограниченной памятью. — Труды ЦНИГРИ, 1978, вып. 135.
- Шульман А. Ф., Фридрихов С. А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М., «Наука», 1977.
- Estill W. B. The use of braking and characteristic X-ray spectra for study of surface potential arising in isolators. — In: Seventh National Conference of Electron Probe Analysis. San Francisco, 1972.
- Froser J. Z., Fujuta H., Fitzgerald R. W. A new procedure for quantitative X-ray analysis with electron excitation. — Nat. Res. Bull., 1971, vol. 6, p. 711—724.
- Ненос J. Application de programme COR a la microanalyse par sonde electronique. Document P. E. C. N 61, Centre Nationale d'etudes des telecommunications, 1973.
- Jørgensen Chr. Klixbüll Photo-Electron Spectra of Solid Samples. — Fresenius Z. Anal. Chem., 1977, 288, p. 161—170.
- Turmel S., Le Houillier R., Claisse F. X-ray fluorescence analysis of borate fusion buttons with unknown sample/flux ratio. — Can. J. Spectrosc., 1978, 23, N 4, p. 125—129.
- Zaki A. A., Nossier A., Megahed I. J. The effect of surface oxide on the apparent zero-gap breakdown voltage in mineral oil. — J. Phys. D. Appl. Phys., 1977, vol. 10, 143.

УДК 549.082 [543.422.8 : 537.533.35]

Г. Б. Эдельштейн, Л. В. Казаков (СССР)

ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ УГЛА ПАДЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

G. B. Edelstein, L. V. Kazakov (USSR)

DEPENDENCE OF X-RADIATION INTENSITY ON ELECTRON INCIDENCE ANGLE

The method of a quantitative microanalysis at the arbitrary incidence angle of an electron probe onto a sample plays an important role when studying admixture contents on various faces of minerals by means of an X-ray spectrum microanalysis. To work out such methods there has been carried out a theoretical and experimental study of the characteristic radiation intensity dependence on electron incidence angle to the sample.

The calculations carried out on the basis of ZAF technique take into account the energy distribution of the non-elastically reflected electrons which were obtained on the basis of experimental distribution for transmitted electrons, there have been determined expressions for *R*-backscattering factor as well as for $\Phi(\rho Z)$ -function of depth distribution of an ionization number in a massive

sample at an arbitrary angle of an electron probe incidence on a sample. The $\Phi(\rho Z)$ expression is then applied to modification of Philibert's absorption function.

There has been designed an attachment to a microanalyzer to study experimentally the dependence of X-radiation intensity upon an incidence angle. The attachment provides the change within a wide range of an electron incidence angle onto a sample while an X-ray take-off angle being kept unchanged.

Для исследования содержания примесей на различных гранях минералов с помощью рентгеноспектрального микроанализа важную роль играет методика количественного микроанализа при произвольном угле падения электронного зонда на образец. Разработка такой методики необходима также для решения более общей задачи: совмещения количественного микроанализа с растровым режимом в растровых электронных микроскопах. В настоящее время эта задача решается только на основе расчетов методом Монте-Карло (Bishop, 1968; Duncumb, 1971; Bolon, Lifshin, 1973). Расчеты методом Монте-Карло трудоемки, и поэтому естественны попытки распространить метод ZAF на случай косого падения электронов на образец. В рамках этого подхода были разработаны факторы обратного рассеяния для угла падения 45° (Reed, 1971) и для произвольного угла падения (Лукьянченко и др., 1976). Предпринимались попытки приспособить фактор поглощения $f(\chi)$, разработанный для нормального падения, к косому падению путем введения масштабного множителя $\chi(\theta) = m(\theta)\chi$, где θ — угол падения. Однако и очевидная зависимость $m(\theta) = \cos \theta$, и предложенная Бишопом (Bishop, 1965) зависимость $m(\theta) = 1 - 0.5 \sin^2 \theta$ оказались неудовлетворительными (Abelmann, Jones, 1966). Рассмотрение флуоресценции при косом падении, насколько нам известно, не проводилось.

Теория. С целью распространения метода ZAF на косое падение электронов в настоящей работе проведен расчет интенсивности характеристического рентгеновского излучения в зависимости от условий генерации: ускоряющего напряжения и угла падения. Для определения фактора поглощения при произвольном угле падения будем исходить из модификации полного выражения Филибера, предложенной в работе Руст (Ruste, 1977) и справедливой как для средних и тяжелых, так и для легких элементов:

$$f(\chi) = \frac{1 + \frac{R_0 h}{R_\infty + R_0 h} \frac{\chi}{\sigma}}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma}\right)}, \quad (1)$$

где

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot 10^5}{E_0^n (1 - V^{-n})}, \quad \sigma_0 = 4.5 + 8.95 \exp\left(-\frac{Z^{2.5}}{500}\right); \quad (2)$$

$$n = 1.65 + 1.08 \exp\left(-\frac{Z^2}{100}\right);$$

$$h = 4.6 \cdot 10^{-6} \sigma E_0^{1.5} \sum C_j \frac{A_j}{Z_j^2}; \quad (3)$$

$$R_\infty = 3; \quad (4)$$

R_0 — функция ионизации поверхности.

На основании физического смысла параметров R_∞ и h и использования экспериментальных данных по угловому распределению прошедших электронов (Cosslett, Thomas, 1964) были уточнены формулы (3) и (4):

$$h = 4.6 \cdot 10^{-6} E_0^{1.5} \left(\sum C_j \frac{Z_j^{1.5}}{A_j} \right)^{-1}; \quad (3a)$$

$$R_\infty = 3.31. \quad (4a)$$

Замена формул (3) и (4) на формулы (3a) и (4a) улучшает совпадение значений $f(\chi)$ с экспериментальными результатами и со значениями, полученными методом Монте-Карло.

В выражении для $f(\chi)$ от угла падения θ зависят параметры R_0 и σ . Можно показать, что, например, h не должен зависеть от θ . Чтобы определить зависимость σ от угла падения θ , предположим, что электроны двигаются прямолинейно до тех пор, пока не пройдут путь, равный глубине полной диффузии z_d , после чего они двигаются изотропно. При этом они достигают глубины

$$P_\theta = z_d \cos \theta + P - z_d = P \left[1 + \frac{z_d}{P} (\cos \theta - 1) \right], \quad (5)$$

где P — пробег электрона при нормальном падении. На основе анализа экспериментальных данных (Cosslett, Thomas, 1964) получено:

$$z_d = \frac{12}{Z+8} P_B, \quad (6)$$

где P_B — пробег по Бете. Тогда

$$P_\theta = P \left[1 + \frac{12k}{Z+8} (\cos \theta - 1) \right], \quad (7)$$

где $k = P_B/P$. Поскольку $\sigma \sim P^{-1}$, то

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma}{1 + \frac{12k}{Z+8} (\cos \theta - 1)}. \quad (8)$$

Константа k определена из совпадения значений $f(\chi)$, рассчитанных по формулам (1), (2), (3a), (4a), 8 для Cu при $E_0 = 20$ кэВ и $\theta = 0, 45, 70, 80^\circ$, со значениями, полученными методом Монте-Карло (Duncumb, 1971): $k = 0.7$.

Для определения R_0 , так же как и для фактора обратного рассеяния R , необходимо располагать энергетическим распределением неупруго отраженных электронов при произвольном угле

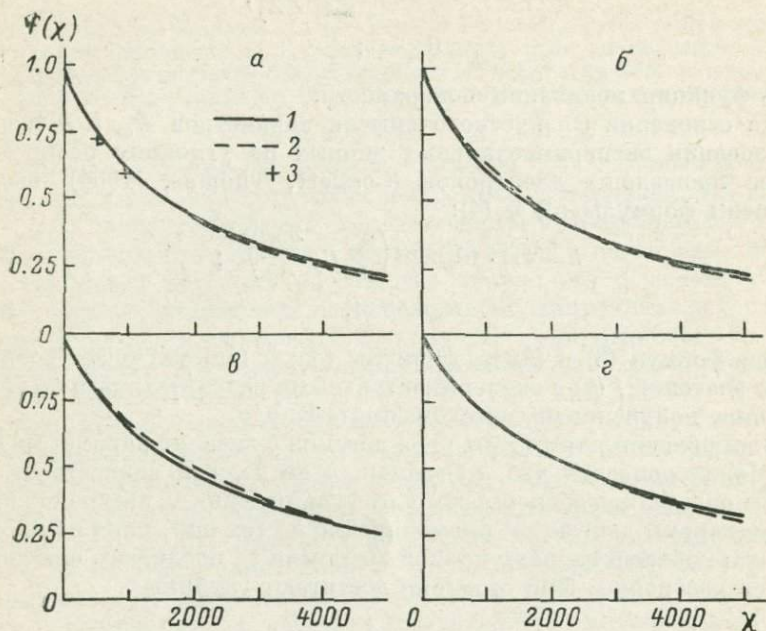


Рис. 1. Фактор поглощения $f(x)$ излучения линии CuK_α в Cu при энергии электронов 30 кэВ для углов падения 0 (*a*), 22.5° (*б*), 45° (*в*), 67.5° (*г*). 1 и 2 — расчеты предлагаемым методом и методом Монте-Карло соответственно; 3 — эксперимент.

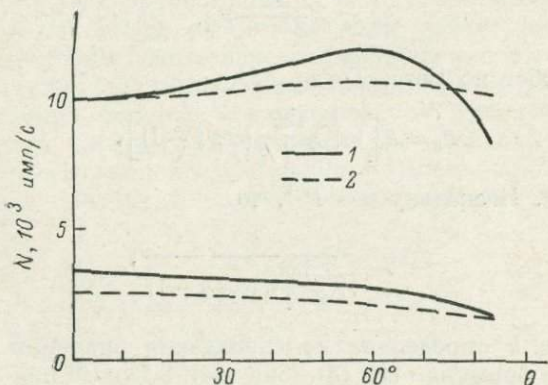


Рис. 2. Зависимость от угла падения скорости счета импульсов излучения линии CuL_α в Cu при энергиях электронов 5 кэВ (внизу) и 45 кэВ (вверху). 1 — измерения; 2 — расчет.

падения. Это распределение удалось получить теоретически, опираясь на феноменологическую теорию энергетического распределения неупруго отраженных электронов при нормальном падении, развитую в работе И. Б. Боровского и В. И. Рядника (1967). В результате для R_0 получено выражение

$$R_0 = \sec \theta \left[1 + \cos \theta \langle \sec \theta' \rangle \eta \cos^2 \theta \frac{V \ln V}{V-1} \frac{(1-V^{-n})^p \cos \theta}{1+(1-V^{-n})^p \cos^2 \theta} \right], \quad (9)$$

где η — коэффициент неупругого отражения электронов; p и n — параметры в законе прохождения электронов (Fitting, 1974);

$$\langle \sec \theta' \rangle = 2.33 \left[1 + \frac{\alpha^2}{2(\alpha^2 + \cos^2 \theta)} \right], \quad \alpha^2 = 6.811 \cdot 10^{-3} \frac{Z^{7/3}}{E_0}. \quad (10)$$

На рис. 1 приведены значения $f(\chi)$ для Cu при $E_0=30$ кэВ и $\theta=0, 22.5, 45, 67.5^\circ$, рассчитанные методом Монте-Карло (Bishop, 1968), предлагаемым методом и измеренные экспериментально (Green, 1964). Получено соответствующее выражение и для фактора обратного рассеяния R .

Эксперимент. Для экспериментального изучения зависимости интенсивности рентгеновского излучения от угла падения была разработана приставка к микроанализатору, позволяющая изменять угол падения от 0 до 90° при неизменном угле отбора. Принцип действия этой приставки основан на вращении образца вокруг оси, совпадающей с направлением отбора рентгеновского излучения. Измерения проводились на одноканальном микроанализаторе САМЕВАХ. Вакуум составлял 10^{-6} торр. Использовалась антиконтаминационная приставка.

Результаты. На рис. 2 приведена измеренная зависимость скорости учета излучения линии $\text{Cu}L_{\alpha}$ в Cu от угла падения θ электронов на образец при $E_0=5$ и 45 кэВ. На этом рисунке приведены результаты расчетов. Вычисленное значение приравнено экспериментальному при $\theta=0, E_0=45$ кэВ. Расчет производился по формуле

$$N \sim \frac{R}{S} f(\chi).$$

Для вычисления фактора торможения S использовалось выражение, полученное в работе Лав и др. (Love e. a., 1978).

В области углов падения до 75° теоретические и экспериментальные кривые качественно хорошо согласуются друг с другом. Максимумы кривых соответствуют одним и тем же углам падения. Смещение теоретической кривой относительно экспериментальной при $E_0=5$ кэВ может объясняться неточностью выражения как для фактора торможения S , так и для фактора поглощения $f(\chi)$ при нормальном падении.

Список литературы

- Боровский И. Б., Рыдник В. И. Распределение интенсивности рентгеновского излучения в массивном аноде. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1967, т. 31, № 6.
- Лукьянченко Е. М., Эдельштейн Г. Б., Жижин И. П., Руднев А. В. Поправка на атомный номер при произвольном угле падения электронов на образец. — В кн.: Оптика рентгеновских лучей и микроанализ. Л., «Машиностроение», 1976.
- Abelmann R. A., Jones R. X-ray spectrometer performance as a function of electron probe geometry. — J. Appl. Phys., 1966, v. 37, N 12.
- Bishop H. E. A Monte Carlo calculation on the scattering of electrons in copper. — Proc. Phys. Soc., 1965, v. 85, pt. 5.
- Bishop H. E. The absorption and atomic number corrections in electron-probe X-ray microanalysis. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1968, v. 1, N 6.
- Bolon R. B., Lifshin E. The use of Monte Carlo calculations for quantitative analysis at Non-normal electron beam incidence. — Proc. 8th Nation. Conf. on Electron Probe Analysis. New-Orleans, Louis., 1973.
- Cosslett V. E., Thomas R. N. Multiple scattering of 5–30 keV electrons in evaporated metal films. I. Total transmission and angular distribution. — Brit. J. Appl. Phys., 1964, v. 15, N 8.
- Duncumb P. Quantitative electron probe microanalysis. — Proc. 25th Anniver. Meeting of EMAG. London, Inst. of Phys., 1971.
- Fitting H.-J. Transmission, energy distribution and SE excitation of fast electrons in thin solid films. — Phys. Stat. Sol. (a), 1974, Bd. 26, S. 525.
- Green M. The angular distribution of characteristic X radiation and its origin within a solid target. — Proc. Phys. Soc., 1964, v. 83, pt. 3.
- Love G., Cox M. G., Scott V. D. A versatile atomic number correction for electron probe microanalysis. — J. Phys. D.: Appl. Phys., 1978, v. 11, N 1.
- Reed S. J. B. The backscattering correction for quantitative electron probe microanalysis with electrons incident at 45°. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1971, v. 4, N 12.
- Ruste J. Some examples of quantitative analysis of very light elements ($Z < 9$). — Proc. 8th Int. Conf. X-Ray Optics and Microanalysis. Boston, Mass., 1977.

УДК 549.082 [543.422.8 : 537.533.35]

А. С. Авдонин, Н. И. Чистякова, В. С. Соловьев (СССР)

К МЕТОДИКЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА КИСЛОРОДА В НЕКОТОРЫХ ГРУППАХ МИНЕРАЛОВ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫМ ЛОКАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

A. S. Avdonin, N. I. Chistjakova, V. S. Soloviev (USSR)

ON THE TECHNIQUES OF QUANTITATIVE ANALYSIS OF OXYGEN
IN SOME GROUPS OF MINERALS

The quantitative analysis of oxygen is often necessary in the study of minerals. The determination of this element along with some others, was carried out on iron minerals (magnetite, hematite, goethite), tin (cassiterite, hydrostannates) molybdenum, on quartz, uraninite and others, with the aid of a CAMEBAX micro-analyzer.

Principal problems of the analytical technique are discussed. Specimens were sprayed with copper. The assessment of the amount of relaxation of K_{α} oxygen line ($\lambda = 23.6 \text{ \AA}$) in the sprayed layer was done on the line TiL_{α} ($\lambda = 27.39 \text{ \AA}$). The value is 10–15%. The coefficient of intensity variation for the most remote areas of the sample is within 0.7–1%. There was recognized no displacement of the maximum for lines in the spectrum for the listed minerals. The optimum operation potential was 10–15 kV, probe current — 70–150 nA. Anhydrous minerals and those containing water in the form of (OH) remain stable under these conditions.

The results obtained were compared with the methods of correction calculations suggested by Borovsky—Rydnuk, Philiber—Heinrich and the present one with Ruste's modification. In the latter case \bar{n} , $\bar{\sigma}_0$, $\bar{\sigma}_L$ parameters for the samples of complex composition were determined as $\bar{n} = \sum_i n_i C_i$;

$\bar{\sigma}_0 = \sum_i \sigma_0 C_i$; $\bar{\sigma}_L = \bar{\sigma}_0 \cdot 10/E_0^n$. Absorption coefficients used were taken from

Henke. It has been shown that when a standard was selected from the same group as the analysed minerals, the errors of analysis for minerals with an average Z exceeding 10, were caused mainly by experimental data and incorrect values of the absorption coefficients, and not by the choice of the method of correction calculations. The results of mineral analyses are given. The reproducibility of the determination of oxygen in oxides of iron with the change of all operations of specimen preparation is 0.6–2%, for uraninites 5–10%. The results obtained agree well with the data of chemical analyses. The correctness of uraninite analyses was assessed by the oxygen coefficient.

При исследовании минералов и руд с помощью электронного зонда часто возникает потребность в количественном определении кислорода. Это необходимо, например, при анализе водосодержащих минералов железа, олова. Определение кислорода в таких объектах позволяет контролировать правильность анализа по сумме полученных компонентов. Для безводных минералов оно дает дополнительный критерий корректности анализа: по сумме компонентов с учетом кислорода, определенного на микроанализаторе, и с учетом кислорода, определенного по валентности катионов. Наконец, количественное определение кислорода позволяет непосредственно оценить степень окисления разновалентных элементов, которая для некоторых минералов является одной из основных характеристик.

Цель настоящей работы — выявить аналитические возможности определения кислорода в минералах железа (гетит, гематит, магнетит), олова (каситерит, гидростаннаты), урана, отработать отдельные вопросы методики анализа, так как имеющиеся в литературе данные по этому вопросу недостаточно полные (Lave e. a., 1974; Ruste, Qantois, 1975; Shiraiwa, Fujno, 1970). Предварительно условия анализа и методы расчета поправок отработывались на образцах простых и сложных окислов известного химического состава (см. табл. 2). Исследования проводились на микроанализаторе КАМЕБАКС

Образцы напылялись золотом. Экспериментально определен коэффициент ослабления в напыляемом слое интенсивности рент-

геновского излучения с длиной волны, близкой к аналитической линии кислорода. Для этой цели использовалась L_{α} -линия ванадия ($\lambda = 24,26 \text{ \AA}$). Коэффициент колеблется от 8 до 16% в зависимости от навески золота.

Для исследуемых образцов проводилась запись участка спектра в диапазоне длин волн от 22,5 до 30 \AA при непрерывном и дискретном перемещении спектрометра. В результате было установлено, что положение K_{α} -линии кислорода на спектре, ее форма не зависят от типа минерала (рис. 1). Кроме того, относительная интенсивность для отдельных образцов определялась по скорости счета при настройке спектрометра на максимум линии, по максимальным значениям, взятым из записи, и по интегральным интенсивностям, измеренным при медленном сканировании спектрометра в пределах ширины линии кислорода у ее основания. Полученные относительные интенсивности отличались в пределах допустимых ошибок измерения.

Экспериментально найдена величина рабочего напряжения, соответствующая максимальной интенсивности линии кислорода. На рис. 2 приведена зависимость удельной интенсивности аналитической линии и интенсивности фона от ускоряющего напряжения. Оптимальная величина напряжения равна 10—12 кВ, тока зонда — 80—120 нА. В этих условиях для некоторых минералов (кварц, циркон, гетит и других) отмечается изменение интенсивности линии кислорода со временем воздействия зонда на образец. Поэтому измерения рекомендуется проводить при перемещении образца или при расфокусированном зонде.

Методика подготовки образцов (полировка, монтаж, напыление) и техника измерения позволяют получить удовлетворительную воспроизводимость по относительной интенсивности (K). По результатам, полученным в разное время, с разным напылением, воспроизводимость характеризуется коэффициентом вариации 1,3—4,5%. Больше его значение относится к образцам с меньшим содержанием кислорода и частично обусловлено недостаточным набором импульсов.

При анализе кислорода более остро стоит вопрос учета или исключения наложения линий других элементов и правильного определения фона. В табл. 1 даны линии, частично или полностью накладывающиеся на K_{α} -линию кислорода или мешающие определению фона.

Особенности конструкции используемого микроанализатора не позволяют определять фон с коротковолновой стороны от линии. Интенсивность линии с длинноволновой стороны для некоторых образцов уменьшается до уровня фона на углах $\sin \theta = 0,30$. В этом участке спектра интенсивность фона может существенно отличаться от фона на линии кислорода. Поэтому фон определялся следующим образом.

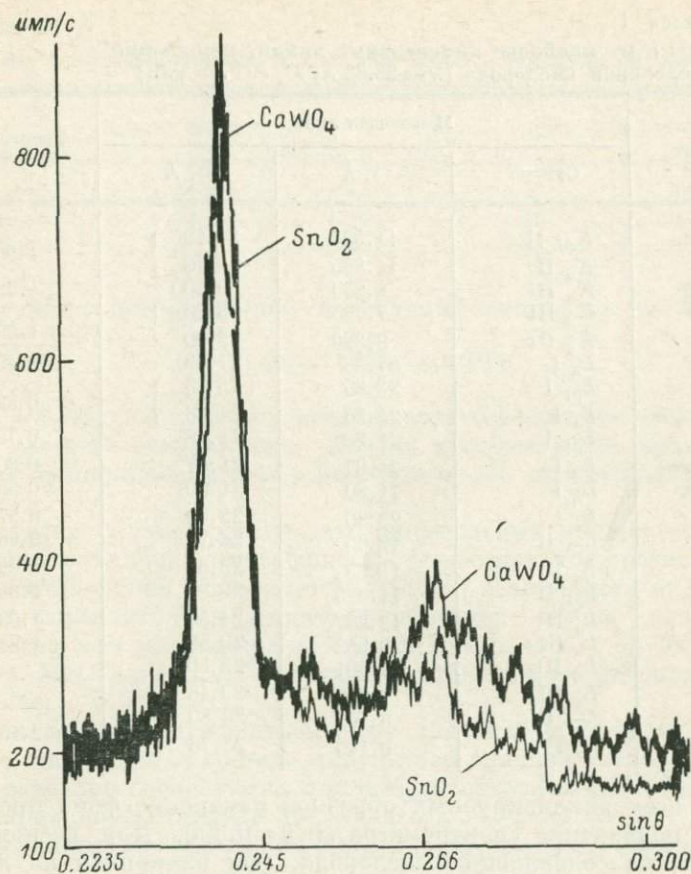


Рис. 1. Форма аналитической линии кислорода и положение ее на спектре для различных минералов.

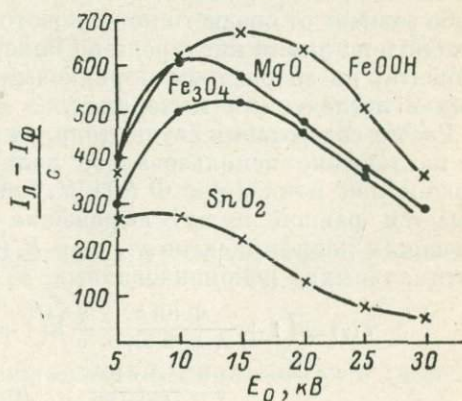


Рис. 2. Зависимость удельной интенсивности аналитической линии кислорода и фона от рабочего напряжения.

Таблица 1

Элементы и их наиболее интенсивные линии, мешающие при определении кислорода ($\lambda = 23.62 \text{ \AA}$; $E_x = 0.53 \text{ кэВ}$)

Элемент	Мешающая линия			Энергия E_x , кэВ
	Символ	λ , \AA	$n\lambda$, \AA	
11 Na	$K_{\beta 1}$ II	11.594	23.19	1.06
	K_{α} II	11.885	23.70	
12 Mg	K_{α} III	9.869	29.600	1.30
13 Al	K_{β} III	7.965	23.80	1.56
	K_{α} III	8.320	25.00	
22 Ti	L_{α} I	27.39	27.39	0.45
23 V	$L_{\beta 1}$ I	23.85	23.85	0.52
	L_{α} I	24.26	24.26	
	$L_{\beta 1}$ I	21.28	21.28	
24 Cr	L_{α} I	21.67	21.67	0.60
25 Mn	L_{η} I	21.80	21.80	0.55
	L_{ζ} I	22.30	22.30	0.57
29 Cu	$L_{\beta 1}$ II	13.05	26.10	0.96
	L_{α} II	13.33	26.66	0.93
30 Zn	$L_{\beta 1}$ II	11.985	23.97	1.05
	L_{α} II	12.257	24.50	1.02
38 Sr	L_{α} III	6.852	20.56	1.94
	L_{η} III	7.501	22.50	—
39 Y	L_{ζ} III	7.819	23.46	—
	$L_{\beta 1}$ IV	6.199	24.80	2.16
	L_{α} IV	6.440	25.76	

Для всех анализируемых образцов измерение фона проводилось в положении спектрометра $\sin \theta = 0.300$. Для нескольких образцов, не содержащих кислорода, фон измерялся на линии и находился коэффициент $I_{\phi, \lambda} / I_{\phi, 0.30} = \alpha$. Найденное на угле $\sin \theta = 0.300$ значение фона умножалось на α . Учитывая, что интенсивность непрерывного спектра в этом диапазоне длин волн слабо зависит от среднего порядкового номера образца, фон можно находить на линии кислорода по минералам, не содержащим этого элемента, но со средним порядковым номером, близким к такому в исследуемых минералах.

Расчет содержания осуществлялся методом ZAF. Для поправки на поглощение использовалось полное [с учетом функции поверхностной ионизации $\Phi(0)$] и упрощенное [когда $\Phi(0)$ принимается равной нулю] выражение Филибера при различных значениях коэффициентов m , n и B (табл. 2), в том числе и при «оптимальных», рекомендованных в работе (Lave e. a., 1975).

$$f(\chi) = \left(1 + \frac{\Phi(0)h}{4 + \Phi(0)h} \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{1}{1 + h} \frac{\chi}{\sigma}\right);$$

$$\sigma = \frac{m \cdot 10^5}{E_0^n - E_c^n}; \quad h = B \frac{A}{Z^2}$$

Таблица 2

Значения коэффициентов m , n и B для расчета поправки на поглощение

Полная формула			Упрощенная формула	
m	4.65	6.8	6.8	10.35
n	1.65	1.86	1.86	1.95
B	1.2	0.85	0.85	0.85

Функция поверхностной ионизации находилась по Рейтору (Reuter, 1972)

$$\Phi(0) = 1 + 2.8(1 - 0.9/U)\eta,$$

где $U = E_0/E_c$; η — коэффициент обратного рассеяния электронов.

В качестве стандартного образца использовался кварц. Поправка на порядковый номер рассчитывалась по методу Кастена—Рида.

Во всех случаях результаты определения кислорода имеют примерно одинаковую погрешность. Относительное среднеквадратичное отклонение составляет 11—13% в зависимости от используемой формулы. Для различных образцов ошибка анализа непостоянна: она изменяется от 3 до 25% отн. (табл. 3). За исключением MgO для всех образцов ошибка имеет отрицательное значение.

При использовании переменных значений коэффициентов m , n и B , зависящих от состава, результаты анализа кислорода удовлетворительно согласуются с истинным содержанием. Коэффициент вариации составляет 3% (табл. 3).

Указанные коэффициенты определялись по Русту (Ruste, 1977):

$$m = 4.65 + 8.95 \exp(-Z^{2.5}/500);$$

$$n = 1.65 + 1.08 \exp(-Z^2/100);$$

$$B = 0.46m \frac{E^{1.5}}{E^n}.$$

Для образцов сложного состава значение m определялось по среднему порядковому номеру, который находился как

$$\bar{Z} = \sum_i Z_i C_i.$$

Значение коэффициента n находилось путем весового усреднения

$$\bar{n} = \sum_i n_i C_i.$$

Массовые коэффициенты поглощения использовались из работ (Ruste, Qantois, 1975; Lave e. a., 1974).

Таблица 3

Результаты анализа кислорода в минералах

Условия анализа: $E_0 = 10$ кВ, угол выхода 40°				Расчет поправки на поглощение по полной формуле Филибера							
				$m=4.5, n=1.65, B=1.2$				коэффициенты m, n и B зависят от Z			
минерал	$\frac{I_{об}}{I_{ст}}$ $C_{ст}$	$CO_2, \%$ ист.	$F(Z)$	$F(\mu/\rho)$	$C, \%$ рен.	$\bar{m} = f(Z)$	$\bar{n} = \sum_i n_i c_i$	$B = f(n)$	$F(\mu/\rho)$	$C, \%$ рен.	$\frac{C_p - C_n}{C_n} \cdot 100\%$
MgO	48.0	39.7	1.004	1.141	41.9	8.96	2.03	0.246	1.153	41.4	+4.3
MnCO ₃	45.7	41.8	1.084	1.146	36.8	4.86	1.97	0.164	0.99	42.7	+2.2
FeCO ₃	45.1	41.4	1.078	1.131	37.0	5.49	1.97	0.188	0.976	42.9	+3.6
FeO(OH)	50.0	36.3	1.133	1.246	35.4	4.86	1.84	0.158	1.196	36.8	+1.7
Fe ₂ O ₃	40.7	30.3	1.156	1.218	28.9	4.69	1.82	0.147	1.151	30.6	+1.0
Fe ₃ O ₄	37.9	27.6	1.164	1.210	26.9	4.66	1.81	0.150	1.149	28.3	+2.5
ZrSiO ₄	19.8	34.8	1.156	0.625	27.4	4.52	1.87	0.129	0.506	33.8	-2.9
Y ₂ SiO ₅	17.7	27.8	1.213	0.577	25.3	4.50	1.82	0.110	0.533	27.3	-1.8
SrMoO ₄	14.0	25.9	1.272	0.500	22.0	4.50	1.80	0.104	0.447	24.9	-3.9
SnO ₂	12.9	21.3	1.364	0.461	20.5	4.50	1.77	0.081	0.447	21.1	-0.9
CaWO ₄	14.9	22.2	1.356	0.509	21.6	4.50	1.78	0.069	0.484	22.7	+2.3
SrWO ₄	13.8	19.1	1.427	0.534	18.1	4.50	1.76	0.069	0.527	18.4	-3.7
UO ₂	11.4	11.9	1.716	0.583	11.4	4.50	1.72	0.045	0.602	11.0	-7.6
SiO ₂	Стандарт	53.3									

Примечание. $F(Z)$ — поправка на порядковый номер; $F(\mu/\rho)$ — поправка на поглощение.

Для молибдена, олова и вольфрама они были исправлены по экспериментальным данным: $\mu_0^{\text{Mo}} = 17\,050$, $\mu_0^{\text{Sn}} = 23\,160$, $\mu_0^{\text{W}} = 19\,440$ см/г. Все исправленные значения находятся на краях скачков поглощения.

По этой методике были обчислены экспериментальные данные для 10 кВ из работы (Lave e. a., 1974). Результаты расчета согласуются с истинным содержанием для большинства образцов в пределах 1—5% отн., за исключением тех, которые содержат титан. В этих минералах результаты завышены. Погрешность возрастает с увеличением содержания титана. Возможно, что это связано с частичным наложением L_{α} -линии титана на K_{α} -линию кислорода.

При определении кислорода в окислах железа и урана в качестве стандартных образцов использовались магнетит и синтезированный UO_2 . Очевидно, в этом случае правильность анализа улучшится. Погрешность будет определяться главным образом экспериментальными данными.

По результатам полного химического анализа на микрозонде для нескольких образцов окислов урана был найден кислородный коэффициент. Анализируемые образцы существенно отличались по содержанию примесных компонентов: свинца, кальция, кремния, железа и др. Количество кислорода, связанное с этими элементами, определялось с учетом их валентности. Значения кислородного коэффициента, определенные на зонде и химическим методом, удовлетворительно согласуются.

Список литературы

- Lave G., Cox M. G. C., Scott V. D. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1974, v. 7, p. 2142—2155.
Lave G., Cox M. G. C., Scott V. D. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1975, v. 8, p. 1686—1702.
Reuter W. — In: X-ray Optics and Microanalysis. Eds. Q. Shihoda, K. Kohra. Tokyo UP, 1972, p. 121—130.
Ruste J. Some examples of quantitative analysis of very light elements ($Z < 9$). — Eight Inten. conf. on X-ray optics and microanalysis and twelfth annual conf. of microbeam analysis society. Boston, Sheraton, 1977.
Ruste J., Qantois M. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1975, v. 8, p. 872—890.
Shiraiwa T., Fujino N. — Japanese J. Appl. Phys., 1970, v. 9, p. 976—982.

И. П. Лапутина (СССР)

ЛОКАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОИДОВ

I. P. Laputina (USSR)

MICROPROBE ANALYSIS OF THE PLATINUM GROUP MINERALS

The correctness of microprobe analysis acquires a particular value while exploring the composition of the platinum group minerals, their stoichiometry and the limits of the isomorphic substitution. The essential distinction of values of the mass attenuation coefficients in the longwave range of spectrum according to different authors, the influence of the atomic number and fluorescence by characteristic lines for a lot of combinations of the elements bring significant uncertainties in the accuracy of the measured concentrations.

One can explore the influence of these factors only with the help of specimens of definite compositions. For this, some artificial specimens were selected in which the effect of the absorption of the atomic number and fluorescence due to characteristic lines were great. The compositions of the binary alloys in the systems Pt—Rh, Pd—Sn, Au—Ag and in the specimens PdAg, AuPd (40), PtS, Pt (Fe, Ni, Cu) were studied; accelerating voltage was from 7 to 30 kV. The calculations were carried out according to ZAF program with different values of the mass absorption coefficients and of other parameters. A plot of K/C as a function of k for each measured X-rays line shows the precision of single measurements. Plottings of experimental intensity ratios (as well as the calculating concentrations of the measured elements and the values of corresponding corrections) as a function of accelerating voltage were performed for each alloy. The differences between C_{cal} and C_{tr} give an indication of the accuracy of the theoretical correction procedures which are widely used at present. The plot of the ratio $I_{sp}/I_{st} \times i_{sp}/i_{st}$ as a function of E_0 was extrapolated to the excitation potential. This allowed to determine one more value of concentration of the elements in the specimens.

Минералы платиновых металлов — интерметаллиды, сульфиды, теллуриды, арсениды, антимониды — насчитывают в своем составе более 20 элементов (от серы до висмута) в различных сочетаниях и соотношениях. Основным методом определения состава этих минералов из-за малого размера зерен и сложности их сростаний в настоящее время является локальный рентгеноспектральный метод анализа. Изучение состава и стехиометрии платиновых минералов сложного и переменного состава, пределов изоморфных замещений элементов в них требует знания правильности этого анализа. Совершенно особое значение вопрос правильности анализа приобретает при установлении формул новых минералов группы платины, когда в распоряжении исследователя не имеется синтезированных аналогов для использования их в качестве эталонов. Литературные данные по точности расчета концентраций элементов группы платины в двойных системах Ag—Au, Ru—Ta, Rh—W, Au—Pd и др. (Пул, 1973) свидетельствуют о больших ошибках анализа (10—30% отн.) элементов Ag, Rh, Ru, Pd в выпле-

названных сочетаниях, вследствие чего ставится под сомнение возможность решения многих минералогических задач. В докладе на VII Международной конференции по оптике рентгеновских лучей к микроанализу (Лапутина, 1974; Лапутина и др., 1976) нами было показано, что основную ошибку при определении концентрации этих элементов следует приписывать не эффекту атомного номера, как предполагалось (Ранзетта, Скотт, 1973), а неопределенности значений массовых коэффициентов поглощения в длинноволновой области спектра, когда речь идет о большом эффекте поглощения рентгеновского излучения. Было показано, что при использовании массовых коэффициентов поглощения по Р. Дьюи (Dewey, 1969) для этих элементов ошибки расчета уменьшаются до 3—5% отн. В настоящей работе продолжались исследования по изучению ошибок анализа некоторых элементов, входящих в состав платиновых минералов и сульфидов группы железа. Одни из этих ошибок возникают в процессе измерений, другие — при расчете поправочных коэффициентов.

Характеристическое рентгеновское излучение многих элементов платиноидов лежит в длинноволновой области (3—7 Å). Сопоставление значений массовых коэффициентов поглощения, взятых из разных литературных источников, показывает, что в мягкой области рентгеновского спектра для L_{α_1} -излучения элементов, в частности от рутения до теллура, а также для K_{α_1} -излучения серы и других элементов наблюдаются существенные различия этих значений (см. таблицу). В некоторых случаях наблюдается расхождение до 300% (μ/ρ Pd L_{α_1} в осми по данным Дьюи и Тайзена), в других — 20—25% отн. А как показали Х. Яковиц и К. Хейнрих (1973), анализируя влияние ошибок во входных параметрах на точность расчета поправки на поглощение, относительная аналитическая ошибка равна по величине ошибке в определении массовых коэффициентов поглощения. Поскольку оценить правильность анализа можно только на образцах известного состава, мы проанализировали с этой целью несколько двухкомпонентных сплавов и минералов. Специальное внимание обращалось на максимальное сокращение ошибок эксперимента. При каждом измерении на образце измерялось 50 точек.

Исследование проводилось при ускоряющих напряжениях от 7 до 30 кВ на микроанализаторе MS-46 КАМЕКА с $\theta=18^\circ$. Небольшое количество измерений выполнено на приборе Микроскан-5 ($\theta=75^\circ$) В. В. Ермиловым по просьбе автора. В качестве эталонов использовались чистые металлы. Расчет поправочных коэффициентов выполнен по программе ZAF на ЭКВМ фирмы «Хьюлетт-Паккард», модель 9830 А. Для расчета использовались формулы, принятые как наиболее удовлетворительные в настоящее время в практике микроанализа и получившие широкое распространение. Поправочные коэффициенты на поглощение (A) рассчитывались по формуле Ж. Филибера, модифицированной П. Данкамбом и П. Шилдс (Duncumb, Shields, 1966). Поправка на атом-

Массовые коэффициенты поглощения μ/ρ некоторых элементов по данным разных авторов

Поглощаемое излучение	Элемент-поглотитель	Хейнрих	Маренков	Дьюп	Тайзен	Фрезер
Pd $L_{\alpha 1}$	76 Os	2379.8	2460	2885.409	930	2291
	77 Ir	2056.3	2330	2553.099	1140	2185
	78 Pt	2144.1	2460	2666.96	1900	2284
	79 Au	2231.9	2460	2778.631	1750	1958.7
Ag $L_{\alpha 1}$	79 Au	1958.7	2170	2415.442	1350	2109
Sn $L_{\alpha 1}$	46 Pd	1758.5	1720	2040.79	—	1490
Sb $L_{\alpha 1}$	46 Pd	1552.7	1810	1793.4	1445	1323
S $K_{\alpha 1}$	51 Sb	1319.0	1330	1444.57	1100	1299
	76 Os	2921.4	3200	3498.0	1380	2815
	78 Pt	3175.0	3540	3844.3	1850	3068
	80 Hg	—	2460	4021.29	1720	932
	82 Pb	1020.0	961	1342.42	1420	974
	83 Bi	1049.0	1020	1425.89	1120	1020

ный номер (Z) бралась по П. Данкамбу и С. Риду (Duncumb, Reed, 1968), на характеристическую флюоресценцию (F) — по С. Риду (Reed, 1965). Использован алгоритм программы ИГЕМ АН СССР (Тронева, Лапутина и др., 1975) с матричным введением значений массовых коэффициентов поглощения. Программа для ЭКВМ модели 9830 А написана А. И. Цециным и В. А. Борошихиным (1978). Составлены матрицы с массовыми коэффициентами поглощения по К. Хейнриху (Heinrich, 1966), Фрезер (Frezer, 1966), Р. Дьюп (Dewey, 1969), О. С. Маренкову и Б. Г. Комкову (1978). Коэффициенты Р. Тайзена (см. таблицу) в длинноволновой области спектра сильно отличаются от значений других авторов. Использование их в программах ZAF по вышеназванным формулам дает сильно заниженные результаты.

В качестве образцов с сильным эффектом поглощения в тяжелых металлах были исследованы бинарные сплавы известного состава в системах платина—родий (с содержанием родия 6, 10, 20, 30 и 40%), серебро—золото (с содержанием серебра 26.65, 34.28, 49.47 и 71.6%) и золото—палладий, содержащий 40% палладия.

Контроль за правильностью полученных экспериментальных данных осуществлялся двояко. Зависимость между отношением K/C и K (K — измеренное значение относительной интенсивности, C — концентрация) для серии образцов платина—родий (рис. 1) и золото—серебро при каждом напряжении была линейной. С другой стороны, кривая зависимости относительной интенсивности от ускоряющего напряжения имела плавный ход. Расчет концентраций для всех экспериментальных значений выполнен с различными значениями массовых коэффициентов поглощения.

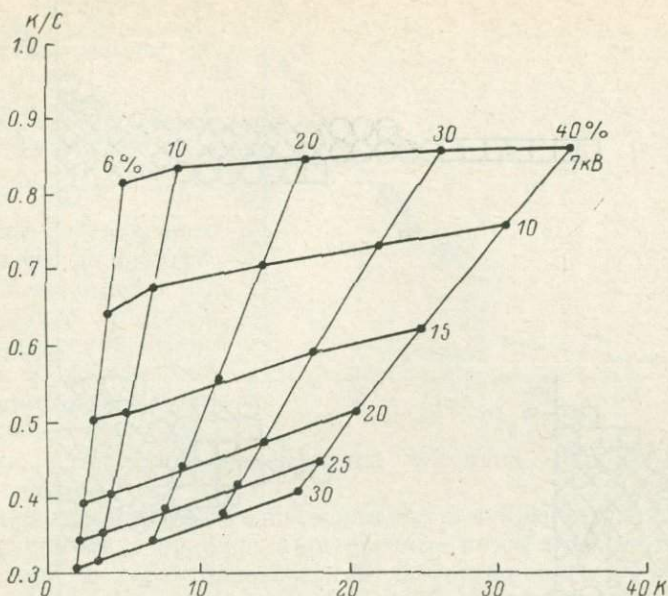


Рис. 1. Зависимость отношения K/C от K для родия, измеренного по линии $RhL_{\alpha 1}$ в сплавах платина—родий при различных ускоряющих напряжениях.

Полученные результаты представлены в виде гистограмм ошибок на рис. 2.

В качестве критерия правильности выполненных анализов рассматривалось отклонение полученных концентраций от теоретических. Концентрация тяжелых элементов по $L_{\alpha 1}$ -излучению определяется с высокой точностью (ошибка определения $\pm 1\%$ отн., рис. 2, *д*). Поскольку значения массовых коэффициентов поглощения в коротковолновой области по данным разных авторов практически не различаются, мы приводим результаты только с μ/ρ по Хейнриху. Ошибки в определении элемента-партнера, аналитическое излучение которого испытывает значительное поглощение в тяжелой матрице, значительно больше и существенно различаются с разными μ/ρ . Результаты, наиболее близкие к истинным, получены с μ/ρ по Дьюи (относительная ошибка не превышает $\pm 3\%$ при всех ускоряющих напряжениях и для широкого интервала составов — рис. 2, *з*). Можно отметить некоторое незначительное завышение результатов. Для значений μ/ρ по Маренкову ошибки увеличиваются до -5% отн. для родия и до $-(2-3)\%$ отн. для серебра и палладия (рис. 2, *в*). С μ/ρ по Фрезер в среднем величина ошибки вырастает до $-(7-8)\%$ отн., хотя для серебра она по-прежнему остается равной -3% отн. (рис. 2, *б*). Значительно возрастают ошибки с μ/ρ по Хейнриху для всех элементов (рис. 2, *а*). На рис. 3 представлена зависимость коэффициента

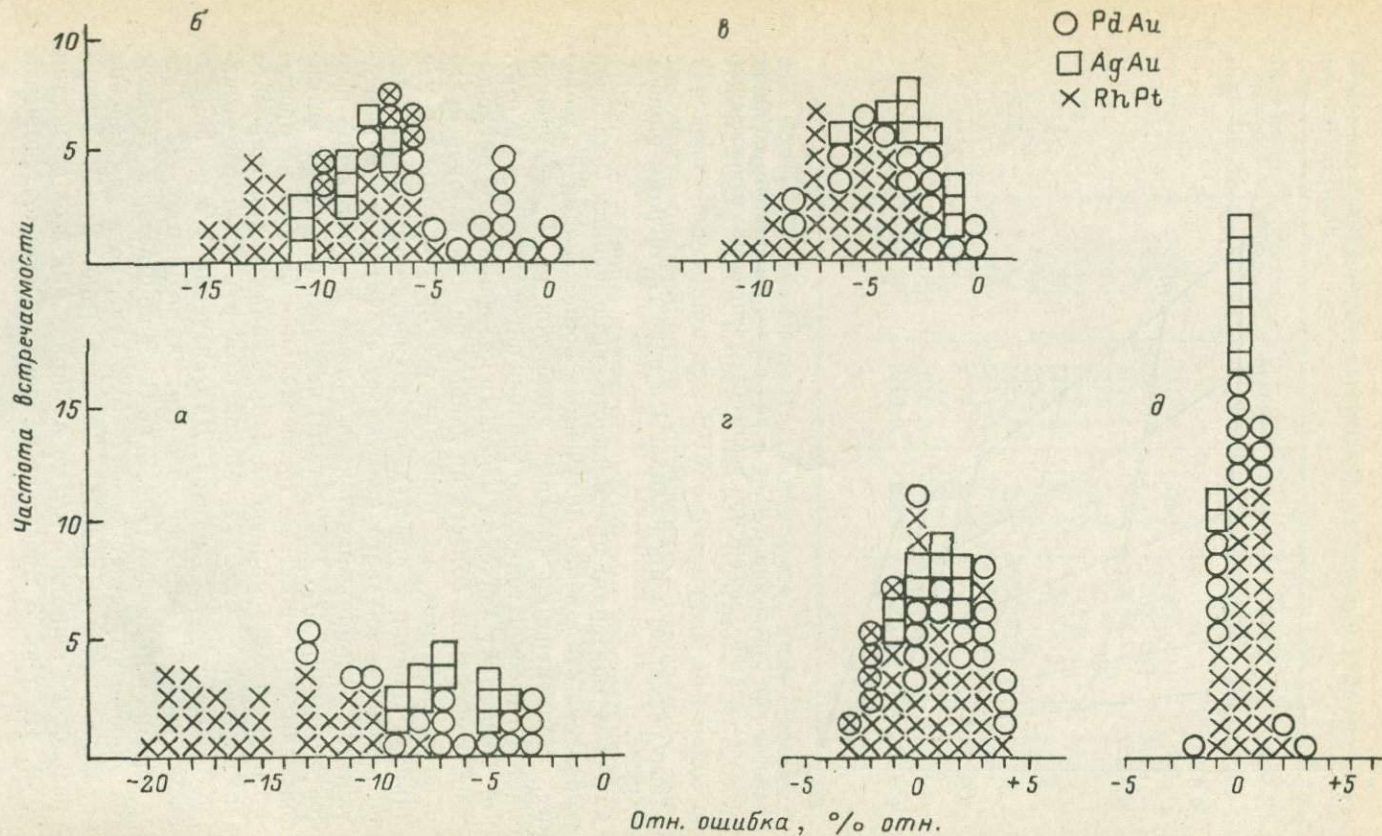
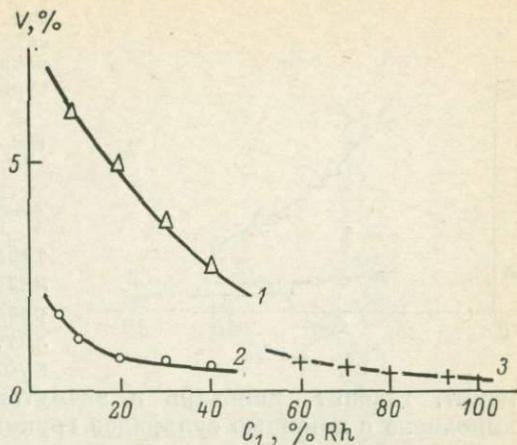


Рис. 2. Гистограмма относительных ошибок определения концентрации родия, палладия и серебра в сплавах платина—родий, золото—серебро и золото—палладий.
 Массовые коэффициенты поглощения: а — по Хейнриху, б — по Фрезер, в — по Маренкову, г — по Дьюи, д — то же для $PtL_{\alpha 1}$ и $AuL_{\alpha 1}$ по Хейнриху.

Рис. 3. Зависимость коэффициента вариации ошибок при определении руды.

μ/ρ : 1 — по Хейнриху, 2 — по Дьюи, 3 — по Хейнриху (для платины).



вариации абсолютного отклонения концентрации, рассчитанной с μ/ρ по Хейнриху и Дьюи, от теоретической. Естественно, с ростом концентрации более легкого элемента в тяжелой, сильно поглощающей матрице величина ошибок заметно уменьшается.

Минералы палладия с оловом или с сурьмой достаточно широко распространены в природе. Поправочные коэффициенты на атомный номер и характеристическую флуоресценцию в образцах такого состава незначительны. Основной вклад в суммарную поправку при расчете концентрации олова или сурьмы также вносит эффект на поглощение, правильность учета которого зависит от точности значений массовых коэффициентов поглощения. Однако значения μ/ρ для SnL_{α} и $SbL_{\alpha 1}$ в палладии (таблица) по данным разных авторов различаются до 30—40%. Для того чтобы оценить наиболее близкие к истинным значения μ/ρ для этих элементов, выполнены измерения на синтезированных образцах состава Pd_2Sn , Pd_3Sn_2 , $PdSb$, Pd_3Sb , $PdTe$. На всех образцах выполнено по 4 независимых серии измерений интенсивности при ускоряющих напряжениях 10, 15 и 20 кВ при эталонировании чистыми металлами. На рис. 4 приведены значения коэффициента вариации рассчитанных концентраций, характеризующие отклонение полученных результатов от теоретических значений. Относительная ошибка определения палладия для любых μ/ρ не превышает 1—1.5% отн. Концентрация элемента-партнера определяется с такой же, достаточно высокой точностью только при использовании массовых коэффициентов поглощения по Фрезер. Ошибка увеличивается до 5—10% отн. в сторону завышения с μ/ρ по Хейнриху и Маренкову и значительно более — с μ/ρ по Дьюи.

По данным разных авторов наблюдаются значительные расхождения и в значениях массовых коэффициентов поглощения $K_{\alpha 1}$ -излучения серы в тяжелых металлах (таблица 1). Поскольку в составе сульфидов платиноидов встречаются кроме тяжелых элементов, таких как платина, иридий, осмий, и другие металлы группы железа, а также элементы средней части периодической

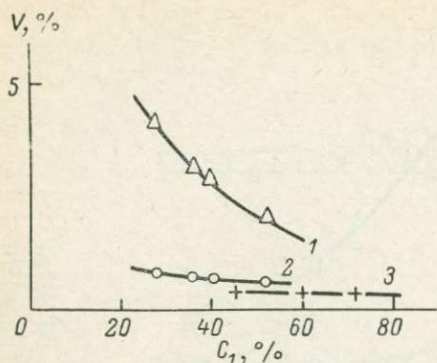


Рис. 4. Зависимость коэффициента вариации ошибок в определении концентрации олова, сурьмы и теллура (в соединениях с палладием).

μ/ρ : 1 — по Хейриху, 2 — по Фрезер; 3 — для палладия с различными μ/ρ .

таблицы, правильность анализа проверялась нами на различных сульфидах: троилит, пирит, халькопирит, кубанит, миллерит, анти-

монит, галенит, киноварь и висмутин. Эталонирование серы выполнено с помощью сульфидов группы железа и меди, используемых наиболее часто в качестве универсальных эталонов на серу. Многократно полученные результаты на различных образцах представлены в виде гистограмм относительных ошибок определения серы (рис. 5).

Приводятся результаты 16 независимых определений серы в антимоните, 37 определений серы в сульфидах ртути, свинца, висмута и 41 определение в сульфидах группы железа. Суммарная ошибка в определении концентрации серы в сульфидах железа, меди и никеля не превышает 1—2% отн. и практически определяется точностью получения экспериментальных данных. Наименьшие ошибки расчета концентрации серы в сульфидах тяжелых металлов получены с μ/ρ по Хейриху (в среднем —3% отн., рис. 5, б), хуже результаты расчета тех же измеренных значений с μ/ρ по Фрезер (до —6% отн., рис. 5, а) и по Маренкову. Ошибка, равная 6% отн., в соединениях серы с тяжелыми металлами может привести уже к заметному искажению стехиометрических соотношений. Возможно, для таких сочетаний элементов, как сера с ртутью, свинцом, висмутом, платиной, осмием, следует более строго проверить правильность учета эффекта атомного номера, используемого в расчете. Далее исследовались ошибки в измерении относительной интенсивности излучения, связанные как с химическим сдвигом аналитических линий, так и с возможным образованием дополнительного локального заряда в анализируемом участке шлифа вследствие различной электропроводности изучаемых минералов и эталонов (Куприянова, 1978).

Химическое состояние элементов в различных минералах значительно различается, что может привести не только к смещению рентгеновских линий, выбранных в качестве аналитических, но и к изменению их формы или ширины, в результате чего может измениться величина пиковой интенсивности, являющаяся мерой количества элемента в образце. Изучение этих эффектов выполнено по линии $FeK_{\alpha 1}$ на сульфидах железа: халькопирите, пирите, арсенопирите, троилите, кубаните. На рис. 6 по оси x отло-

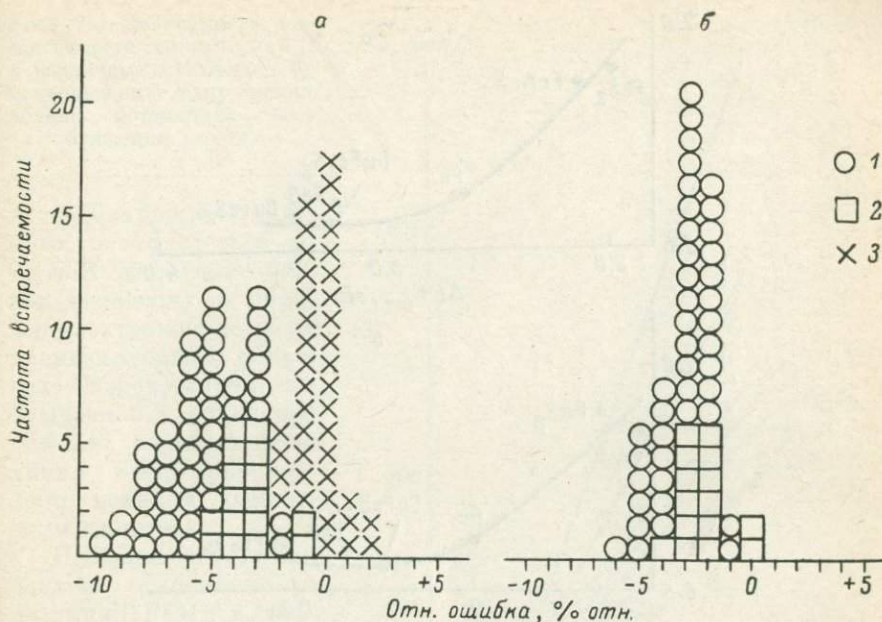


Рис. 5. Гистограмма относительных ошибок определения концентраций серы в сульфидах.

1 — PbS, HgS, Bi₂S₃; 2 — Sb₂S₃; 3 — FeS, NiS, CuFeS₂, CuFe₂S₃, FeS₂; μ/ρ : а — по Фрезер, б — по Хейнриху.

жены значения полуширины линии железа ($\Delta EK_{\alpha 1}$, эВ, рис. 6, а) и ее энергетического смещения ($\delta EK_{\alpha 1}$, рис. 6, б) в анализируемых минералах относительно ее положения в металле. Эти данные получены К. И. Нарбуттом (1972) на 2-метровом рентгеновском флюоресцентном спектрометре высокого разрешения. По оси y отложено отношение пиковой интенсивности линии $FeK_{\alpha 1}$ к интегральной, измеренное нами на микроанализаторе MS-46 в тех же сульфидах.

Наблюдается корреляция между величиной отношения пиковой интенсивности к интегральной для линий $FeK_{\alpha 1}$ и значением полуширины. Чем уже линия $FeK_{\alpha 1}$, тем выше значения пиковой интенсивности при неизменном значении интенсивности интегральной и, следовательно, больше значения отношения $I_{пик}/I_{инт}$. У пирита и арсенопирита полуширина $K_{\alpha 1}$ -линии меньше, чем у железа, соответственно на 0.65 и 0.5 эВ. У халькопирита и кубанита полуширина $FeK_{\alpha 1}$ больше, чем у железа, и отношение ниже. Примерно в этой же последовательности происходит и смещение линий $FeK_{\alpha 1}$, но на менее значительную величину (от 0.1 до 0.2 эВ при полуширине 2—3.5 эВ).

Таким образом, вклад смещения линии $FeK_{\alpha 1}$ в изменение величины пиковой интенсивности менее значителен по сравнению

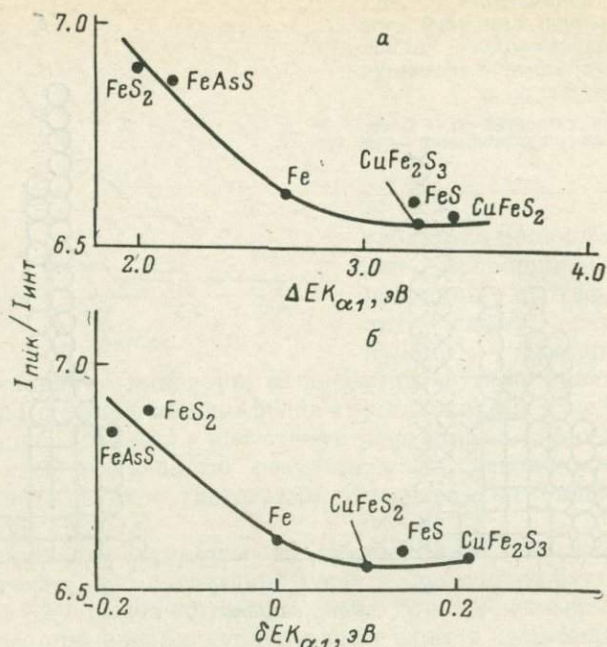


Рис. 6. Зависимость отношения $I_{\text{пик}}/I_{\text{инт}}$ от полуширины линии $\text{FeK}_{\alpha 1}$ (а) и от величины ее смещения (б).

с изменением ее формы и ширины. Следовательно, при проведении высокоточного количественного анализа к выбору минералов в качестве универсальных эталонов на железо нужно относиться с некоторой осторожностью, особенно когда речь идет о пирите и арсенопирите. Величина ошибки при измерении пиковой интенсивности и, следовательно, при определении концентрации только вследствие различий в кристаллохимическом состоянии железа может достигать 4—5% отн. Отношение $I_{\text{пик}}/I_{\text{инт}}$ оказывается достаточно чувствительной величиной к изменению химического состояния элемента. В частности, сопоставление этой величины с полушириной $K_{\alpha 1}$ -линии в окислах железа позволило диагностировать микровключения размером около 30 мкм в зерне лунного оливина как магнетит, найденный нами в лунных образцах впервые.

Поскольку изменение пиковой интенсивности возможно и при образовании дополнительного локального заряда в анализируемом участке шлифа вследствие недостаточной электропроводности изучаемых минералов и изменения энергии падающих на образец электронов, мы исследовали и этот эффект. Были построены графики зависимости интенсивности излучения $\text{FeK}_{\alpha 1}$ от ускоряющего напряжения в районе потенциала возбуждения (рис. 7) в тех же сульфиды. На основании полученных данных нам не уда-

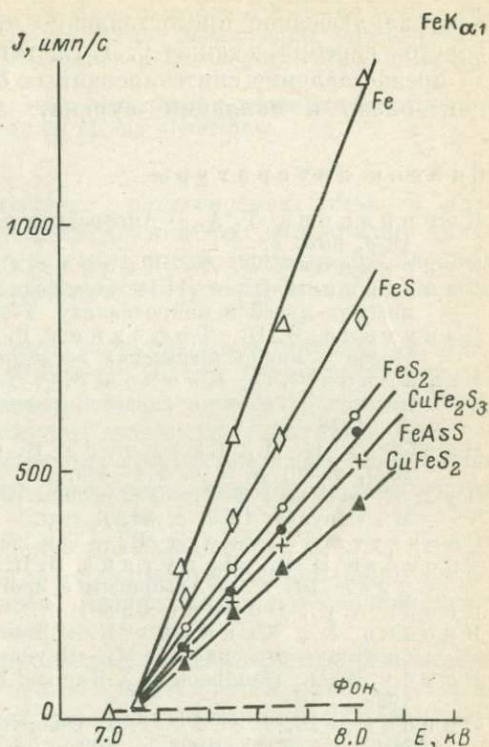
Рис. 7. Зависимость интенсивности линии $FeK_{\alpha 1}$ в различных сульфидах от ускоряющего напряжения вблизи потенциала возбуждения линии.

лось обнаружить заметного, с точностью до 0.1 кэВ, изменения энергии падающих на образец электронов во всех анализируемых образцах. Следовательно, наблюдаемое изменение пиковой интенсивности линии $FeK_{\alpha 1}$ обусловлено целиком химическим сдвигом.

Подобное же исследование выполнено и на линии $PtM_{\alpha 1}$ в сперрилите $PtAs_2$, куперите PtS , сплаве $Pt-Rh$ и платине металлической. Незначительное отклонение величины отношения $I_{пик}/I_{фот}$ установлено для сперрилита. Оно составляет около 2% отн. по сравнению с платиной металлической. Использование сперрилита в качестве эталона на платину при определении ее концентрации в других минералах может привести к небольшой ошибке, обусловленной химическим сдвигом линии $PtM_{\alpha 1}$.

На основании выполненных исследований установлены оптимальные значения массовых коэффициентов поглощения многих элементов, встречающихся в минералах платиноидов, что позволило уменьшить ошибки расчета концентраций до 2—5% отн. Составлена специальная программа «Платиноид» для расчета концентраций элементов по данным микрозондового анализа. Правильность расчетов, выполненных с помощью этой программы, проверена на большом количестве двухкомпонентных и многокомпонентных минералов, состав некоторых двухкомпонентных минералов контролировался по содержанию тяжелого металла, ошибка определения которого в большинстве случаев не превышает 2—3% отн. В качестве дополнительного контроля для других использовался метод экстраполяции к критическому потенциалу возбуждения (Куприянова, Дицман, 1970).

Автор выражает искреннюю благодарность В. В. Ермилову за исследование некоторых образцов на Микроскане-5, Ю. А. Вол-



кову за любезное предоставление проанализированных сплавов золото—серебро, а также Т. Л. Евстигнеевой и А. Ю. Малевоскому за предоставление синтезированных образцов в системах палладий—олово и палладий—сурьма.

Список литературы

- Куприянова Т. А. — Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 1978, вып. 22.
- Куприянова Т. А., Дицман С. А. — «Зав. лаб.», 1970, № 11.
- Лапутина И. П. — VII Международная конференция по оптике рентгеновских лучей и микроанализу. Тезисы. М., 1974, с. 14.
- Лапутина И. П., Тимохина Р. М., Ерхова Г. П. — В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М., 1976, с. 184.
- Маренков О. С., Комков Б. Г. Таблицы полных массовых коэффициентов ослабления характеристического рентгеновского излучения. Л., 1978.
- Нарбутт К. И., Смирнова И. С. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1972, т. 36, № 2, с. 354—365.
- Пул Д. — В кн.: Физические основы рентгеноспектрального анализа. — М., «Наука», 1973, с. 54.
- Ранзетта Г., Скотт В. — Там же, с. 158.
- Тронева Н. В., Лапутина И. П., Цепин А. И., Игамбердиев Ш. Х. — Алгоритмы и программы, Ташкент, 1975, вып. 23.
- Цепин А. И., Боронихин В. А. — Труды ЦНИГРИ, 1978, вып. 135.
- Яковец Х., Хейнрих К. — В кн.: Физические основы рентгеноспектрального анализа. М., «Наука», 1973, с. 179.
- Dewey R. D. Handbook of X-Ray and Microprobe Data. Pergamon Press, 1969.
- Duncumb P., Reed S. J. B. Quantitative electron probe microanalysis. NBS, Sp. Publ., 1968, p. 198.
- Duncumb P., Shields P. K. — In: The Electron Microprobe. N. Y., Wiley, 1966, p. 284.
- Heinrich K. F. I. — In: Electron Microprobe. N. Y. Wiley, 1966.
- Reed S. J. B. — Brit. J. Appl. Phys., 1965, 13, p. 913.

УДК 549.6.082 : [543.422.8 : 537.533.35]

В. А. Черепанов, А. Г. Сысоев, И. Д. Македон (СССР)

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В МИКРОЗОНДОВОМ АНАЛИЗЕ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

V. A. Cherepanov, A. G. Sysoev, I. D. Makedon (USSR)

THE OPTIMIZATION OF METROLOGICAL CHARACTERISTICS IN
ELECTRON PROBE MICROANALYSIS OF ROCK-FORMING SILICATE
MINERALS

The value of the mineralogical application of the electron probe microanalysis of rock-forming silicate minerals is determined by the lowest limit of detecting the concentration of chemical elements, not exceeding 0.01 of the crystallochemical coefficient and with accuracy of determination of concentration no more

than 5% (relative). The elaborated method of optimisation includes the system of standard samples, the method of analysis of errors of both the method and problem, and the programme of computing the experimental data of contents of chemical elements, methodological characteristics and evaluations of longitudinal and transverse locality.

The proposed method contains a new algorithm for computing the correction factors and for evaluation of adequacy of any algorithm.

Объектом электроннозондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРА) породообразующих силикатных минералов является минеральный индивид, представленный одним из его плоских сечений поверхностью прозрачного или полированного шлифа (аншлифа).

Предметом анализа является концентрация натрия, магния, алюминия, кремния, калия, кальция, титана, марганца и железа. Водород невозможно, а кислород и фтор нецелесообразно анализировать методом ЭЗРА. Распространенность указанных химических элементов в породообразующих силикатных минералах: оливинах, гранатах, пироксенах, амфиболах, слюдах, полевых шпатах — оценена по данным таблиц Дира.

Указанные группы минералов преобладают по распространенности в составе горных пород, а по диапазону концентрации петрогенных химических элементов исчерпывают его разнообразие в других менее распространенных группах.

Состав минерала определен, если для него вычислена кристаллохимическая формула. Точность представления кристаллохимических формул в справочных таблицах составляет 0.01 единицы кристаллохимического коэффициента. Следовательно, предел обнаружения не должен быть более 0.005 этой величины. Исходя из этого условия, для оливинов, гранатов, пироксенов, амфиболов, слюд и полевых шпатов вычислен предел обнаружения в массовых процентах для натрия, магния, алюминия, калия, кальция, титана, марганца и железа (табл. 1).

Таблица 1

Предел обнаружения концентрации химических элементов в породообразующих силикатах (необходимый для надежного определения 0.01 кристаллохимического коэффициента)

Минералы	Химический элемент, 10^{-2} % масс.							
	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Оливины	6	6	7	9	10	12	13	13
Гранаты	2	2	3	4	4	5	6	6
Пироксены	5	6	6	9	9	11	13	13
Амфиболы	1	1	1	2	2	3	3	3
Слюды	2	2	3	4	4	5	5	5
Полевые шпаты	4	4	5	7	7	9	10	10

Таким образом, ЭЗРА порообразующих силикатов заключается в определении концентрации Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe с пределом обнаружения, указанным в табл. 1.

Результат ЭЗРА индивида порообразующего силикатного минерала представляет собой всегда приближенную величину, определенную с той или иной погрешностью. Погрешность анализа можно разделить на два класса: погрешность задачи и погрешность метода.

Погрешность задачи обуславливается: во-первых, тем, что в подавляющем большинстве случаев анализируемая область, составляющая несколько кубических микрометров, на много порядков меньше объема минерального индивида, к которому мы относим (ко всему объему!) данные о концентрации химических элементов; во-вторых, тем, что во всех случаях анализ проводится только для одного плоского сечения минерального индивида. Допущение об одинаковой концентрации химического элемента в разных частях минерального индивида, как правило принимаемое при массовом анализе порообразующих минералов, не имеет достаточных оснований и в каждом случае требует специального рассмотрения путем анализа, в частности, данных кристаллооптических наблюдений.

Путь учета погрешности задачи и контроля над ее величиной лежит, по нашему мнению, в выборе системы зондирования:

— количество анализируемых областей внутри сечения одного минерального индивида;

— объем каждой области (продольная и поперечная локальность анализа);

— распределение анализируемых областей внутри сечения одного минерального индивида в зависимости от его анатомии (зональность, секториальность).

Как показал опыт исследования стандартных образцов, относительная погрешность задачи при многократном зондировании может составлять более 10% при концентрации химического элемента около 15%.

Погрешность метода. Концентрация химического элемента в анализируемом микрообъеме порообразующего минерала определяется в результате относительного, приближенного, косвенного измерения, причем не всех химических элементов (водород, кислород и фтор не определяются). Такой характер измерения определяет три составные части погрешности метода:

— погрешность физической модели;

— погрешность вычисления;

— погрешность неполноты набора определяемых химических элементов.

Погрешность физической модели, той или иной модели взаимодействия пучка электронов с мишенью (анализируемым образцом) зависит от неполноты наших знаний о природе взаимодействия и обусловлена неизбежными упрощениями при построении модели.

В эту же погрешность естественным образом включается начальная погрешность констант (главным образом массовых коэффициентов). Погрешность физической модели реализуется практически в форме погрешности алгоритма вычисления поправочных множителей и носит систематический характер.

Погрешность вычисления определяется тем, что величина концентрации всегда вычисляется путем решения системы нелинейных алгебраических уравнений относительно C_i ($i=1, 2, \dots, a$)

$$C_i = C_i^s \cdot \frac{I_i}{I_i^s} \cdot \frac{Z_i(C)}{Z_i^s(C^s)} \cdot \frac{A_i(C)}{A_i^s(C^s)} \cdot \frac{F_i(C)}{F_i^s(C^s)},$$

где C_i — концентрация i -го элемента $C = C_1, \dots, C_a$, значок s является индексом стандартного образца.

Дифференцируя уравнение, получим, что относительная погрешность вычисления концентрации i -го химического элемента есть сумма относительных погрешностей:

- стандартного образца;
- измерения интенсивности в анализируемом образце;
- измерения интенсивности в стандартном образце;
- вычисления поправочных множителей в анализируемом и стандартном образцах.

Рассмотрим эти погрешности. Относительная погрешность стандартного образца есть величина аттестуемая, она составляет около 1%. Относительные погрешности измерения интенсивности характеристического рентгеновского излучения в анализируемом и стандартном образцах зависят от инструментальных погрешностей прибора, режима измерения, качества препарата. В оптимальном случае они достигают не менее 1%. Составляющие погрешности измерения интенсивности характеристического рентгеновского излучения носят как случайный, так и систематический характер и нуждаются в специальном рассмотрении.

Относительные погрешности вычисления поправочных множителей в анализируемом и стандартном образцах есть сложные функции принятых для вычисления концентраций алгоритмов. Особо следует добавить к погрешности вычисления концентрации остаточную погрешность или погрешность корня, так как и концентрация, и поправочные множители вычисляются из системы нелинейных уравнений методом последовательных приближений. Эта погрешность минимизирована в принятой нами программе вычислений до $10^{-3}\%$.

Таким образом, точность микрозондового анализа порообразующих силикатов зависит от многих и разнообразных обстоятельств, требующих обязательного учета на стадии планирования каждого микрозондового анализа и оценки суммарной погрешности полученного результата в каждом конкретном случае (каждый химический элемент в каждом анализе). Без соблюдения этого неперемного правила результат сложной и трудоемкой работы будет, вероятнее всего, просто неправильным в силу сложного сочетания

причин, обуславливающих ту или иную погрешность. Задача оптимизации качества результатов ЭЗРА порообразующих силикатов заключается, таким образом, в разработке критерия оценки точности анализа и разработке процедур вычисления аналитических данных.

Общезвестно, что единственным критерием оценки точности различных поправок служит анализ образцов известного состава (Практическая растровая электронная микроскопия, 1978).

Рассмотрение гистограммы результатов анализов, проведенных в различных лабораториях и с использованием различных методов, приводит к выводу, что лучшие из имеющихся в настоящее время методик обеспечивают достаточную точность по сравнению с погрешностью измерения интенсивности рентгеновского излучения. Окончательные значения концентраций могут в лучшем случае иметь такую же точность, что и измеренное отношение интенсивностей. При этом следует отметить, что система стандартов является неотъемлемой частью любой из методик ЭЗРА. Система стандартов с необходимостью должна содержать образцы сложного состава для метрологического контроля результатов анализа. Стандартный образец представляет собой меру для воспроизведения величины концентрации в условиях ЭЗРА и средство для поверки и нормализации измерительной системы.

При выборе минералов для системы стандартных образцов были учтены требования, обеспечивающие воспроизводимость измерений на них. Этим требованиям удовлетворили 8 минералов, приведенных в табл. 2.

Главным требованием к стандартному образцу является тождественность содержания данного химического элемента в любом объеме порядка 1 мкм^3 , взятом в любом сечении, действительному значению содержания, установленному для объема порядка долей кубического сантиметра.

Оптическая однородность минеральных индивидов, взятых в качестве стандартных образцов, позволила принять такое допущение и проверить его, используя спектрометр с энергетической дисперсией фирмы «Тракор». Проверка состояла в вычислении дисперсии интенсивностей между случайными точками одного случайно выбранного зерна и между случайно выбранными зернами при диаметрах зонда 1 и 50 мкм. При этом было принято, что при ожидаемых небольших диапазонах изменения концентрации в стандартном образце это изменение пропорционально изменению интенсивности характеристического рентгеновского излучения. Поэтому для исключения погрешности метода сравнивались оценки интенсивности, а не концентрации.

Дальнейшее рассмотрение состояло в проверке гипотезы о нормальности каждой из выборок по критерию Пирсона. Для выборок с нормальным распределением был проведен одно- и двухфакторный дисперсионный анализ. Были вычислены следующие оценки компонент дисперсии: вариант «однородность»

Таблица 2

Аттестованные характеристики стандартных образцов

Минерал	Элемент	Содержание, %	Минерал	Элемент	Содержание, %
Данбурит	Si	23.29 ± 0.20	Сфен	Si	17.42 ± 0.20
	Ca	15.42 ± 0.20		Ca	20.24 ± 0.17
Магнезиорибекит	Si	25.29 ± 0.12	Фторфлогопит	Ti	24.36 ± 0.29
	Na	5.42 ± 0.12		Si	19.20 ± 0.10
	Fe	19.73 ± 0.49		Mg	16.48 ± 0.35
Санидин	Si	30.81 ± 0.13	Хромдиопсид	K	8.28 ± 0.25
	Na	2.23 ± 0.09		Si	25.98 ± 0.23
	Al	9.89 ± 0.14		Mg	10.58 ± 0.17
Спессартин	K	10.02 ± 0.13	Шорломит	Ca	17.53 ± 0.50
	Si	17.03 ± 0.09		Si	15.17 ± 0.20
	Al	10.93 ± 0.15		Ti	4.54 ± 0.20

- дисперсия между точками,
- дисперсия между зернами,
- дисперсия воспроизводимости (остаточная),
- общая дисперсия;

вариант «диаметр»

- дисперсия между диаметрами,
- дисперсия между точками,
- дисперсия воспроизводимости (остаточная),
- общая дисперсия.

Проверка гипотезы об однородности проведена по критерию Фишера при 5%-ном уровне значимости. Неоднородные в любом из вариантов выборки исключены из дальнейшего рассмотрения. Для однородных за выборочную оценку дисперсии изменения концентрации принята оценка общей дисперсии. Из нее по Пирсону вычислены верхняя 95%-ная доверительная граница неизвестной генеральной дисперсии и соответственно коэффициент вариации. Из коэффициентов вариации для вариантов «однородность» и «диаметр» взят наибольший. При сравнении наибольших коэффициентов вариации с коэффициентами вариаций, характеризующими погрешность химического анализа, опять же выбран наибольший. Совокупность этих коэффициентов принята за оценку относительной погрешности стандартных образцов. Из этих данных и средних содержаний по результатам химического анализа соответствующих химических элементов вычислены значения абсолютной погрешности стандартных образцов (табл. 2), являющиеся итогом проделанной работы.

Процедура вычисления аналитических данных реализована в системе математического обеспечения на базе ЭВМ «Минск-32». Система объединяет 18 оригинальных программ и 20 программ общего математического обеспечения с общим объемом 12 тыс. команд. Неотъемлемой частью программы является массив кон-

стант, записанный (самой программой) вместе с ней на магнитной ленте (МЛ), объемом около 10 тыс. чисел. Управление системой осуществляется «Управляющим кодом», который представляет собой трехзначное десятичное число и находится в блоке данных.

Первая цифра «Управляющего кода» обеспечивает использование вариантов «Гипотетика». Вариант «Гипотетика» включает в себя:

1) вычисление поправок для последовательности составов, определяемых по правилу

$$(C_1 + k\Delta), \quad C_2 \left(1 - \frac{k\Delta}{1 - C_1}\right), \dots, C_n \left(1 - \frac{k\Delta}{1 - C_1}\right),$$

где $k=0, 1, \dots, 20$; $\Delta=(C_k - C_1)/20$; C_k — конечное значение концентрации первого элемента (определяется пользователем), или другому, определяемому пользователем закону;

2) вычисление поправок для заданных элементов и состава как функции ускоряющего напряжения от E_{ki} , до 30 кВ шагом 1 кВ;

3) вычисление поправок для задаваемых (до 30, не более 20 компонентных) составов с возможностью использования различных ускоряющих напряжений для различных элементов, для одной из шести $K_{\alpha, \beta}$, $L_{\alpha, \beta}$, $M_{\alpha, \beta}$ аналитических линий. Эта ветвь системы обеспечивает корректировку поставленной задачи и выбор относительных условий эксперимента, под которыми мы понимаем: 1) рабочее напряжение, ток зонда, время экспозиции, число измерений; 2) алгоритм коррекции и массовые коэффициенты; 3) набор стандартов и тестовый объект.

Вторая позиция «Управляющего кода» обеспечивает режимы вычисления кислорода через валентности или через анион-катионные соотношения.

Третья позиция определяет выбор алгоритма коррекции. У нас реализовано три популярных метода: 1) классический метод Данкамба, Филибера—Хейнриха, Рида; 2) метод Бемса-Алби; 3) метод эффективной глубины Бердичевского—Лаврентьева с возможностью использования массовых коэффициентов Хейнриха или Фрезера.

Важным вопросом использования того или иного алгоритма вычисления является его совместность с кристаллохимическими соотношениями в порообразующих силикатах.

Для контроля мы предлагаем использовать оливин — минерал с широким диапазоном изменения молекулярной массы, содержащий как легкие, так и тяжелые элементы и имеющий практически одну степень свободы изменения состава, что позволяет требовать от метода коррекции выполнения следующего условия:

$$\frac{K_{Mg}^{\alpha Mg} + K_{Fe}^{\alpha Fe}}{K_{Si}^{\alpha Si}} = 2 \pm 0.04$$

(K — относительные интенсивности соответствующих элементов, α — их поправочные множители). Кроме того, необходимой предпосылкой эффективного выбора условий эксперимента является простота физической интерпретации расхождений между вычисляемыми значениями и экспериментальными данными.

Перечисленные выше методы не удовлетворили нас в этом смысле. Поэтому мы получили собственное выражение для коэффициента выхода рентгеновского излучения из образца, аппроксимируя распределение рентгеновского излучения по глубине мишени гауссовым:

$$\varphi(z) = \exp \beta (\gamma + z) (1 - z),$$

где z — глубина, выраженная в характеристических единицах $\rho z_{\text{хар}}$; $\beta \gamma$ — интенсивность на поверхности мишени; $0.5(1 - \gamma)$ — глубина максимальной интенсивности.

Тогда после несложного интегрирования с учетом поглощения окончательное выражение для коэффициента выхода принимает вид

$$f(\chi) = \exp(a^2 - b^2) \frac{\operatorname{erf}(a) + \operatorname{erf}(2 - a)}{\operatorname{erf}(b) + \operatorname{erf}(2 - b)},$$

где $b = 0.5(1 - \gamma)$; $a = b^{-1/2} \chi \rho z_{\text{хар}} / \beta$; $\chi = \mu \operatorname{cosec} \theta$; β — параметр.

Полученное выражение является функцией двух переменных: b — положения максимальной интенсивности и $\rho z_{\text{хар}}$ — глубины, на которой интенсивность равна интенсивности изолированного слоя. Поправка на поглощение, как указано в работе (Бердичевский и др., 1977), часто является определяющей в ЭЗРА. Сравнительная простота выражения и ясный физический смысл входящих в него параметров позволяют использовать это выражение для сравнительной оценки алгоритмов. Причем параметры, входящие в выражение, могут быть вычислены методом минимизации квадратов отклонения относительных интенсивностей (Бердичевский и др., 1977).

Предложенная система оптимизации реализована в автоматизированной системе анализа породообразующих минералов, позволяющей получать оценки качества каждого анализа не только с целью корректировки результатов пользователем, но и применения в перспективе для планирования условий анализа. В результате для каждого химического элемента в каждом минерале вычисляются не только значения концентраций, но и оценки минимальной погрешности, пределы обнаружения, продольная и поперечная локальности.

Список литературы

- Бердичевский Г. В., Лаврентьев Ю. Г., Чернявский Л. И. Метод учета поглощения в рентгеноспектральном микроанализе. — В кн.: Многокомпонентные системы. Новосибирск, изд. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1977.
- Практическая растровая электронная микроскопия. М., «Мир», 1978.

УДК 549.082 [543.422.8 : 537.533.35]

D. G. W. Smith (Canada)

APPLICATIONS OF ENERGY DISPERSIVE ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS IN THE STUDY OF MINERALS

Д. Г. Смит (Канада)

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОЗОНДОВОГО АНАЛИЗА С ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИЕЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Si (Li)-детекторы для электронных микронзондов появились около десятилетия назад. Однако аналитические возможности этого оборудования стали широко использоваться только недавно. Основными преимуществами анализа с энергетической дисперсией (ЭДА) являются удобство, стоимость и скорость. Вследствие стабильности хорошо установленной и отлаженной ЭДА-системы и крайней простоты управления она может успешно использоваться лицами, имеющими малый опыт работы в области микроанализа. Стоимость спектрометра с энергетической дисперсией является только частью стоимости полностью оборудованной системы с волновой дисперсией, способной выполнять аналогичное число анализов за одинаковый период. ЭДА позволяет сразу получить полный рентгеновский спектр и, следовательно, определить одновременно все элементы. Эта особенность в сочетании со стабильностью и нечувствительностью к износу (так как нет движущихся частей) позволяет улучшить скорость, точность и правильность. Чувствительные образцы, которые относительно легко разлагаются электронным пучком, например цеолиты, полевые шпаты, глины и карбонаты, обычно лучше анализируются с помощью ЭДА. Это объясняется тем, что ток зонда часто может быть меньше более чем на порядок по отношению к величине, требуемой при анализе с волновой дисперсией (ВДА), вследствие высокой эффективности детектора. Точно так же во многих случаях пучок может быть расфокусирован или сканирован по небольшой площади. Это уменьшает повреждение вследствие уменьшения потока электронов на единицу площади, не вызывая дефокусировки спектрометра, которая происходила бы в ВДА. Получение рентгеновских сканирующих изображений также является преимуществом ЭДА.

Используемый в простейшей форме ЭДА является неоценимым средством для идентификации минералов, различении нескольких возможных видов или разновидностей, которое часто проводится в считанные секунды. Он может оказаться также неоценимым в точном петрографическом описании пород. При использовании компьютера для управления прибором и обработки данных может проводиться точный автоматический модальный анализ, аналогичный методу точечного счета в оптической микроскопии. В простых по составу минеральных группах, таких как целочные полевые шпаты или оливины, полуколичественные определения по крайней мере такой же точности, как и при использовании сложной и требующей большого времени оптической методики, могут быть сделаны менее чем за минуту при обработке данных с помощью настольного калькулятора.

Быстрый и полный количественный ЭДА широкого круга минералов стал возможным благодаря прогрессу в приборостроении и развитию услож-

ненных компьютеров с гибкой системой математического обеспечения. Точность, достигаемая для главных и второстепенных элементов, сравнима с точностью, достигаемой в ВДА. Предел обнаружения до 0.05% может обычно достигаться для большинства элементов, хотя точность сильно падает при низких содержаниях. Основой успешной и многосторонней процедуры для количественного ЭДА является программа обработки данных. В дополнение к интегрированию интенсивностей линий и проведению всех матричных поправок (атомный номер, поглощение, характеристическая и непрерывная флуоресценция) такая система матобеспечения должна точно вычислять фон на образце во всем энергетическом диапазоне, исключать пики потерь, вводить поправку на мертвое время, строго учитывать сложные возможности перекрытия линий, учитывать любые флуктуации тока зонда во время анализа. Невозможно, что системы, которые могут удовлетворительно выполнить все эти задачи, являются довольно большими и сложными, и имеется только несколько подходящих программ. Программа «ЭДАТА» на ФОРТРАН IV была разработана для этой цели и испытывалась около трех лет. Эта программа была немного модифицирована Канадской лабораторией с использованием оверлейной техники и дисковой памяти, чтобы работать на специализированном миникомпьютере, осуществляющем также одновременный операционный контроль над двумя микрозондами и рентгеновским флуоресцентным анализатором.

Since its introduction to the Earth sciences at the end of the 1950's, the electron microprobe has played a role of ever increasing importance and has been applied in virtually all branches of the discipline. Its importance to mineralogy must be ranked with such instrumentation as the optical microscope or with X-ray diffraction equipment. It has provided the means of obtaining rapid, inexpensive, accurate and nondestructive *in situ* analysis and has also afforded the opportunity of studying quantitatively such features as compositional zoning, exsolution, reaction and alteration products.

Over the last decade, two distinct and different developments have to some extent competed with one another for the interest of the microanalyst. On the one hand conventional crystal spectrometer-equipped instruments have been automated to the point where virtually all instrumental control can be exercised by a computer and its terminal, so that very greatly increased work loads can be reliably handled. On the other hand, the introduction of, and technical improvements in, energy dispersive spectrometers (EDS), permitted the entire X-ray spectrum to be sampled at one time, thereby also offering very rapid analysis and, additionally, the opportunity to obtain qualitative information from a glance at the X-ray energy spectrum displayed on an oscilloscope. Although these trends have been viewed as alternatives, most microprobes sold today are equipped with both kinds of spectrometer, reflecting the realization that each has its uses, its strengths and its weaknesses. Furthermore, many scanning electron microscopes (SEM's) can be turned into powerful analytical tools, essentially into electron microprobes, by the addition of an EDS. This paper, then, reviews some of the important applications of the EDS in mineralogy.

Advantages of the energy dispersive spectrometer. The advantages of the energy dispersive spectrometer over the crystal spectrometer lie principally in cost, convenience and efficiency. The cost today remains well below that of the several crystal spectrometers and their associated electronics that are necessary to carry out analyses with about the same rapidity. Because the EDS has no moving parts there is essentially no wear and tear and consequently excellent stability can be achieved and maintained over long periods. The instrument is easy to automate and can be used by persons with little microanalytical experience after a very small amount of training.

Apart from these general considerations, certain other specific features make the EDS an attractive addition to a microprobe or SEM. All elements are determined simultaneously and at exactly the same point on the sample. The detector has a high efficiency and can be placed close to the sample and will, therefore, receive a larger part of the cone of emitted X-rays than would normally be the case for a crystal spectrometer. Consequently, an adequate counting rate can be obtained with very low probe currents (e. g., 1 nA) and quantitative analysis can be achieved for minerals which are normally very sensitive to damage by the beam (e. g., feldspars, zeolites and carbonates). This feature can also be advantageous where X-ray scanning images are required from small, beam-sensitive particles. Furthermore, the lack of focussing requirements for energy dispersive spectrometers, permits good quality X-ray images to be obtained even at very low magnifications where normal vertical crystal spectrometers would produce images that were severely out of focus at the margins.

Qualitative analysis. Used in this role, the EDS can be expected to provide very rapid answers to such questions as: what elements does this mineral contain? What, in broad terms, is the composition of this reaction rim? What is the essential difference in composition between this alteration product and the adjacent parental material or between this exsolved material and its host? Does this mineral contain a certain element of interest — e. g., does this zircon contain significant amount of uranium or that grain of gold carry a significant silver content? Answers to such questions are usually obtained very easily and rapidly — often in a matter of a few seconds.

Mineral identification on occasion requires only that the constituent elements be identified. For example, barite, wulfenite, molybdenite, cinnabar, alabandite, zircon can be identified unequivocally by the presence of the constituent elements. In other cases distinction between a few possibilities suggested by optical or physical properties, can be made on the basis of the elements present and/or their approximate proportions. An interesting example of the application to mineral identification was recently provided by Kelly e. a. (1978) who showed how combined SEM photography and energy dispersive analysis (EDA) can be used to identify many of the minerals found growing within fluid inclusions. The inclu-

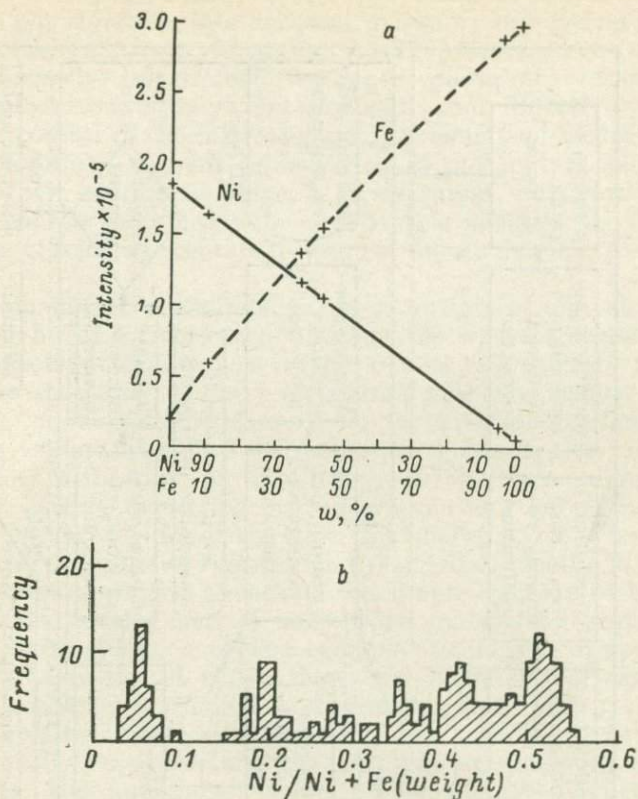


Fig. 1. Ni—Fe calibration curves (a) and histogram of kamacite and taenite compositions (b) for the Innisfree chondritic meteorite.

sions were opened by cleaving the mineral immediately prior to examination.

Most energy dispersive spectrometers now available have the capacity to store one or more reference spectra in memory and to recall and overlay them on an unknown as an aid to identification. We may expect to see more substantial computer aids to identification developed in the coming years with, perhaps, a chemical index of minerals available on disc, with which the analysis of an unknown can be compared. This could be considered analogous to the powder index which is used widely in X-ray diffraction work.

Modal analysis of rocks has long been considered an important aspect of their description. Traditionally, it has been performed using the optical microscope and a counter with the petrographer making the identification at each point of the basis of the optical properties. Such a procedure is not only extremely tedious, but is also subject to errors of misidentification and the overestimation of

high relief or opaque constituents. The latter group, in fact, are normally not separable into different phases by the optical methods used. On the other hand, Chodos *e. a.* (1977) described the use of an energy dispersive spectrometer-equipped microprobe to carry out such a procedure rapidly, automatically and objectively. Using computer control of the instrument, large amounts of modal analysis can be performed without intervention of the analyst and during periods of low instrument usage, *e. g.*, overnight. Furthermore, such analysis can be combined with quantitative analysis of individual phases, to provide an accurate measure of the whole rock (Albee *e. a.*, 1977).

Semi-quantitative analysis. Semi-quantitative analysis can be performed by direct reference to standards without correction for matrix effects. It can also be carried out by reference to standard intensities measured at an earlier data («library values», «ghost standards» or «default standards»), or even without standards at all, by using values calculated on theoretical grounds after an initial instrument calibration (*e. g.*, Russ., 1978). Most commercially available energy dispersive instruments can now be supplied with software packages which perform on-line analysis, but even without these, energy dispersive systems lend themselves ideally to the calibration curve approach advocated for simple systems in the early stages of the development of microprobe analysis by workers such as J. V. Smith (1965). A typical example of this type of application is illustrated in *fig. 1* which shows the Ni/Fe ratio measured for 205 points chosen at random on kamacite/taenite grains in the In-nisfree chondritic meteorite (Halliday *e. a.*, 1978), using a series of simple Ni—Fe alloys and the pure end members to construct the curves. The data shown in *fig. 1* took slightly over two hours to gather.

Quantitative analysis. For many years EDA was regarded as a promising tool for qualitative or even semi-quantitative analysis, but as unsuitable for more accurate work. However, pioneering work by Reed and Ware (*e. g.*, 1973, 1975) and others, showed that it is not only possible to carry out fully quantitative analyses by EDA but that the technique offers some real advantages over the well established wavelength dispersive analysis (WDA) even when the latter is performed using an automated instrument.

At the present time, a handful of laboratories around the world are performing such fully quantitative analyses routinely on a wide

Fig. 2. Schematic flow chart for EDATA2 as used for processing an unknown.

Note that everything within the dotted line is iterated until convergence is achieved. When used for processing the spectrum of a standard, only one iteration will be required because the composition is known. Also, the same program can be run by inputting a different code, to produce the 'normalised background' (Smith *e. a.*, 1975), the overlap coefficients and the default standard values. The «ADJUST» process permits elements which cannot be analysed (*e. g.*, H, Li, C or O) to be calculated within the program for example by difference, or to be input in fixed amount. The «RECALCULATE» process permits reformatting of data after corrections — *e. g.*, as oxides, or recalculated to 100%, or recalculated H₂O-free, etc.

range of geological materials from minerals to glasses. Reed and Ware (1975), Albee e. a. (1977) and Dunham and Wilkinson (1978) have all compared results obtained by both EDA and WDA on series of well characterised standard materials. The conclusion to be drawn from these studies is that, in terms of the accuracy which can be achieved for major components, there is little to choose between EDA and WDA, provided always that suitable hardware and software are available and sufficient care is taken in all aspects of the analysis. Indeed, even minor components, present in concentrations greater than, say, 0.2%, appear to be determined very satisfactorily by EDA.

There are now available several programs which are designed to produce fully quantitative analyses from energy dispersive spectra. However, interlaboratory testing of programs for EDA, although quite feasible, is likely to prove much more difficult than was the case for WDA. Thus, it may be a long time before the strengths and weaknesses of each program touted as being suitable for fully quantitative analysis can be proved by thorough testing or by constant use.

The FORTRAN IV program EDATA2 (fig. 2) is a recent development from EDATA (Smith, Gold, 1976), a program that was designed in the author's laboratory with the object of wringing the maximum accuracy out of energy dispersive spectra, while at the same time requiring the very minimum amount of user interaction. In addition to integrating peak intensities and making full matrix corrections (atomic number, absorption, characteristic and continuum fluorescence), EDATA accurately calculates sample background throughout the energy range of interest, strips escape peaks, makes deadtime corrections, deals rigorously with complex overlap possibilities, determines system resolution at the time analysis, corrects for miscalibration in the energy of spectra acquired and takes into account any fluctuations in the probe current during analysis. EDATA was designed primarily to cope with the analysis of silicates and oxides and can deal only with elements from Na to Zn inclusive, plus Zr and Ba. On the other hand, EDATA2 has all of the facilities of EDATA but additionally can process data for any elements and can handle either energy or wavelength dispersive data — or a mixture of both. This last feature is becoming increasingly important because new microprobe installations commonly have an energy dispersive spectrometer in combination with one or more automated crystal spectrometers. Crystal spectrometers remain essential to produce accurate results in the presence of certain severe interferences (e. g., Pb, Mo, S; U, Th, K; Sr, Rb, Si; Ba, Ti; REE- I_{α} , L_{β}) or when accurate determination of trace to minor constituents is required. It is tedious and, indeed, awkward to have to process data from EDA and WDA separately and then combine the two. Clearly, several manufacturers of EDS systems have already recognized this trend and now offer software packages for the integrated automation of EDA

and WDA — both in terms of instrument control and the reduction of data. We may expect that such integrated systems will vary, at least over the next few years, quite substantially in their sophistication, convenience and cost.

Although fully quantitative EDA may be achieved using virtually any microprobe, the addition of an EDS to a SEM will permit fully quantitative analysis only if particular attention is paid to the control of two important parameters — short term fluctuations in the probe current, and the angular relationships of the electron beam, the sample surface, the X-ray path to the detector, and the detector surface. Fluctuations in probe current tend to be much more severe in the SEM than in the microprobe and consequently it is particularly important to determine the integrated probe current during analysis. This may be achieved by monitoring the current collected at the final aperture and by making periodic measurements of the ratio of aperture current, using a Faraday cage in the sample position. The control of angular relationships is equally important since the matrix corrections which must be applied to achieve quantitative analysis depend on these relationships being both known and constant. In fact, reliable data on parameters required, for example in the so-called atomic number correction, are available only for certain very specific angular relationships. In this situation it is necessary to be able to determine accurately from the instrumental controls what angular relationships obtain and to be able to adjust these to certain preferred values. At sometime in the future when more data has been obtained on the effect of non-normal beam incidence, it may be possible to tolerate a complete range of attitudes of the sample relative to the electron beam and X-ray path, etc. However, the computer software which will permit this latitude will necessarily be a great deal more complex than the most comprehensive currently available since not only is the calculation of all the various ZAF corrections affected, but also the size of escape peaks, background intensities, overlap coefficients and «default» standard intensities are changed.

In the short time since the potential of fully quantitative energy dispersive analysis has been realized, publications have appeared with analytical results for a broad range of materials. Papers reporting silicate and/or oxide analyses include those by Reed and Ware (1973, 1975), Desborough and Heidel (1974), Smith and Gold (1976), Scarfe and Smith (1977), Corlett (1977) and Smith and Cavell (1980). Papers with sulphide, sulphosalt and/or sulphate analyses include Desborough and Heidel (1974), Smith and Gold (1976) and Corlett (1977). Results for natural and/or synthetic silicate glasses, have been published by Nicholls (1974) and Smith and Gold (1976).

With the increasing ease of data acquisition resulting from the simplicity of operation and high degree of computer control and data processing that has become possible, there will undoubtedly be a burgeoning of energy dispersive analyses for which fully quantita-

tive accuracy is claimed. Indeed, it may well be that a major problem will be assessing the real rather than the imagined accuracy of such data. Here the need for a series of diverse, homogeneous, well-characterised and carefully chosen test materials is apparent so that laboratories around the world may measure the performance of their instrumentation and computer software against outside standards. Only in this way will uncertainties surrounding the accuracy of such analyses be minimised and their usefulness maximised.

Acknowledgements. This work was supported financially by Grant #A4254 from the National Research Council of Canada.

References

- Albee A. L., Beatty D. W., Chodos A. A., Quick J. E. Quantitative measurement of petrographic properties by Computer Controlled energy-dispersive analysis. — *Geol. Soc. Amer. 1977 Ann., Mtg. (Seattle) Abstr. with Progs.*, 1977, 9, p. 874—875.
- Chodos A. A., Albee A. L., Quick J. E. The use of energy dispersive analysis for the study of phase aggregates. — *Proc. 8th Intl. Conf. X-ray Optics Microanal. and 12th Ann. Conf. Microbeam Anal. Soc. (Boston, 1977)*, p. 181A—181D.
- Corlett M. Iron oxides and pyrrhotites from Igdlukunguaq, Disko Island, Greenland. — *Can. Mineral.*, 1977, 15, p. 540—545.
- Desborough G. A., Heidel R. H. Energy dispersive spectrometry for quantitative mineralogical analyses — an ancillary system on an electron microprobe. — *J. Research U. S. Geol. Surv.*, 1974, 2, p. 441—446.
- Dunham A. C., Wilkinson F. C. F. Accuracy precision and detection limits of energy dispersive electron-microprobe analyses of silicates. — *X-ray spectrom.*, 1978, 7, p. 50—56.
- Halliday I., Blackwell A. T., Griffin A. A. The Innisfree meteorite and the Canadian Camera Network. — *J. Roy. Astronom. Soc. Can.*, 1978, 72, p. 15—39.
- Kelly W. C., Nesbitt B. E., Metzger F. W., Essene E. J. Scanning electron microscopy of ancient geological fluids and their crystallisation products. — *Proc. 13th Ann. Conf. Microbeam Anal. Soc. (Ann. Arbor, 1978)*, p. 94A—94C.
- Nicholls I. A. A direct fusion method of preparing silicate rock glass for energy dispersive electron microprobe analysis. — *Chem. Geol.*, 1974, 14, p. 151—157.
- Reed S. J. B., Ware N. B. Quantitative electron microprobe analysis using a lithium drifted silicon detector. — *X-ray spectrom.*, 1973, 2, p. 69—74.
- Reed S. J. B., Ware N. G. Quantitative electron microprobe analysis of silicated using energy-dispersive X-ray spectrometry. — *J. Petrol.*, 1975, 16, p. 499—519.
- Russ J. C. A fast, self-contained, no standards quantitative program for EDS. — *Proc. 13th Ann. Conf. Microbeam Anal. Soc. (Ann. Arbor, 1978)*, p. 46A—46F.
- Scarfe C. M., Smith D. G. W. Mineralogy and chemistry of secondary phases in some basaltic rocks from DSDP Leg 37. — In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 37, 1977, p. 825—831.
- Smith D. G. W., Cavell P. A. Electron microprobe analysis of clay minerals. This volume.
- Smith D. G. W., Gold C. M. A scheme for fully quantitative energy-dispersive microprobe analysis. — *Advance in X-ray Anal.*, 1976, 19, p. 191—200.

- Smith D. G. W., Gold C. M., Tomlinson D. A. The atomic number dependence of the X-ray continuum intensity and the practical calculation of background in energy dispersive electron microprobe analysis. — X-ray Spectrom., 1975, 4, p. 149—156.
- Smith J. V. X-ray emission analysis of rock-forming minerals, I: Experimental techniques. — J. Geol., 1965, 73, p. 830—864.
- Steele I. M., Smith J. V., Pluth J. J., Solberg T. N. Quantitative analysis of zeolites using an energy dispersive system. — Proc. 10th Ann. Conf. Microbeam Anal. Soc. (Las Vegas, 1975), p. 37A—37D.

УДК 549.082 [543.422.8 : 537.533.35]

J. C. Rucklidge (Canada)

AUTOMATIC QUANTITATIVE MICROANALYSIS OF MINERALS USING SI DETECTOR AND CAMAC INSTRUMENTATION

Дж. К. Раклидж (Канада)

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ
МИНЕРАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Si(Li)-ДЕТЕКТОРА И МОДУЛЕЙ
КАМАК

Базовая модель прибора ETEC Autoprobe, содержащая столик образцов с перемещением по *xuz*- осям, оптический микроскоп (на отражение), колонну с электронной пушкой и рентгеновский детектор фирмы KEVEX, была подключена к миникомпьютеру PDP 11/10 через интерфейсные модули КАМАК-стандарта. Si (Li)-детектор расположен на месте, занимаемом обычно волновым спектрометром, и может, таким образом, быть очень сильно приближен к образцу. В этом положении получена экстремальная чувствительность приблизительно 3000 имп/с при токе зонда 10^{-10} А. Таким образом, эффективно исключается разрушение образца и диффузия щелочей. Набор точек для анализа может быть предварительно выбран и занесен в виде файла на диск, который последовательно считывается, а данные накапливаются автоматически. Данные корректируются на миникомпьютере по специализированной программе. Программа разработана для обработки данных от Si (Li)-детектора и используется для определения состава минералов. Высококачественный анализ получается для 22 элементов в каждой точке. Легкость накопления больших количеств данных позволяет изучать тренды и проводить статистическую проверку гипотез.

A basic ETEC Autoprobe fitted with a KEVEX Si detector has been interfaced to a PDP 11/10 computer made by Digital Equipment Corporation. The computer has a 28k memory and controls the microprobe through an interface consisting of CAMAC modules.* The three stepping motors for stage control are driven from Borer modules, which have been modified slightly to allow manual joystick control as well as computer controlled operation. Control of lens current is from a Kinetic Systems 8 channel 12 bit D/A converter and

* CAMAC is the name of an international standard of Computer Automation for Measurement and Control.

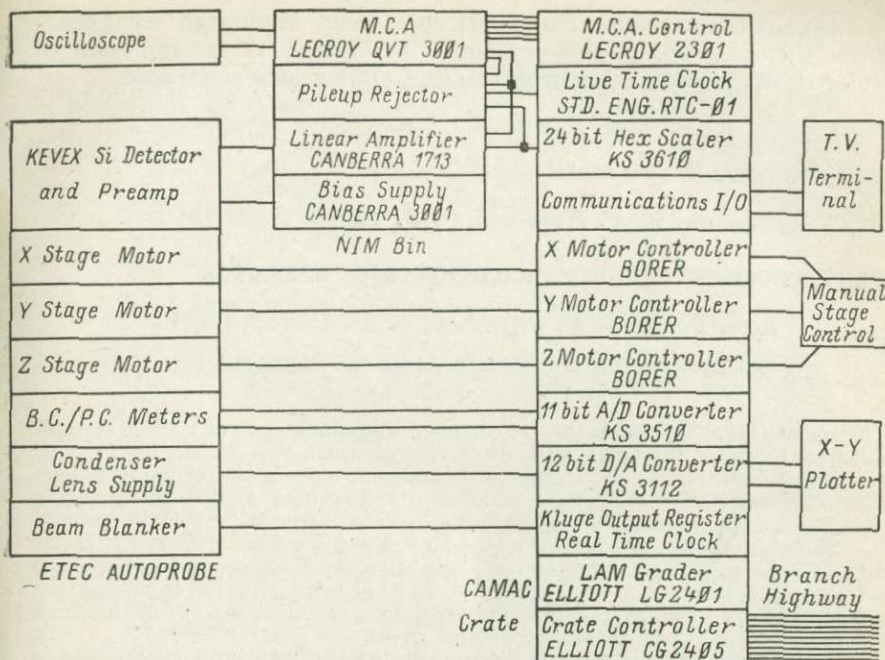
measurement of beam current and probe is through a K. S. 16 channel stepping 11 bit A/D converter. The signal from the Si detector is processed via a Canberra linear amplifier and LeCroy QVT multi-channel analyser. This latter, which is a NIM module, has a CAMAC interface which lets it be started, stopped, read out, written into and cleared by the computer. The display of the memory is provided through a laboratory oscilloscope. Beam blanking control is provided through one line of a CAMAC output register, and detector count rates are monitored by one channel of a KS 6 channel 24 bit CAMAC scaler. A CAMAC live time clock completes the instruments required to operate the system. Figure is a schematic of this layout. The Branch Highway, shown in this diagram, is the CAMAC data transfer route which connects to Branch controller, and ultimately to the PDP 11 Unibus.

Two PKØ5 disk drives are included in the computer system, which is run under Digital Equipment Corporation's RT-11 operating system. Programming is done mainly in FORTRAN with minor use of Assembler and advantage is taken of the overlaying options provided by RT-11 for running programmes which require memory in excess of that available in the computer.

Operation. The mode of operation of the instrument is dominantly on suites of similar minerals for which good quantitative analyses are required, but which rarely present any problems in the identification of the elements present. Consequently little attention is given to the display and interpretation of spectra, and the normal mode of operation is to select a point for analysis, collect a spectrum, and store it for subsequent reduction. Remote control and sensing of the beam current and count rates allow for collecting spectra at a constant count rate rather than the more conventional constant probe current. We have found that maintaining the count rate constant gives superior analysis, probably because operating conditions for the detector, which is the most sensitive part of the system, remain constant. Use is made of a Faraday cage to provide calibration measurements from which the probe currents can be calculated for all spectra. Element standards may also be used but stored default standard values are usually adequate. It is however necessary to establish the calibration of the detector with each run, so that channel numbers and X-ray energies are accurately related.

Data Reduction. Data Reduction is performed off line by a modified version of EDATA (Smith, 1975).* The modifications have been made in order to adapt it to run on the minicomputer and to allow for the rather specialised method of collecting and storing spectral and beam current data. The reduction is relatively slow, taking 3-4 min per spectra, but out of this come high quality analysis with positive data on 21 elements each time. The elements are Na

* Smith D. G. W. An approach to fully quantitative energy dispersive electron probe microanalysis. — Proc. M. A. S. Conf., Las Vegas, 1975, Paper # 21.



Schematic layout of the essential components and interconnections for automatic control and E. D. A. data collection of an ETEC Autoprobe, using the CAMAC interface standard.

to Zn, Zr, Ba, which are selected for their geochemical affinities. Programmes are also available for subsequent interpretation of data through plotting, tabulation etc. A revision of EDATA (EDATA2) recently developed by D. G. W. Smith (unpublished) is able to handle all X-ray detectable elements in the periodic table, and this program will be implemented shortly.

Conclusions. The flexibility offered by CAMAC interfacing and a superior Fortran based operating system, gives rise to a wide range of hardware and software possibilities in running laboratory instruments. The system described above is only one third of the total configuration; the other two thirds consisting of a Siemens SRS XRF spectrometer, and another energy dispersive detector on an ARL-EMX microprobe. All three of these instruments may be operated simultaneously, and even under these conditions, the computer is underused in time, though memory limitations prevent much expansion with the present CPU. When time and money permit, the CPU can be updated to larger and faster model, while the rest of the system, both hardware and software, will be unaffected by the change. It is precisely this built in non-obsolescence which has paid and will continue to pay dividends

Acknowledgements. This work has been supported by grants from the National Reserach Council of Canada. I am indepted to John C. Rylaarsdam for programming advice and assistance.

УДК 549.082 [543.422 : 537.533.35]

Л. С. Дубакина, К. С. Ершова, О. В. Щербак (СССР)

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БОКСИТОВ

L. S. Dubakina, K. S. Ershova, O. V. Scherbak (USSR)

ELEKTRON-PROBE INVESTIGATION OF BAUXITES

The quantitative determination of chemical and shaft composition of bauxite minerals is one of the tasks, without solving of which it is impossible to work out the optimal scheme of technological treatment of ores. One of the most perspective method of investigation of mineral composition and of the character of mineral aggregates in ores is the electron-probe analysis.

The composition of bauxites minerals: boehmite, gibbsite, diaspore, caolinite and shamosite was investigated along with the form of presence of some accompanying elements. It is established that the composition of the investigated minerals is constant and that the accompanying elements are in the form of admixture of other minerals.

The determination of water in these minerals was carried out by the exchange of intensity of analitical line K_{α} Al according to the hydration of these minerals under the electron probe. The relative error of determination is not greater than 10—15%. The investigations were carried out at the working voltage of 20 kV and specimen current of 40—50 nA.

The artificial crystal of corundum and the metallic Al were the standards. and they were prepared with simultaneous coverage with carbon.

Первые микронзондовые исследования минералов глинозема были проведены авторами в 1969—1970 гг. при изучении бокситов КМА. При анализе гомогенных участков достаточно крупных — до 1 мм — зерен минералов глинозема — бемита, гиббсита, диаспора, выделенных из этих руд, были отмечены расхождения в результатах, получаемых при измерениях в точках и при перемещении образцов под зондом, которые приведены в работе Л. С. Дубакиной и В. П. Быкова.* Эти расхождения составляли для бемита и диаспора до 15, гиббсита — до 50%.

Для выяснения причин этих расхождений авторами были проведены исследования термического воздействия электронного зонда на интересующие нас минералы и его влияния на изменение интенсивности линий K_{α} Al, поскольку, как известно, гиббсит, бемит и диаспор при нагревании до 250—500° С теряют воду, постепенно переходя в безводные фазы Al_2O_3 .

Исследования проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе через образец 40—50 нА. Время действия зонда до

* Новые методы исследования бокситов. М., 1972.

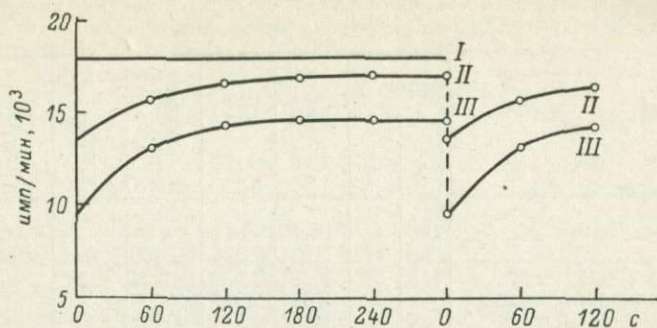


Рис. 1. График зависимости интенсивности линий $K_{\alpha}Al$ от времени действия электронного зонда.

300 с, напыление угольное. В качестве эталонов применялись металлический алюминий и кристалл синтетического корунда.

Полученные результаты позволили установить зависимость увеличения интенсивности линий $K_{\alpha}Al$ бемита, гиббсита и диаспора от времени воздействия электронного зонда на образец. Согласно рис. 1, интенсивность линий $K_{\alpha}Al$ корунда при измерениях в точке остается постоянной, тогда как в бемите она увеличивается относительно начальной на 13—15, в гиббсите — на 45—50%. При этом наибольшее увеличение интенсивности линий $K_{\alpha}Al$ минералов происходит в первые 60 с, после 180 с интенсивность этих линий практически достигает максимума. В то же время при перемещении исследуемого образца под зондом со скоростью 10—20 мкм/мин интенсивность линий $K_{\alpha}Al$ минералов остается постоянной, причем равной начальной интенсивности на кривой, записываемой при анализе минералов «по точкам». Рассчитанный состав минералов глинозема при этом соответствует теоретическому.

Сопоставление результатов, полученных при разных способах записи аналитических кривых, позволило сделать вывод, что изменение интенсивности линий $K_{\alpha}Al$ в минералах глинозема обусловлено дегидратацией этих минералов под электронным зондом и переходом их в безводные фазы Al_2O_3 .

Для проверки правильности предположения о влиянии гидратации минералов на \ddagger увеличение интенсивности линий $K_{\alpha}Al$ при их анализе в точке по уравнению Филибера были проведены расчеты поправок на поглощение $f(x)$ в исходных и дегидратированных минералах и найдена приведенная интенсивность $J' = J/f(x)$.

Необходимым условием для доказательства высказанного предположения является постоянство содержания алюминия в анализируемом объеме минералов под зондом до и после их дегидратации в ходе анализа. Полученные результаты (см. таблицу) показывают, что приведенные интенсивности линий $K_{\alpha}Al$,

Измеренные и приведенные интенсивности $K_{\alpha}Al$ и состав минералов до и после их дегидратации под электронным зондом

Минерал	Состав, %		$J'_{\text{исх}}$ и J_g (после дегидратации)	$f(x)$	J' (приведенная)	$J_g/J'_{\text{исх}}$	$Al_2O_3, \%$	Ошибка, %
	Al	O						
Al металлический	100	—	216020	—	—	—	—	—
Корунд	53	47	71934	0.478	150489	—	100	—
Бемит исходный	45	55	56381	0.450	125291	1.20	85	—
Бемит дегидратированный	—	—	67647	0.522	129059	—	87	2
Гиббсит исходный	35	65	39531	0.417	94798	1.48	65	—
Гиббсит дегидратированный	—	—	58710	0.592	99173	—	69	5

а также рассчитанные с учетом поправок концентрации алюминия в исходных и обезвоженных под зондом участках минералов близки (относительная ошибка определений составляет для бемита ± 2 , гиббсита $\pm 5\%$), что подтверждает вывод о зависимости изменения интенсивности линий $K_{\alpha}Al$ минералов глинозема от количества теряемой ими воды.

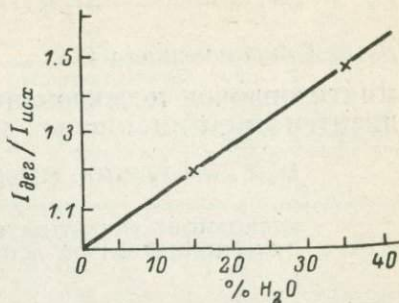
Установленная зависимость может быть использована для определения количества воды, удаляющейся из минералов в результате дегидратации под зондом в ходе анализа. Для этого строится график зависимости отношения интенсивностей линий $K_{\alpha}Al$ исходных и дегидратированных минералов глинозема от теоретического содержания воды в соответствующих исходных минералах. Определив для исследуемого минерала интенсивность линий $K_{\alpha}Al$ до и после дегидратации, откладывают значение их отношения на график (рис. 2) и по оси абсцисс определяют количество удаляющейся воды.

Результаты проведенных исследований позволили авторам уточнить также минеральную форму глинозема в анализируемых образцах бокситов.

Разработанная методика анализа водных минералов глинозема была использована при изучении бокситов из 10 отечественных и 4 зарубежных месторождений бокситов. При этом установлено, что содержание Al_2O_3 в бемите, диаспоре и гиббсите практически всегда соответствует теоретическому. Установлено также, что железо, кремний, титан, цирконий и другие элементы, определяемые химическим анализом в «мономинеральных» фракциях, как правило, входят в состав самостоятельных минералов (включений), которые не фиксируются как таковые другими методами из-за небольшого их содержания в образцах и крайне малых размеров (рис. 3).

Особого внимания в связи с этим заслуживают результаты, полученные авторами при исследовании шамозитов. По существу

Рис. 2. График зависимости отношения интенсивностей линий $K_{\alpha}Al$ исходных и дегидратированных минералов глинозема от теоретического содержания воды в исходных минералах.



щим представлениям особенностью химического состава шамозитов является его непостоянство, которое связывается со структурными особенностями минерала, допускающими возможность изоморфного замещения алюминия железом и кремнием. Полученные авторами результаты микронзондового анализа чистых минералов (мономинеральных выделений) показывают, что состав всех изученных образцов шамозитов одинаков и соответствует в пределах ошибки определения шамозиту со средним содержанием Al_2O_3 — 25, SiO_2 — 21, $Fe_2O_{3общ.}$ — 39—40%. Эти данные в ряде случаев расходятся с приводимыми в литературе данными химических анализов шамозитов, однако причиной этих расхождений является прежде всего присутствие включений минералов-примесей, изменяющих валовой состав образцов. Общее количество таких включений не превышает 10%, вследствие чего (или их аморфности) они не фиксируются ни ИКС, ни дифрактометрией.

Микронзондовым анализом в гомогенных участках шамозитов из месторождений Среднего Тимана, Средней Азии и других были обнаружены включения минералов, по составу близких к кронштедтиту и ильмениту, а в образцах из месторождений КМА — включения, в состав которых входят в различных количествах кремний, алюминий, железо и магний (рис. 4—6). Такие включения, естественно, не могли быть выделены при подготовке проб на химический анализ, поэтому составляющие их элементы на основе данных этого анализа обычно включались в состав шамозитов.

Приведенные в данном сообщении результаты убедительно показывают широкие возможности применения данного метода анализа при детальном изучении дисперсных руд сложного состава. Особую ценность данный метод приобретает при его рациональном комплексировании с рядом других физических и физико-химических методов, обеспечивающем решение как генетических, так и минералого-технологических вопросов.

Д. В. Голубятников (СССР)

МИКРОЗОНДОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ
ДЕВИТРИФИКАЦИИ КИСЛЫХ ВУЛКАНИТОВ

D. V. Golubyatnikov (USSR)

MICROPROBE INVESTIGATION OF THE PRODUCTS OF
DEVITRIFICATION OF ACID VOLCANITES

Products of devitrification form the main part of the majority of paleotype acid volcanites. Microgranularity and indistinct individualization of minerals in them highly restrict the application of precise methods for crystallooptic diagnostics. Microprobe methods allow to investigate in clear polish sections concentration and distribution of chemical elements in various structural components of rocks with high exactness and to observe and to fix their morphological peculiarities and relations. The use of microprobe in complex with the traditional analytical methods opens new possibilities in reconstruction of the genesis of acid volcanites.

Изучение продуктов девитрификации является неотъемлемой частью реконструкции генезиса палеовулканитов. Микрокристалличность и неясная индивидуализация минералов в расстеклованных обособлениях, из которых многие, в свою очередь, различимы только под микроскопом, обуславливают весьма низкую эффективность традиционных методов диагностики.

Микрозондовый анализатор MS-46 (КАМЕКА) позволяет работать с прозрачно-полированными шлифами и тем самым коррелировать данные микрозонда с наблюдениями в обычный поляризационный микроскоп. Наиболее благодатными в методическом отношении объектами исследования являются игнимбриты и спекшиеся туфы, в препаратах которых можно одновременно наблюдать множество обособлений, известных под названием щелковых частиц (в дальнейшем микрочастиц).

Анализ образца из толщи девонских игнимбритов и спекшихся туфов мощностью около 1500 м в районе г. Кумадыр (Северо-Восточная Бетпак-Дала, Казахстан) показал возможность наблюдения с помощью прибора MS-46 морфологических особенностей породы в катодных лучах и интерпретации минерального состава различных структурных компонентов ее. Было установлено (рис. 2, 3) следующее:

- по периферии микрочастиц (в том числе вокруг содержащихся в них газовых пузырей) равномерно сконцентрирован существенно калишпатовый агрегат;
- в ядрах микрочастиц доминирует существенно кварцевый (возможно, тридимитовый или кристобалитовый) агрегат;
- полости газовых пузырей и мезостазис, цементирующий микрочастицы, выполнены кварц-альбитовым агрегатом;

Таблица 1

Характеристика режимов

Вид исследования	Параметры зонда			Площадь сканирования, мм
	диаметр, мкм	ток, А	ускоряющее напряжение, кВ	
Наблюдение в катодном излучении	300	$5 \cdot 10^{-6}$	20	—
Регистрация характеристического рентгеновского излучения	2	$15 \cdot 10^{-8}$	20	200×200
Количественный анализ	2	$(5 \div 10) \cdot 10^{-8}$	20	—

— информативность морфологических наблюдений в катодном излучении обусловлена яркой сравнительно с другими минералами люминесценцией калишпата;

— вещество микрочастиц в процессе их формирования претерпело хрупкую, а затем пластическую деформацию.

В задачу следующего этапа работ входило выявление:

— тишечности результатов первого опыта для аналогичных по составу и строению пород толщи в целом;

— взаимоотношений микрочастиц между собой и другими структурными компонентами;

— возможности применения количественного (точечного) микронзондового анализа для уточнения вещественного состава структурных компонентов.

Исследование велось в прозрачно-полированных шлифах толщиной около 50 мкм с напыленной углеродной пленкой толщиной около 300 Å. Картина катодной люминесценции фиксировалась фотокамерой типа «Зенит» на обычную негативную пленку. Концентрация и распределение химических элементов регистрировались на сканограммах их характеристического рентгеновского излучения и концентрационных кривых. Количественный анализ производился по стандартным образцам и методике, разработанной во ВСЕГЕИ. Условия работы прибора в различных режимах отражены в табл. 1.

Всего изучено 12 образцов, представляющих различные горизонты толщи. Породы характеризуются темно-серыми (с лиловатым оттенком), лиловато-коричневым и фиолетовым цветами и четкой ориентировкой материала в направлении течения. Состав их липаритовый или липарит-дацитовый. Свыше 75—80% их объема составляют микрочастицы и мезостазис, около 8% — зерна кварца, калишпата, альбит-олигоклаза и реже биотита. Остальная часть принадлежит фьямме и единичным угловатым обломкам кислых лав. Характерна интенсивная серицитизация фьямме

Таблица 2

Химический состав калишпата, % вес.

Оксид	Криптозернистый агрегат	Монокристалл
SiO ₂	67.46	67.45
Al ₂ O ₃	16.90	17.94
K ₂ O	15.14	14.41
Сумма	99.50	99.80

и весьма слабая — связующей массы. Фьямме достигают в размере 1.5—2 см, зерна минералов — 0.5—1.5 мм. Микрочастицы редко превышают в размере 0.1—0.2 мм. Они имеют форму серповидных или дугообразных рогулек или неправильных многоугольников (рис. 1), сложены криптозернистым или микрогранобластовым агрегатом и погружены в криптозернистый мезостазис. Наблюдение препаратов в катодных лучах устанавливает следующие характерные особенности сечений микрочастиц (рис. 3, а, 4, а—в):

— повсеместное устойчивое оконтуривание их изнутри ярко люминесцирующим калишпатовым агрегатом (ширина каймы 2—4 мкм);

— минимально различимый размер сечений составляет 2—4 мкм;

— наличие следов газовых пузырей (преимущественно в более крупных частицах);

— резкое сочленение в контурах прямых линий и вогнутых дуг, свидетельствующих о взаимном пересечении плоских трещин и пересечении ими газовых пузырей (рис. 2, а, рис. 4, а);

— следы пластической деформации: а — при соприкосновении с зернами минералов (рис. 6), б — при взрыве газовых пузырей (рис. 4, б, в);

— различная интенсивность пластической деформации даже в пределах одного образца;

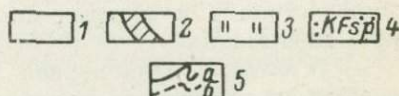
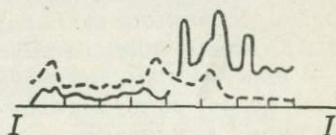
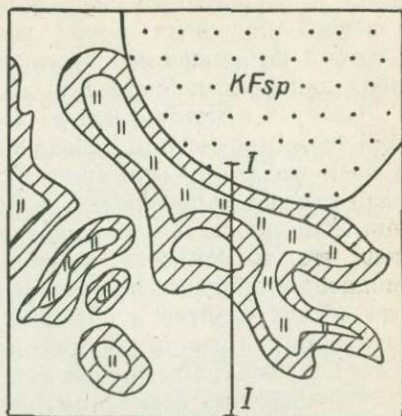
— взаимное соприкосновение наиболее мелких микрочастиц, как правило лишенных газовых пузырей.

Анализ серии сканогрaмм характеристического рентгеновского излучения химических элементов показывает общность состава и характера распределения минеральных агрегатов, установленных первым опытом исследования, для всех рассматриваемых пород данной толщи (рис. 2, 5). Реконструкция строения различных участков препарата (рис. 6) требует обязательного привлечения данных катодной люминесценции во избежание погрешностей построения вследствие характеристического рентгеновского излучения вторичных калиевых минералов, например серицита. Совмещенный концентрационный профиль $I-I$ (рис. 6) указывает на устойчивое и сравнительно невысокое содержание натрия в мезостазисе (исключая единичные максимумы), а также наличие его в агрегате, выполнившем газовый пузырь.

Сравнение результатов количественного (точечного) анализа калишпата в кайме и монокристалле показывает их идентичность (табл. 2), что позволяет считать агрегат каймы мономинеральным,

Рис. 6. Реконструкция строения микрочастицы в контакте с зерном калишпата.

1 — кремнезем-альбитовый агрегат мезостаза и заполнения газового пузыря; 2 — калишпатовая кайма; 3 — существенно кремнеземистое ядро; 4 — зерно калишпата; 5 — концентрационные кривые (а — калия, б — натрия).



а также высказать предположение, что метод количественного анализа, разработанный для гомогенных монокристаллов, применим и для анализа мономинеральных агрегатов с размером зерен, значительно меньшим диаметра зонда. Количественный анализ мезостаза, ядер микрочастиц и газовых пузырей корректных результатов не дал. Однако относительные интенсивности характеристического рентгеновского излучения натрия, калия, кремния и алюминия свидетельствуют о наличии этих элементов в названных структурных компонентах пород, указывая, в частности, на полиминеральный состав ядер микрочастиц, и тем самым дополняют данные сканограммы.

Итак, полученные факты позволяют считать, что первоначальное обособление микрочастиц произошло по плоским трещинам, возникшим в потерявшем пластичность веществе, богатым летучими компонентами, в результате взрыва или удара при падении. Пластическая деформация могла иметь место только в результате изменения p - T -условий и только в пластичной среде, о чем свидетельствуют отчетливые следы взрыва газовых пузырей. Различная интенсивность пластической деформации микрочастиц может свидетельствовать (при прочих равных условиях) о разновременности их выпадения или о различной пластичности материала в момент взрыва. Таким образом, окончательному затвердеванию микрочастиц предшествовали:

- эксплозивный выброс массы, богатой летучими компонентами вследствие первичной (Наседкин, 1975) гидратации расплава;
- вторичное частичное переплавление, сопровождающееся потерей летучих (дегидратацией).

Эти положения подтверждают гипотезу об образовании игнибригов как «сваренных туфов» (Маршалл, 1934; Заварицкий, 1947), причем собственно «сваривание» продолжалось вплоть до установления барометрического равновесия между микрочасти-

дами и расплавом мезостазиса. Весьма интересна в отношении генезиса подобных пород гипотеза Энлоуса (1963), согласно которой выброшенный взрывом вверх тонкий и холодный материал падает в раскаленную лавину, ползущую по земле.

Следует отметить, что во взаимное соприкосновение приходят только микрочастицы, обедненные летучими и не превышающие в размере 30—40 мкм (рис. 4, а), т. е. находящиеся на пределе разрешающей способности обычных поляризационных микроскопов. Взаимного соприкосновения более крупных частиц не встречено, что объясняется, по-видимому, общей тенденцией их материала к разобцению при потере газовой составляющей (рис. 4, б, в). Эти обстоятельства и обуславливают, вероятно, бытующее представление о взаимной несоприкасаемости «пепловых» частиц (Стейнер, 1963; Короновский и др., 1975; Попов, 1977).

Обращает на себя внимание устойчивая замкнутость системы каждой микрочастицы (как в пластическом, так и в твердом состоянии) по достижении ею барометрического равновесия с мезостазисом. Об этом свидетельствуют:

— повсеместная четкость контуров микрочастиц, отсутствие в них следов метасоматоза (в частности, серицитизации) или ассимиляции в контакте с мезостазисом и контактах с другими микрочастицами и зернами минералов, вызвавших их пластическую деформацию;

— устойчиво равномерное распределение мономинерального агрегата калишпата по периферии их.

Такая замкнутость, по-видимому, есть следствие непроницаемости внешней оболочки микрочастиц, возникшей в результате обработки вещества газовыми гидротермами при определенной температуре и давлении. Благодаря этой оболочке калий был задержан внутри микрочастиц при его миграции из их ядер, а микрочастицы в целом изолированы от процесса вторичной гидратации стекла. Существованием таких процессов (Наседкин, 1975) объясняется, скорее всего, интенсивная избирательная серицитизация фьямме, явившихся, по-видимому, коллектором (или одним из коллекторов) калия при его выносе из мезостазиса.

Интересный момент запечатлен на рис. 4, в. После взрыва трех газовых пузырей образуется частица в виде вогнутого сферического треугольника — одной из характерных форм микрочастиц рвущих игнибритовых тел (рис. 1, б). Вполне возможно, что именно благодаря газовым пузырям в расплаве создаются обособления, имеющие в шлифах вид треугольников и многоугольников с максимально сближенными сторонами, состоящими из вогнутых дуг, плавно сопряженных с прямыми линиями. Образование таких микрочастиц многие исследователи объясняют явлениями ликвации (Стейнер, 1963; Иншин, 1966; Короновский и др., 1975, 1976) или орбикулярной кристаллизации расплава (Попов, 1977). Учитывая приуроченность «пепловидных» структур к апикальным и краевым частям кислых субвулканических тел, сильно обога-

ценным летучими компонентами (Наседкин, 1975), представляется наиболее правильным считать микрочастицы в этом случае реликтами интерстиций газовых пузырей. Устойчивость состава таких микрочастиц легко объясняется соображениями, аналогичными вышеизложенным.

Все сказанное подтверждает необходимость более широкого применения при изучении палеовулканитов микрозондовых методов, открывающих новые возможности в исследовании состава и онтогении продуктов девитрификации.

Список литературы

- Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М., «Недра», 1967.
- Иншин П. В., Иншина В. М. О генезисе пепловых, флюидалных и сферолитовых структур в интрузивных порфирах Рудного и Южного Алтая. — В кн.: Геология и рудоносность вулканогенных формаций Казахстана. Алма-Ата, «Наука», 1966.
- Короновский Н. В., Сапарин Г. В., Служев В. И., Спивак Г. В. Происхождение игнимбритов по данным растрового электронного микроскопа. — ДАН СССР, 1975, т. 225, № 3.
- Короновский Н. В., Быков М. В., Сапарин Г. В., Служев В. И. Микроликвация в кислых вулканических породах. — ДАН СССР, 1976, т. 230, № 1.
- Наседкин В. В. Петрогенезис кислых вулканитов. М., «Наука», 1975.
- Попов В. С. О происхождении пепловидной и полосчатой текстур в риолитах. — ЗВМО, 1977, вып. 5.
- Стейнер А. Происхождение игнимбритов острова Северный, Новая Зеландия. — В кн.: Проблемы палеовулканизма. М., ИЛ, 1963.
- Энлоус Г. Е. Спекшиесе туфы Национального заповедника Чириква, Аризона. — В кн.: Проблемы палеовулканизма. М., ИЛ, 1968.

УДК 549.082 : [543.422.8 : 537.533.35]

Э. А. Багдасаров (СССР)

МИКРОЗОНДОВОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ И РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ПРИМЕРЕ ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНЫХ МАССИВОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

E. A. Bagdasarov (USSR)

MICROPROBE STUDY OF ROCK-FORMING AND ORE MINERALS BY THE EXAMPLE OF ALKALINE-ULTRABASIC MASSIFS IN KOLA PENINSULA

Microprobe study of rock-forming and ore minerals of alkaline-ultrabasic rocks taking into account the dynamics of crystal growth in coordinates of space and time has allowed to obtain some new data revealing the peculiarities in ontogeny of minerals depending on thermodynamic and physico-chemical conditions of their formation. Moreover, it is possible to determine reliably the stages of mineral-formation and petrogenetic differences of monotypic rocks on the basis of mineral composition.

Кольский полуостров является классическим районом распространения щелочно-ультраосновных пород. Они образуют здесь сложно построенные массивы так называемого центрального типа с общей последовательностью формирования: оливиниты—пироксениты (интрузивная фаза); нефелиновые пироксениты—мельтейгиты, ийолиты—щелочные пегматиты, ийолит-порфиры (2 интрузивная фаза); серия метасоматических пород—турьяиты—флогопитовые слюдиты—апатит-форстерит-магнетитовые руды—разнообразные по составу карбонатиты (постмагматический этап формирования). Вопросы петро-рудогенеза и минералообразования в этих комплексах пород приобретают в последние годы дискуссионный характер (Бородин, 1962, 1963; Кухаренко, Багдасаров, 1961; Кухаренко и др., 1965 и др.).

Объектами изучения явились оливиниты, титаномагнетиты и перовскиты из различных типов пород массивов Лесная Варака, Африканда и Ковдорского.

О л и в и н ы. Это основные порообразующие минералы оливинитов и перидотитов и одни из главных в породах метасоматической серии. В ультрабазитах оливиниты кристаллизуются первыми и заканчивают ее вместе с перовскитом и титаномагнетитом, образующими в краевых частях крупных зерен оливинитов включения. Микрозондовое изучение оливинитов различных генераций и зон кристаллов этих пород указывает на длительность и эволюционную направленность кристаллизации минералов в процессе формирования пород. Анализ полученных данных (табл. 1) позволяет установить ряд особенностей.

По составу оливинитов рассматриваемых пород сопоставимы с таковыми типичных расслоенных интрузий (комплекс Стиллоутер, Бушвелд и др.), в которых форстеритовый компонент составляет 85—95%, и существенно отличаются от оливинитов альпийского типа ультрамафических пород (Mitra, 1973). При этом соотношение MgO/FeO минерала согласуется с таковым пород. Примечательной особенностью исследованных оливинитов ультрабазитов является необычная зональность — возрастание магнезиальности минерала от центра зерна к периферии с разницей в содержании форстеритового компонента до 4 мол.%. В массиве Лесная Варака тренд возрастания магнезиальности оливинитов продолжается и усиливается в более поздней генерации минерала (ан. 2—4) — включения в титаномагнетитах, кристаллизующихся на последних этапах формирования породы. Такая «ретроградная» эволюция состава оливинитов в магматической кристаллизации может быть связана с перепадом давления и понята в свете выяснения геологической позиции и механизма формирования массивов. Оливиниты, зарождающиеся и начинающиеся кристаллизоваться в глубинном магматическом очаге, завершают формирование в зонах консолидации как типично трещинные тела (Кухаренко и др., 1965).

Различие состава оливинитов Лесной Вараки в зоне серпентинизации и проявления доломитовых карбонатитов свя-

Таблица 1

Химический состав оливинов, вес. %, и кристаллохимическая формула

Номер образ-ца	Массив	Порода	Mg	Fe	Ca	Si	Кристаллохимическая формула
1	Лесная Ва-рака	Рудные оливиниты, среднее из 11 анализов	28.36	8.32	1.30	18.92	$(Mg_{1.731}Fe_{0.221}Ca_{0.048})_{2.000}SiO_4$
2		То же, центральная зона кристалла	27.72	8.69	1.83	18.83	$(Mg_{1.690}Fe_{0.235}Ca_{0.068})_{2.000}SiO_4$
3		Краевая часть кристалла	28.97	7.79	0.92	19.00	$(Mg_{1.760}Fe_{0.206}Ca_{0.034})_{2.000}SiO_4$
4		То же, из включений титаномагнетитов, поздняя генерация	29.56	7.07	0.74	19.10	$(Mg_{1.787}Fe_{0.186}Ca_{0.027})_{2.000}SiO_4$
5		То же, зона контакта с пироксенитами	29.01	8.23	0.49	18.99	$(Mg_{1.764}Fe_{0.218}Ca_{0.018})_{2.000}SiO_4$
6		Оливиниты, бедные рудными минералами	28.52	8.03	1.33	18.95	$(Mg_{1.738}Fe_{0.213}Ca_{0.049})_{2.000}SiO_4$
7	Африканда	Рудные оливиниты, серпентинизированные зоны	29.91	7.12	0.22	19.14	$(Mg_{1.805}Fe_{0.187}Ca_{0.008})_{2.000}SiO_4$
8		Рудные оливиниты с проявлениями доломитовых карбонатитов	29.78	7.07	0.44	19.12	$(Mg_{1.798}Fe_{0.186}Ca_{0.016})_{2.000}SiO_4$
9		Рудные мелкозернистые оливиниты	27.79	9.17	1.34	18.82	$(Mg_{1.705}Fe_{0.245}Ca_{0.050})_{2.000}SiO_4$
10		То же, более крупные (1 мм) зерна, центральная зона кристалла	27.36	9.73	1.44	18.74	$(Mg_{1.685}Fe_{0.261}Ca_{0.054})_{2.000}SiO_4$
11		Краевая часть кристалла	28.16	8.63	1.29	18.88	$(Mg_{1.722}Fe_{0.230}Ca_{0.048})_{2.000}SiO_4$
12		Порфиридные оливиниты	26.11	11.79	1.37	18.52	$(Mg_{1.628}Fe_{0.320}Ca_{0.052})_{2.000}SiO_4$
13		То же, центральная зона кристалла	25.99	11.60	1.69	18.51	$(Mg_{1.621}Fe_{0.315}Ca_{0.064})_{2.000}SiO_4$
14		То же, краевая часть кристалла	26.50	10.91	1.59	18.61	$(Mg_{1.645}Fe_{0.295}Ca_{0.060})_{2.000}SiO_4$
15		Рудные оливиниты	31.25	4.36	0.78	19.40	$(Mg_{1.860}Fe_{0.113}Ca_{0.028})_{2.000}SiO_4$
16		То же, центральная зона кристалла	30.55	4.31	1.49	19.32	$(Mg_{1.826}Fe_{0.120}Ca_{0.054})_{2.000}SiO_4$
17	То же, краевая часть кристалла	31.30	4.09	0.91	19.42	$(Mg_{1.861}Fe_{0.106}Ca_{0.033})_{2.000}SiO_4$	
18	Ковдорский	Оливиниты / центрального ядра главной залежи	31.90	3.26	0.56	19.47	$(Mg_{1.888}Fe_{0.084}Ca_{0.020}Mn_{0.003})_{2.000}SiO_4$
19		Флогопит-диопсид-оливиновые породы мелкозернистые	31.47	5.85	0.39	19.37	$(Mg_{1.876}Fe_{0.100}Ca_{0.014}Mn_{0.010})_{2.000}SiO_4$
20		Флогопит-диопсид-оливиновые породы среднезернистые	31.18	4.62	0.28	19.37	$(Mg_{1.859}Fe_{0.120}Ca_{0.010}Mn_{0.011})_{2.000}SiO_4$
21		То же, крупнозернистые	31.00	5.00	0.17	19.33	$(Mg_{1.852}Fe_{0.130}Ca_{0.006}Mn_{0.012})_{2.000}SiO_4$

Примечание. В обр. 18, 19, 20, 21 дополнительно определен Mn соответственно в количествах 0.30, 0.38, 0.42, 0.45 вес. %

зано, по-видимому, с воздействием постмагматических растворов, приводящих к диффузионному перемещению элементов и изменению их соотношений.

Состав и эволюция оливинов в породах метасоматической серии отличаются от указанных выше и соответствуют общеизвестной последовательности возрастных железистости оливинов с падением температуры.

По содержанию Са оливины рассматриваемых пород отличаются от таковых и других сходных типов. Благоприятными факторами вхождения кальция в оливин (при насыщенности системы Са и недосыщенности SiO_2) являются высокая температура и низкое давление. Именно эти условия и характерны для формирования оливинитов рассматриваемых комплексов. Несколько отличаются по содержанию Са оливины в оливинитах на контакте с пироксенитами (Лесная Варака). Это может быть объяснено реакцией $\text{CaMgSiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, т. е. увеличение активности SiO_2 будет способствовать уменьшению монтичеллитовой составляющей в оливине.

С использованием системы форстерит Mg_2SiO_4 —монтичеллит CaMgSiO_4 как геотермометра (Урусов, 1978) определяется, что температурный интервал формирования оливинитов массивов Лесная Варака и Африканда составляет $1175\text{--}1075^\circ\text{C}$, а перепад температур с момента зарождения (центр зерна) и выделения (край зерна) оливина — 75°C .

В оливинах метасоматической серии пород содержание Са резко понижено и оно закономерно падает в минерале в последовательном ряду, обнаруживая обратную корреляцию с Fe. В этих же оливинах устанавливается Mn, положительно коррелирующийся с железистостью и отрицательно — с кальцием. Такое сопряженное поведение Mn и Fe в оливинах определяется их химическим родством.

Титаномагнетит. В комплексе щелочно-ультраосновных пород этот минерал является «сквозным», кристаллизующимся на всех этапах формирования массивов. В наибольших количествах он присутствует в оливинитах и пироксенитах, где он совместно с перовскитом выделяется позже силикатов в собственно магматическую стадию формирования пород. Наиболее ранние генерации минерала в этих породах устанавливаются в виде включений в оливине и пироксене. В постмагматических породах новообразованный титаномагнетит выделяется неоднократно, при этом включения его в силикатных минералах являются более поздними и возникают в процессе изменения последних.

Результаты микросондового анализа титаномагнетитов и их кристаллохимическая формула приводятся в табл. 2. Как видно из таблицы, в рудных оливинитах массива Лесная Варака в направлении от контактовой зоны с пироксенитами к центру массива титаномагнетит обогащается Mg и Ti и обедняется Fe. Такая эволюция состава титаномагнетита в пространстве и во времени

объясняется совокупностью факторов — длительностью становления оливинитов, их высокой температурой и поздним выделением рудных минералов в процессе кристаллизационной дифференциации, — «способствующих» концентрации и накоплению рудных компонентов, в особенности энергоемких Mg и Ti, в направлении от холодных краевых частей ко внутренним «горячим» частям камер.

Аналогичное изменение состава титаномагнетитов устанавливается для разных его генераций в пределах одного и того же образца: включения титаномагнетитов в оливинах, являющиеся более ранними и высокотемпературными в отличие от самостоятельных его выделений в сидеронитовом цементе породы, характеризуются повышенным содержанием ульвошпинелевой составляющей.

В массиве Африканда состав титаномагнетитов последовательно формирующихся пород закономерно эволюционирует, обедняясь Ti и Mg (Багдасаров, 1975). Как видно из табл. 2, в титаномагнетитах первичных пород удельный объем примесей выше, чем в таковых из перекристаллизованных пород.

В Ковдорском массиве в последовательном ряду метасоматических пород состав магнетитовых включений также эволюционирует, обогащаясь магнезиоферритовым компонентом и марганцем и обедняясь титаном. Такая эволюция состава магнетитов объясняется иной генетической природой их образования — возникновением за счет оливина в процессе автосоматического преобразования оливинитов. Это подтверждается и нахождением в парагенезисе с магнетитом магногематита и магноильменита.

В изученных типах пород титаномагнетиты обнаруживают различного рода фазовую неоднородность. В диапазоне оптической микроскопии устанавливаются структуры распада твердофазовых растворов титаномагнетита и гемоильменита с определенной последовательностью возникновения. Общей закономерностью в эволюции морфоструктурных особенностей фаз распада является сегрегация, укрупнение и видоизменение их со ступенчатым характером достижения равновесия. В последовательно образующихся структурах составы фаз сопряженно изменяются: титаномагнетит становится все более железистым (возрастает магнетитовый минал), а гемоильменит все более магнезиальным, т. е. осуществляется реакция типа $(Mg)^{\beta} + (Fe)^{\alpha} = (Mg)^{\alpha} + (Fe)^{\beta}$, широко проявляемая в классе силикатов при понижении температуры.

В диапазоне растровой микроскопии в титаномагнетитах устанавливаются еще более тонкие структуры распада, сложенные фазами магнетит-ульвошпинелевого ряда, к которым примешиваются ильменит и шпинель. В зависимости от плоскости среза относительно кристаллографических осей структурный рисунок сростаний фаз магнетит-шпинелевого ряда изменяется от причудливо взаимообусловленных замкнутых контуров в случайных срезах до решетчатых структур в плоскости (100) и (111) (рис. 1, а, 2). Размеры фаз сростаний, их однородность и периодичность свиде-

Таблица 2

Химический состав титаномагнетитов, вес. %, и кристаллохимическая формула

Номер образ-ца	Массив	Порода	Mg	Fe
1	Лесная Ва-рака	Рудный оливинит, включения в оли-винах	2.52	65.10
2		То же	3.27	60.63
3		Тот же образец, самостоятельные вы-деления	2.65	62.09
4		Рудный оливинит, включения в оли-винах	3.06	61.00
5		То же	3.45	59.60
6		Тот же образец, самостоятельные вы-деления	3.64	60.43
7		Рудный оливинит, включения в оли-винах	3.34	59.17
8		Тот же образец, самостоятельные вы-деления	2.90	60.03
9		Рудный оливинит, включения в оли-винах	4.55	56.19
10		Тот же образец, самостоятельные вы-деления	4.15	57.48
11	Африканда	Рудный мелкозернистый оливинит	1.62	62.68
12		Рудный крупнозернистый оливинит	1.28	63.74
13		Мелкозернистый рудный пегматит	0.95	64.45
14		Крупнозернистый рудный пегматит	0.60	67.40
15		Флогопит-титаномагнетитовая руда	0.93	64.00
16		Рудный оливинит, самостоятельные вы-деления	2.42	64.50
17	Ковдорский	Оливинит центрального ядра главной залежи	2.74	67.88
18		Мелкозернистая флогопит-диопсид-оли-виновая порода, включения в оли-винах	3.52	66.51
19		Среднезернистая флогопит-диопсид-оливиновая порода, включения в оли-винах	3.62	66.26
20		Крупнозернистая флогопит-диопсид-оливиновая порода, включения в оли-винах	3.69	66.16

Примечание. В обр. 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 19, 20 дополнительно определе

мула

Ti	Al	Кристаллохимическая формула
3.45	0.16	$(Mg_{0.231}Fe_{0.930}^{2+})_{1.161}(Fe_{1.666}^{3+}Ti_{0.161}Al_{0.013})_{1.840}O_4$
5.19	1.44	$(Mg_{0.292}Fe_{0.943})_{1.235}(Fe_{1.414}Ti_{0.235}Al_{0.116})_{1.765}O_4$
5.55	0.66	$(Mg_{0.240}Fe_{1.015})_{1.255}(Fe_{1.435}Ti_{0.255}Al_{0.054})_{1.744}O_4$
5.52	1.10	$(Mg_{0.274}Fe_{0.978})_{1.252}(Fe_{1.407}Ti_{0.252}Al_{0.089})_{1.748}O_4$
5.85	1.51	$(Mg_{0.308}Fe_{0.954})_{1.260}(Fe_{1.355}Ti_{0.260}Al_{0.124})_{1.739}O_4$
5.10	1.28	$(Mg_{0.324}Fe_{0.907})_{1.231}(Fe_{1.436}Ti_{0.231}Al_{0.103})_{1.769}O_4$
7.46	0.46	$(Mg_{0.300}Fe_{1.100}Mn_{0.010})_{1.410}(Fe_{1.213}Ti_{0.340}Al_{0.037})_{1.590}O_4$
7.29	0.39	$(Mg_{0.262}Fe_{1.061}Mn_{0.011})_{1.334}(Fe_{1.301}Ti_{0.334}Al_{0.031})_{1.606}O_4$
9.02	0.29	$(Mg_{0.403}Fe_{1.003}Mn_{0.010})_{1.406}(Fe_{1.165}Ti_{0.406}Al_{0.023})_{1.594}O_4$
8.19	0.26	$(Mg_{0.368}Fe_{0.986}Mn_{0.016})_{1.370}(Fe_{1.239}Ti_{0.370}Al_{0.022})_{1.630}O_4$
5.81	1.10	$(Mg_{0.148}Fe_{1.121})_{1.269}(Fe_{1.370}Ti_{0.269}Al_{0.091})_{1.731}O_4$
5.57	0.83	$(Mg_{0.118}Fe_{1.141})_{1.260}(Fe_{1.411}Ti_{0.260}Al_{0.069})_{1.740}O_4$
5.08	1.025	$(Mg_{0.087}Fe_{1.151})_{1.238}(Fe_{1.439}Ti_{0.238}Al_{0.085})_{1.762}O_4$
2.80	0.93	$(Mg_{0.056}Fe_{1.077})_{1.133}(Fe_{1.650}Ti_{0.133}Al_{0.085})_{1.868}O_4$
4.82	0.96	$(Mg_{0.086}Mn_{0.020}Fe_{1.097})_{1.220}(Fe_{1.471}Ti_{0.226}Al_{0.083})_{1.750}O_4$
2.73	0.98	$(Mg_{0.220}Mn_{0.018}Fe_{0.870})_{1.108}(Fe_{1.638}Ti_{0.126}Al_{0.080})_{1.892}O_4$
0.10	0.04	$(Mg_{0.252}Mn_{0.025}Fe_{0.723})_{1.000}(Fe_{1.993}Ti_{0.004}Al_{0.030})_{2.000}O_4$
0.50	0.02	$(Mg_{0.320}Mn_{0.022}Fe_{0.675})_{1.017}(Fe_{1.960}Ti_{0.023}Al_{0.001})_{1.984}O_4$
0.39	0.12	$(Mg_{0.330}Mn_{0.027}Fe_{0.661})_{1.018}(Fe_{1.958}Ti_{0.018}Al_{0.006})_{1.982}O_4$
0.33	0.07	$(Mg_{0.335}Mn_{0.030}Fe_{0.650})_{1.015}(Fe_{1.964}Ti_{0.015}Al_{0.006})_{1.985}O_4$

Mn соответственно в количествах 0.25, 0.28, 0.26, 0.42, 0.51, 0.45, 0.61, 0.55, 0.67 и 0.75 вес. %

Таблица 3

Состав лантанидов в перовскитах массива Африканда, вес. %

Порода, генерация	Ce		La		Nd		La/Ce		La/Nd	
	Ц	К	Ц	К	Ц	К	Ц	К	Ц	К
Мелкозернистый рудный оливинит	1.29	1.30	0.62	0.62	0.64	0.62	0.48	0.48	0.97	1.00
Пегматоидный оливинит	0.59	0.53	0.25	0.22	0.18	0.17	0.42	0.41	1.39	1.29
Мелкозернистый рудный пироксенит	0.62	0.62	0.29	0.29	0.20	0.25	0.47	0.47	1.45	1.16
Крупнозернистый пироксенит	0.66	0.55	0.29	0.27	0.32	0.34	0.44	0.49	0.91	0.79
Мелкозернистый рудный пегматит	0.92	1.02	0.47	0.52	0.56	0.63	0.51	0.51	0.84	0.83
Крупнозернистый рудный пегматит	1.09	1.17	0.60	0.65	0.62	0.44	0.55	0.56	0.97	1.48
Пироксен-нефелиновый пегматит, крупные кристаллы	1.15	1.02	0.67	0.65	0.73	0.79	0.58	0.64	0.58	0.52
Кальцит-амфибол-диопсидовая порода, крупные кристаллы (до 1 см в поперечнике)	1.53	1.59	0.87	0.83	0.97	1.00	0.57	0.52	0.90	0.83
То же, мелкозернистые выделения (мм и доли мм), поздняя генерация	0.65	1.04	0.47	0.58	0.33	0.47	0.72	0.56	1.42	1.23
Мелкозернистая флогопит-титаномагнетитовая руда, ранняя генерация	0.64	0.64	0.36	0.35	0.46	0.37	0.56	0.55	0.78	0.95
Крупнозернистая флогопит-титаномагнетитовая руда, поздняя генерация	0.52	0.56	0.38	0.32	0.20	0.11	0.73	0.57	1.90	2.91

Примечание. Ц — центральная, К — краевая зона кристалла.

тельствуют о спинодальном характере распада. По величине фаз и их расслоению титаномагнетиты оливинитов массивов Лесная Варака и Африканда обнаруживают сходство. Существенное различие устанавливается по этим параметрам и характеру структурного рисунка сростаний фаз между титаномагнетитами мелкозернистых (рис. 1, а) и пегматоидных оливинитов (рис. 1, б). В последних распавшиеся фазы более индивидуализированы и увеличены в размерах. В последовательности образования пород размеры фаз (λ , см) в титаномагнетитах массива Африканда таковы: рудные оливиниты — $0.7 \cdot 10^{-5}$, пегматоидные оливиниты — 1.5×10^{-5} , флогоцит-титаномагнетитовый пегматит — $4 \cdot 10^{-3}$. Эти данные говорят о сравнительно высоких скоростях остывания пород (Хисина, 1977).

Перовскит. В щелочно-ультраосновных породах Кольского полуострова перовскит является характерным минералом, встречается в парагенезисе с титаномагнетитом и обнаруживает сходную с ним историю развития. Микрозондовое изучение перовскитов различных петрогенетических типов на примере массива Африканда показало существенное различие их по степени однородности минерала и закономерностям изменения состава. В породах интрузивных фаз перовскиты первичной стадии кристаллизации более однородны по составу. Примечательно, что и отношения таких индикаторных пар элементов, как La/Ce, La/Nd, во всем объеме кристаллов имеют близкие значения. Перовскиты из сходных по составу, но перекристаллизованных пород значимо различаются как по объему примесей, градиенту концентраций, так и по их направленности. Анализ табл. 3 показывает, что для каждого типа пород устанавливаются свои особенности, определяющие автономность петрогенетического процесса. По соотношению La/Ce и La/Nd в динамике роста кристаллы перовскита однотипны по составу, но гетерогенных пород (первичных и перекристаллизованных) четко различаются.

Перовскиты пород постмагматического этапа формирования характеризуются большей степенью неоднородности состава.

Список литературы

- Багдасаров Э. А. О структурных особенностях, элементном и фазовом составех титаномагнетитов щелочно-ультраосновных пород Кольского полуострова. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М., «Недра», 1975, с. 179—185.
- Бородин Л. С. К петрографии и генезису массива Вуориярви. — Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 9, с. 161—206.
- Бородин Л. С. Перовскит в ультраосновных породах Африканды и некоторые вопросы генезиса этого массива. — Труды ИМГРЭ, 1963, вып. 15, с. 20—105.
- Кухаренко А. А., Багдасаров Э. А. Перовскиты ультраосновных—щелочных пород Кольского полуострова. — Труды ВСЕГЕИ, нов. сер., 1961, вып. 45, с. 37—66.
- Кухаренко А. А. и др. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М., «Недра», 1965. 772 с.

- У р у с о в В. С. Пределы изоморфных замещений и термобарометрия. — Геохимия, 1978, № 4, с. 531—546.
- Х и с и н а Н. А. Распад и упорядочение твердых растворов как индикаторы термической истории минералов (на примере титаномагнетитов и лунных пироксенов). Автореф. дис. М., 1977. 25 с.
- M i t r a S. Olivines from Sukinda ultramafites and the nature of the parental magma. — N. Jb. Miner. Abh., 1973, 118, с. 177—189.

УДК 549.082 (543.422.8:537.533.35)

D. G. W. Smith, P. A. Cavell (Canada)

ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS OF CLAY MINERALS

Д. Г. Смит, П. А. Кейвелл (Канада)

МИКРОЗОНДОВЫЙ АНАЛИЗ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Аналитические процедуры, описанные ниже, были разработаны на пробах стандартных глин АРТ. Глины анализируются методом энергетической дисперсии при сканировании электронного луча по площади около 125×125 мкм. Анализ на 22 элемента (Na—Zn включительно, плюс Zr и Ba) выполняется примерно за 500 с и затем переносится на магнитную ленту для дальнейшей обработки на компьютере. При анализе пробы не подвергаются разрушению и таким образом могут использоваться для рентгенографических исследований, если таковые потребуются.

Аналитические данные корректируются с помощью программы «ЭДАТА» (ФОРТРАН IV) на фон, перенапряжение, пики потерь и т. п. и на ZAF (матричные)-эффекты. Влияние известных количеств присутствующего графита вычисляется в предположении гомогенности образца. Содержание воды в глинах определяется по разнице. Для $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ -отношения предусмотрена возможность его введения в программу вместе с информацией, полученной для концентраций прочих элементов, например Li, который может присутствовать в образце, но не может быть проанализирован. Дополнительные поправки делаются на прочие примеси в коллоидном графите и на фосфор, который большинство глин поглощает из диспергатора.

Метод теперь успешно применяется для широкого ряда других глин, включая ряды кандита, смектита и палыгорскитовых групп. Его следует широко использовать при изучении глинистых минералов, исследовании диагенеза процессов образования и изменения глин, исследовании изменений в составе глинистых минералов в зависимости от среды осадконакопления и изучении механического преобразования глин в различных природных условиях.

Over the last two decades the electron microprobe has been successfully applied to the study of a very wide range of minerals, but one particularly widespread and abundant group, the clay minerals, has remained virtually untouched. The few papers that have appeared (e. g., Springer, 1974; Velde, 1976; Bodine, Standaert, 1977) have dealt either with relatively coarse-grained clay minerals or with those that occur in lithified materials. Several reports of the use of the microprobe in a semi-quantitative or a qualitative role in clay mineral investigations have also been published (e. g., Cole, Lancucki, 1975; Mudroch e. a., 1977; Eggleton, 1977).

Chemical data for clays obtained by other techniques are also relatively scarce because of the characteristics of these minerals. They are invariably fine-grained, and often extremely so; they commonly occur as mixtures of both the mechanical and the inter-layer type; impurities are ubiquitous and, because of the fine grain size, they are extremely difficult to separate. All clays contain structural (OH) and many also contain interlayer H_2O in amounts varying with chemical composition, the environment of formation and the preparative treatment received. Our initial understanding of compositional variations of most minerals came from the results of classical wet chemical analysis, but the uncertainties surrounding the interpretation of data obtained for clays has inhibited the extensive application of these methods. Weaver and Pollard (1973) brought together many of the more reliable chemical data that are available for the various clay mineral groups and species, and Deer *e. a.* (1962) also compiled a useful selection of analyses in their treatment of the clay mineral group. An earlier fundamental source of data, the report on A. P. I. Research Project 49 (Kerr *e. a.*, 1951), included analytical results for a wide variety of selected clays.

Thus, although the general chemical characteristics of the clay mineral groups and species are established, available chemical data are far too limited to answer questions about the extent of possible chemical substitutions; the relationship of chemical composition to the environment of formation; the compositional changes which occur in clays during weathering, transport and diagenesis; the effects of grain size variation on composition; and the compositional changes that may be effected by preparative treatments commonly used in the laboratory study of clays. A prerequisite for the acquisition of extensive new data is the development of rapid, inexpensive and accurate methods for analysis. In view of the proliferation of the electron microprobe in recent years, it was felt that the potential of the instrument in clay mineralogy should be explored more fully.

Experimental. Electron microprobe analysis is now a well established technique and many reviews of the subject are available (*e. g.*, Reed, 1975; Smith, 1976). The work reported here was performed on an elderly A. R. L. «EMX» instrument, more recently fitted with an Ortec energy dispersive spectrometer which has a resolution of 156 eV (at 5.9 keV and 1000 pps, full spectrum).

A preliminary survey indicated that several analytical problems would have to be solved before fully quantitative microprobe analysis of clays might be carried out routinely.

1. The hydrous nature of clays, with both H_2O and (OH) being present and not directly measurable by the microprobe. Dehydration data on clays (*e. g.*, Grim, 1968) suggested that some of the H_2O would be lost from the sample during analysis due to heating by the electron beam.

2. Since many clays occur as sub-micron particles and because the microprobe has a limit of X-ray spatial resolution for quantita-

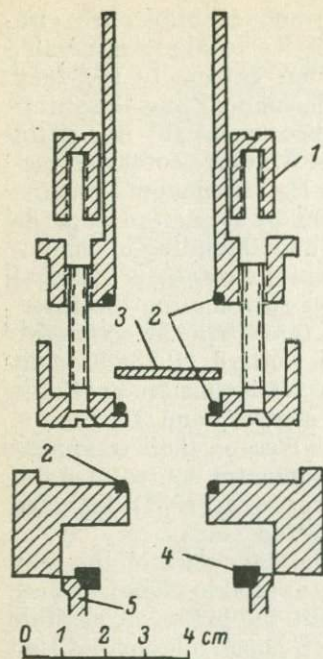


Fig. 1. Exploded cross-section of the suction device, showing the ceramic disc and the well into which it fits. The O-ring in the upper section just seals the upper edge of the disc when the screws are tightened.

1 — cap nut; 2 — O-ring seals; 3 — ceramic disc; 4 — rubber ring seal; 5 — suction flask.

tive analysis of about $1 \mu\text{m}$, the method should be suitable for analysis of aggregates of grains.

3. Clays are commonly mixtures of clay minerals and other minerals ('impurities'). To obtain an analysis reflecting the true clay mineral composition, rather than that of the clay as a whole, a preparation method must be used which eliminates or drastically reduces impurities.

4. Clay minerals often occur as mixtures of two or more species or else as either a random or an ordered interlayering of units of one species with

units of another. If such mixtures are to be recognized and false conclusions from the analytical data avoided, the identical samples prepared for microprobe analysis should also be suitable for X-ray diffraction investigations which will reveal the presence of mixed clays, whatever their type.

5. The ion exchange capacities and absorptive properties of many clays will result in their being sensitive to treatment they undergo during preparation.

Since mineral impurities in clays tend to be strongly concentrated in the larger grain size fractions, the $1 \mu\text{m}$ fraction was chosen for analysis. This fraction was obtained by standard settling techniques (Folk, 1959), after disaggregation of the raw material in distilled water in a common blender or, where necessary, a blender followed by an ultrasonic vibrator of the probe type (Genrich, Bremner, 1972). Flocculation, a common problem with many clays, was countered either by adding a chemical dispersant (NaPO_3)₆ (Grimshaw, 1971), or by repeated washing and centrifuging to remove all electrolytes. The $1 \mu\text{m}$ fraction was deposited by suction onto a porous ceramic disc, using a method similar to that described by Shaw (1972). The apparatus designed for this purpose is shown in fig. 1. It is primarily intended for use with standard suction flask, but the upper portion is carefully machined and balanced to allow the option of its use in a centrifuge. The discs, which were cut from «cristal» bisque tile (H. R. Johnston Ltd., England), are 24 mm in diameter and the under surface is ground

until a thickness of 3 mm is obtained. Thus they can be accommodated in the sample holders of most modern microprobes and are sufficiently large for use in an X-ray diffractometer. It is advisable to check the permeability of each disc prior to use by drawing some distilled water through it. Using the suction flask and the laboratory line vacuum, typically a film of clay is deposited in about 5–10 min. SEM photographs of the upper surface and cross-sections of such films showed them to be well oriented and to display no size segregation.

After being washed with 5 ml of distilled water to remove any trapped chemical dispersant, the ceramic disc with the deposited film is removed from the holder for drying. A problem often encountered in drying clay films for X-ray diffraction studies is the tendency to crack and peel from the mount because of the great reduction in volume that occurs with loss of water (up to 60–70% in some cases). This problem was almost completely eliminated by placing the film face down on a fluorotelomer-coated glass slide after it had dried face-up for 10 min. The weight of the ceramic disc (2.5 mg) is usually sufficient to keep the film packed down and well oriented during drying, while its porous character allows water to evaporate. The fluorotelomer combined with the initial drying prevents the clay from sticking to the glass while still preserving the very smooth upper surface required for microprobe analysis.

Before they can be analysed by the microprobe, samples must be made conducting. Usually this is accomplished by depositing a very thin ($< 200 \text{ \AA}$) carbon film on the surface. However, this routine procedure proved totally unsuccessful in the case of clay mineral films. Indeed, even gold coatings twice as thick as normally used in SEM work (and quite unsuitable for quantitative analysis) proved to be only just adequate. It would seem that although conductivity may be established in two dimensions across the film surface, individual clay particles, which are much thinner than the depth of penetration of electrons, are not sufficiently tightly packed to give conductivity in the third dimension. To resolve this problem, a totally different method of ensuring conductivity was developed: the $< 1 \text{ }\mu\text{m}$ clay mineral suspension is mixed with a colloidal graphite suspension before it is introduced into the suction device. The graphite suspension is prepared from Acheson «aquadag» using only the portion that has not centrifuged down after one hour. Tests showed that the amount of graphite required to ensure adequate conductivity depends on the clay and is in the range 4–14 wt. % (commonly 10–12 wt. %). The concentrations of clay and of graphite in the suspensions are determined by weighing portions dried at 105°C , and then the volumes of clay and graphite suspensions required to give a film of 50–60 mg total weight are calculated and mixed. The clay/graphite films are prepared in the same way as pure clay films. When dry, their conductivity is checked using an ohmmeter. For the operating voltage and probe current used, a resistance of

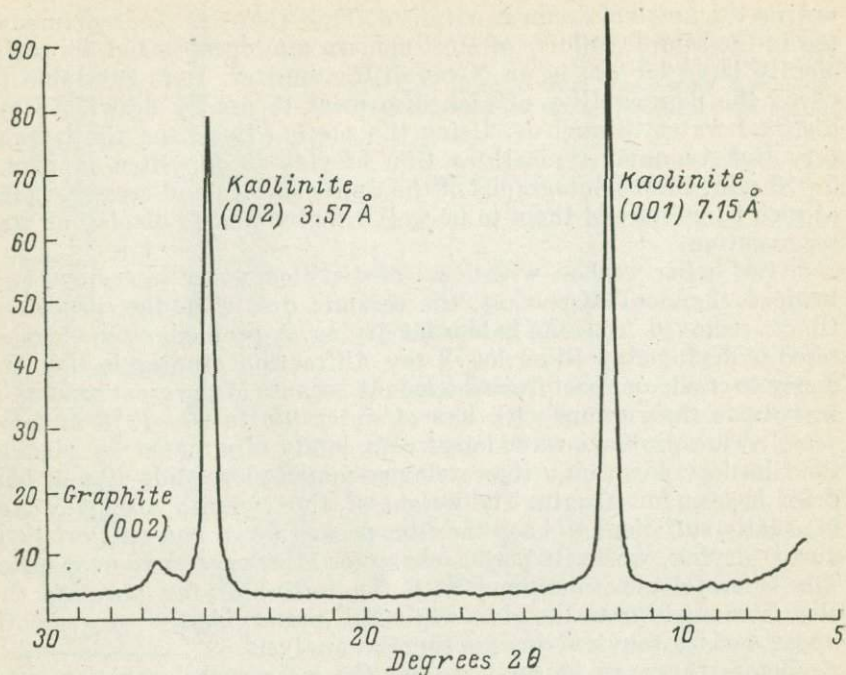


Fig. 3. X-ray diffractometer trace of Macon, Georgia kaolinite-graphite film, taken with Cuka radiation.

< 50 MΩ from edge to edge of the disc is entirely adequate to prevent charging. SEM photographs of the surface and cross sections of clay/graphite films prepared as outlined (fig. 2) show an even distribution of graphite throughout with no tendency for concentration at the surface or as knots within the film. Samples thus prepared are ready for microprobe analysis. They may also be studied in an X-ray diffractometer since the graphite does not interfere with the basal reflections from the clay minerals. In fact, despite rather low intensities due to the colloidal dimensions, the graphite actually proves to be a useful internal standard (fig. 3).

Tests were carried out using the microprobe to determine the stability of the films beneath the electron beam. Much of the energy introduced via the beam is dissipated as heat, and calculations suggest that the temperature beneath a focussed beam using the chosen operating conditions may be in the range of 200–250° C (Friskney, Haworth, 1967). D. T. A. and dehydration data (Grim, 1968) indicate that at such temperatures absorbed water and part of any inter-layer water will be driven off. The electron flux per unit area per second, and hence the temperature, can be reduced if the beam is rastered over an area rather than remaining stationary. Experiments were carried out on films of two of the A. P. I. reference clays to

Table 1

Variation of indicated water content with Rastering area for Attapulgite, Gadsden Co., Florida

Oxide	Wt. % oxides (H ₂ O by difference)				Wt. % elements recalculated water and phosphorus free to 100%				Element
	500×500 μm	125×125	62×62	31×31	500×500	125×125	62×62	31×31	
SiO ₂	49.96	54.34	56.30	56.37	31.43	31.44	31.46	31.49	Si
Al ₂ O ₃	9.73	10.65	10.96	10.94	6.93	6.98	6.93	6.92	Al
Fe ₂ O ₃	3.14	3.51	3.62	3.63	2.96	3.04	3.03	3.03	Fe ³⁺
MgO	9.29	9.88	10.19	10.32	7.54	7.38	7.35	7.44	Mg
CaO	0.87	0.97	1.04	0.99	0.84	0.86	0.89	0.85	Ca
Na ₂ O	0.42	0.46	0.46	0.42	0.42	0.42	0.41	0.37	Na
K ₂ O	0.63	0.68	0.70	0.68	0.70	0.70	0.69	0.67	K
TiO ₂	0.28	0.31	0.39	0.33	0.26	0.23	0.28	0.24	Ti
P ₂ O ₅	1.19	1.24	1.34	1.33	48.92	48.95	48.96	48.99	O
H ₂ O	24.50	17.96	15.00	14.99					

Table 2

Variation of indicated water content with Rastering area for kaolinite, Macon, Georgia

Oxide	Wt. % oxides (H ₂ O by difference)				Wt. % elements recalculated water and phosphorus free to 100%				Element
	500×500 μm	125×125	31×31	15×15	500×500	125×125	31×31	15×15	
SiO ₂	45.79	47.14	49.77	49.13	25.46	25.50	25.40	25.53	Si
Al ₂ O ₃	34.76	35.70	37.87	37.34	21.88	21.87	21.88	21.97	Al
Fe ₂ O ₃	0.41	0.37	0.45	0.36	0.34	0.30	0.34	0.28	Fe ³⁺
MgO	0.49	0.55	0.54	0.58	0.35	0.38	0.36	0.39	Mg
CaO	0.49	0.49	0.52	0.48	0.42	0.40	0.41	0.38	Ca
Na ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	Na
K ₂ O		Trace				Trace			K
TiO ₂	2.08	2.11	2.40	2.03	1.49	1.46	1.57	1.35	Ti
P ₂ O ₅	0.24	0.25	0.22	0.28	50.02	50.04	50.00	50.05	O
H ₂ O	15.69	13.34	8.18	9.75					

determine the effect of beam rastering. The results are reported in tab. 1 and 2. The compositions shown were obtained by the methods outlined in subsequent paragraphs, the water content being determined by difference from 100%. It will be noted that larger raster areas are clearly correlated with a greater retention of H₂O. As the raster area is reduced, the indicated H₂O content falls but levels off once a certain area is reached. These results, and D. T. A. and dehydration curves for attapulgite and kaolin, suggest that with a rastering area of 125×125 μm, interlayer water has been largely retained although all absorbed water has been driven off. Other tests with smectites indicated that for these minerals a substantial part of the interlayer water is lost even with a rastering area of

500×500 μm . Tabl. 1 and 2 also show that when analyses are recalculated on a water-free basis, excellent consistency is obtained for the results from the different raster areas, indicating that, in terms of the relative proportions of metallic elements, it is of little importance whether the films are analysed in a fully hydrated or semi-hydrated state. However, to standardise procedures, a rastering area of 125×125 μm was adopted for further work, and samples were rotated slowly while under the beam to increase the total number of particles analysed and reduce dehydration due to continuous scanning of a single area.

Energy dispersive techniques (Smith, 1976) were used to determine twenty-two elements (Na to Zn inclusive, plus Zr and Ba) simultaneously. An operating voltage of 15 kV was employed with a probe current (the beam current at the point of impact on the sample) of approximately 20 nA. The data were processed by the FORTRAN IV program EDATA (Gold, Smith, 1975) which, as well as integrating peak intensities and making full corrections for matrix effects (atomic number, absorption, characteristic and continuum fluorescence), accurately calculates back-ground, stripsescape, makes deadtime corrections where necessary, and deals rigorously with complex possibilities for peak overlap (i. e., interference). The program also determines system resolution at the time of analysis, corrects all spectra acquired for any energy miscalibration and takes into account possible fluctuations in probe current during acquisition.

Certain elements which are, or may be, present in clay minerals (e. g., H, Li, C, O and F) cannot be determined by the analytical technique used. Nor can elements in different valence states (e. g., Fe^{2+} and Fe^{3+}) be distinguished. Thus some provision must be made to enter values for the concentrations of these elements, or else to calculate them from parameters such as the analytical total or the structural formula, during the iterative correction procedures. A special subroutine was developed for this purpose which permitted the concentration of colloidal graphite to be entered as well as an oxidation ratio for the Fe, fixed amounts of the elements such Li, and, finally, the calculation of H and O from stoichiometry and by difference of the analytical total from 100%. This subroutine is important to the success of the correction procedures because of the abundance of light elements in the clay mineral/graphite films and their effects on matrix corrections. The subroutine was further modified to permit the minor impurities present in aquadag to be removed from the reported clay composition after iterative corrections are completed. Print-out from the program can be made to show both the «hydrous» composition and also the results after they have been recalculated on a water-free basis.

Results and discussion. To test precision and accuracy, twenty discs of Fithian illite (Kerr e. a., 1951) were prepared and each was analysed in two different locations on the film. Statistical

Table 3

Fithian illite analyses (wt. % elements, recalculated water and phosphorus-free to 100%)

Oxide	Weaver, Pollard (1973)		Wet Chemical *	Microprobe analysis		
	Average	Range		wt. %	Mean wt. %	Standard Deviation
Si	26.59	23.24—29.35	25.93	25.96	0.06	0.010
Al	13.95	10.80—17.74	14.01	14.17	0.06	0.009
Fe ³⁺	3.51	3.15—5.48	2.81	4.60	0.06	0.009
Fe ²⁺	0.93	0—1.88	1.53			
Mn	—	—	0.02	—	—	—
Mg	1.32	0.85—1.84	1.58	1.46	0.03	0.004
Ca	0.76	0.12—1.66	1.08	0.86	0.05	0.008
Na	0.30	0.14—0.46	0.29	0.07	0.04	0.006
K	5.10	4.22—5.71	5.49	5.65	0.04	0.006
Ti	0.45	0—0.62	0.54	0.46	0.03	0.004
O	47.09	—	46.72	46.76	0.03	0.004

* A. Stelmach, analyst.

treatment of the data did not indicate any significant differences between inter- and intra-sample variances for any element present. Tab. 3 summarises the results of these tests and includes the average and range of previously published values as well as a new wet chemical analysis performed on the same material used for the probe samples. Previously published values show much scatter, presumably because of factors such as the different samples and size fractions used, different analytical techniques and analysts employed, the presence of impurities, differences in preparation techniques and, not least, the variability of the H₂O content. In terms of accuracy, we believe that one element reported in tab. 3 for the probe average is significantly in error, i. e., Na. This element, which is at best difficult to analyse in low concentrations by energy dispersive techniques because of the poor detector sensitivity for such soft radiations, was underestimated in all of the analyses as a result of slightly erroneous values for certain overlap coefficients.

The results shown in tab. 1 and 2 indicate a consistent and significant P content. Previous analyses of these clays (Kerr e. a., 1951) report no P and it became clear that the clay minerals were retaining P from (NaPO₃)₆ added as a dispersant. Corrections can be applied for the contamination with P in the special subroutine described earlier, and this was done for the Fithian illite (tab. 3). Preferably, however, the problem is completely avoided if, instead of using a chemical dispersant to prevent flocculation, the alternative of repeated washing and centrifuging is employed. This latter procedure was therefore adopted in all later work.

The techniques that have been outlined here have now been successfully applied to clay minerals from several different groups in-

cluding the illites, kandites, smectites and palygorskites. In view of the brief time required for analysis (typically 10 min including data reduction), and hence the relatively low cost, it is believed that the technique should have considerable potential for investigating compositional variations in clay minerals.

Acknowledgements. We thank M. J. Dudas for helpful discussions, C. M. Gold for assistance with data reduction and D. A. Tomlinson and S. L. Launspach for assistance with the acquisition of microanalytical data. This work was supported financially by grant A4254 from the National Research Council of Canada to the first author.

References

- Bodine M. W., Jr., Standaert R. R. Chlorite and illite compositions from upper silurian rock salts, Retsof, New York. — *Clays and Clay Minerals*, 1977, 25, p. 57—71.
- Cole W. F., Lancucki C. J. Clay minerals developed by deuteritic alteration of basalt. — *Proc. Intl. Clay. Conf.* (1975), 35—43. Applied Publ. Ltd., Wilmette, U. S. A.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussmann J. *Rock Forming Minerals*. Vol. 3 — Sheet Silicates. London, Longmans, 1962. 270 p.
- Eggleton R. A. Nontronite: chemistry and X-ray diffraction. — *Clay Miner.*, 1977, 12, p. 181—194.
- Folk R. L. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Austin, Texas, Hemphill's, 1959. 154 p.
- Friskney C. A., Haworth C. W. Heat flow problems in electron probe micro-analysis. — *J. Appl. Phys.*, 1967, 38, p. 3796—3999.
- Genrich D. A., Bremner J. M. A re-evaluation of the ultrasonic-vibration method of dispersing soils. — *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1972, 36, p. 944—947.
- Gold C. M., Smith D. G. W. EDATA — A FORTRAN IV program for calculation of chemical compositions from spectra obtained by energy dispersive microbeam analysis. Dept. of Geology, University of Alberta, Edmonton, Canada, 1975.
- Grim R. E. *Clay Mineralogy*. 2nd ed. New York, McGraw-Hill, 1968. 596 p.
- Grimshaw R. W. *The Chemistry and Physics of Clays*. 4th ed. London, Benn, 1971. 1024 p.
- Kerr P. F. e. a. Analytical data on reference clay minerals. — In: *Amer. Petrol. Inst. Project 49, Clay Mineral Standards, Prelim. Rpt. 7*, 1951. 161 p.
- Mudroch A., Zeman A. J., Sandilands R. Identification of mineral particles in fine grained lacustrine sediments with transmission electron microscope and X-ray energy dispersive spectroscopy. — *J. Sed. Pet.*, 1977, 47, p. 244—250.
- Reed S. J. B. *Electron Microprobe Analysis*. Cambridge, Cambridge University Press, 1975, 400 p.
- Shaw H. F. The preparation of orientated clay mineral specimens for X-ray diffraction analysis by a suction-ontoceramic tile method. — *Clay Miner.*, 1972, 9, p. 349—350.
- Smith D. G. W. (Ed.) *Short Course in Microbeam Techniques*. Mineralogical Association of Canada, Toronto, Edmonton, 1976. 186 p.
- Springer G. Compositional and structural variations in garnierites. — *Can. Mineral.*, 1974, 12, p. 381—388.
- Velde B. The chemical evolution of glauconite pellets as seen by microprobe determinations. — *Miner. Mag.*, 1976, 40, p. 753—760.
- Weaver C. E., Pollard L. D. *The chemistry of Clay Minerals*. Developments in Sedimentology, 15. Amsterdam, Elsevier, 1973. 213 p.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>В. А. Черепанов, А. Г. Сысоев</i> (СССР). Проблемы локальных методов исследования минералов	3
<i>В. Н. Королюк, Ю. Г. Лаврентьев</i> (СССР). О нагреве минералов под действием электронного зонда	7
<i>Н. В. Тронева, А. И. Цепин</i> (СССР). Влияние электропроводности минералов на правильность микрозондового анализа	13
<i>Г. Б. Эдельштейн, Л. В. Казаков</i> (СССР). Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от угла падения электронов	29
<i>А. С. Авдонин, Н. И. Чистякова, В. С. Соловьев</i> (СССР). К методике количественного анализа кислорода в некоторых группах минералов рентгеноспектральным локальным методом	34
<i>И. П. Лапутина</i> (СССР). Локальный рентгеноспектральный анализ минералов платиноидов	42
<i>В. А. Черепанов, А. Г. Сысоев, И. Д. Македон</i> (СССР). Оптимизация метрологических характеристик в микрозондовом анализе породообразующих силикатных минералов	52
<i>Д. Г. Смит</i> (Канада). Применение микрозондового анализа с энергетической дисперсией для изучения минералов	60
<i>Дж. К. Раклидж</i> (Канада). Автоматизированный количественный анализ минералов с использованием Si (Li)-детектора и модулей КАМАК	69
<i>Л. С. Дубакина, К. С. Ершова, О. В. Щербак</i> (СССР). Рентгеноспектральное исследование бокситов	72
<i>Д. В. Голубятников</i> (СССР). Микрозондовое исследование продуктов девитрификации кислых вулканитов	76
<i>Э. А. Багдасаров</i> (СССР). Микрозондовое изучение породообразующих и рудных минералов на примере щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова	81
<i>Д. Г. Смит, П. А. Кейвелл</i> (Канада). Микрозондовый анализ глинистых минералов	90

CONTENTS

<i>V. A. Cherepanov, A. G. Sysoev</i> (USSR). Problems of microprobe analysis of minerals	3
<i>V. N. Korolyuk, Yu. G. Lavrent'ev</i> (USSR). On mineral heating with electron probe	7
<i>N. V. Troneva, A. J. Tsepin</i> (USSR). Influence of electric conductivity of minerals on microprobe	13
<i>G. B. Edelstein, L. V. Kazakov</i> (USSR). Dependence of X-radiation intensity on electron incidence angle	29
<i>A. S. Avdonin, N. I. Chistjakova, V. S. Soloviev</i> (USSR). On the techniques of quantitative analysis of oxygen in some groups of minerals	34
<i>I. P. Laputina</i> (USSR). Microprobe analysis of the platinum group minerals	42

<i>V. A. Cherepanov, A. G. Sysoev, I. D. Makedon (USSR). The optimization of metrological characteristics in electron probe microanalysis of rock-forming silicate minerals</i>	52
<i>D. G. W. Smith (Canada). Applications of energy dispersive electron microprobe analysis in the study of minerals</i>	60
<i>J. C. Rucklidge (Canada). Automatic quantitative mikroanalysis of minerals using Si detector and CAMAC instrumentation</i>	69
<i>L. S. Dubakina, K. S. Ershova, O. V. Scherbak (USSR). Electron-probe investigation of bauxites</i>	72
<i>D. V. Golubyatnikov (USSR). Microprobe investigation of the products of devitrification of acid volcanites</i>	76
<i>E. A. Bagdasarov (USSR). Microprobe study of rock-forming and ore minerals by the example of alkaline-ultrabasic massifs in Kola peninsula</i>	81
<i>D. G. W. Smith, P. A. Cavell (Canada). Electron microprobe analysis of clay minerals</i>	90

**РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ
С ЭЛЕКТРОННЫМ ЗОНДОМ В МИНЕРАЛОГИИ**

**Материалы XI съезда
Международной минералогической ассоциации**

*Утверждено к печати
Всесоюзным минералогическим обществом*

Редактор издательства *Л. А. Рейхерт*
Технический редактор *Р. А. Кондратьева*
Корректор *Э. Г. Рабинович*

ИБ № 9179

Сдано в набор 05.06.80. Подписано к печати 10.11.80. М-21258.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. Гарнитура обыкновенная.
Печать высокая. Печ. л. 6^{1/4}+8 вкл. (1 печ. л.) = 7.25 усл. печ. л.
Уч.-изд. л. 7.79. Тираж 1250. Изд. № 7621. Тип. зак. № 1504. Цена 1 р. 20 к.

Издательство «Наука», Ленинградское отделение
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

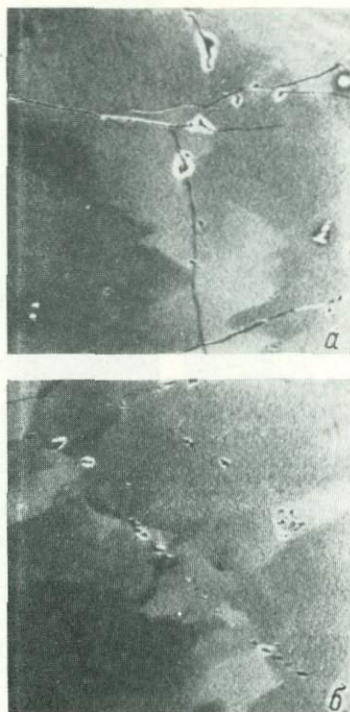


Рис. 4. Растровые изображения (в токе поглощенных электронов в режиме обратной связи участков 300×300 мкм) зерна блеклой руды в обр. «Канада».

Места для анализа 1-1, 1-2, 1-3 (а) и 6-1, 6-2, 6-3, 6-4 (б).

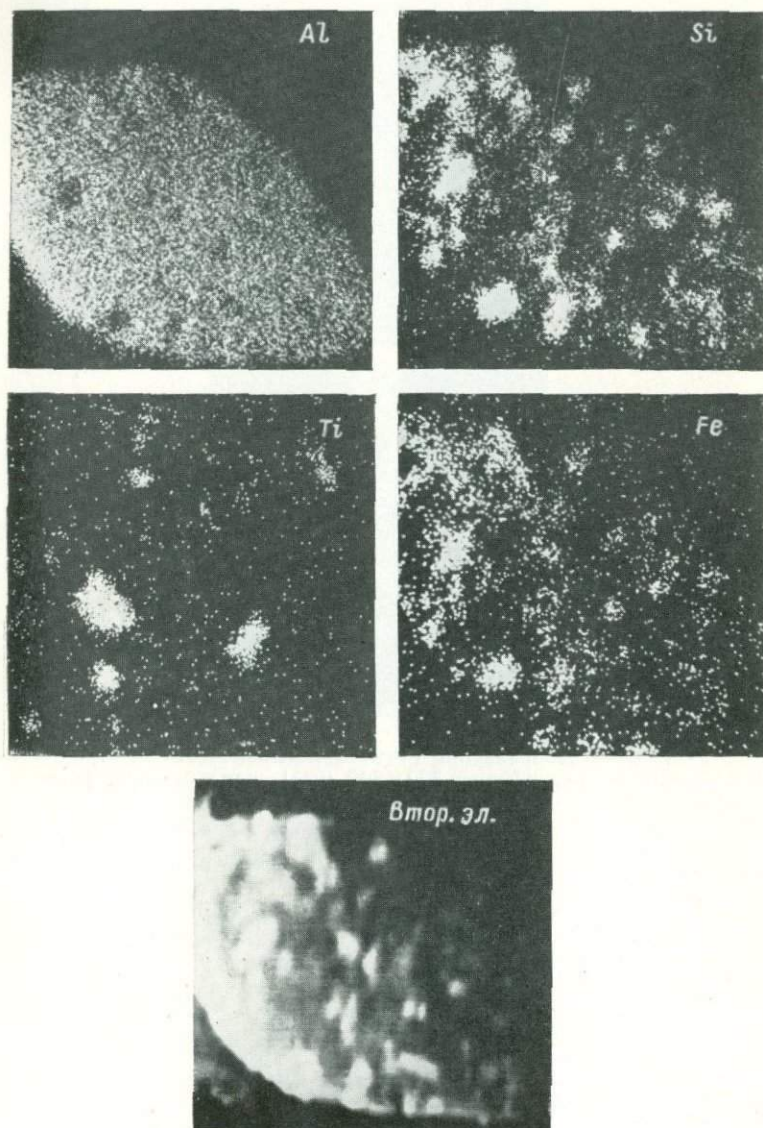


Рис. 3. Распределение присутствующих элементов в зерне гемата при площадном сканировании. Ув. 1200.

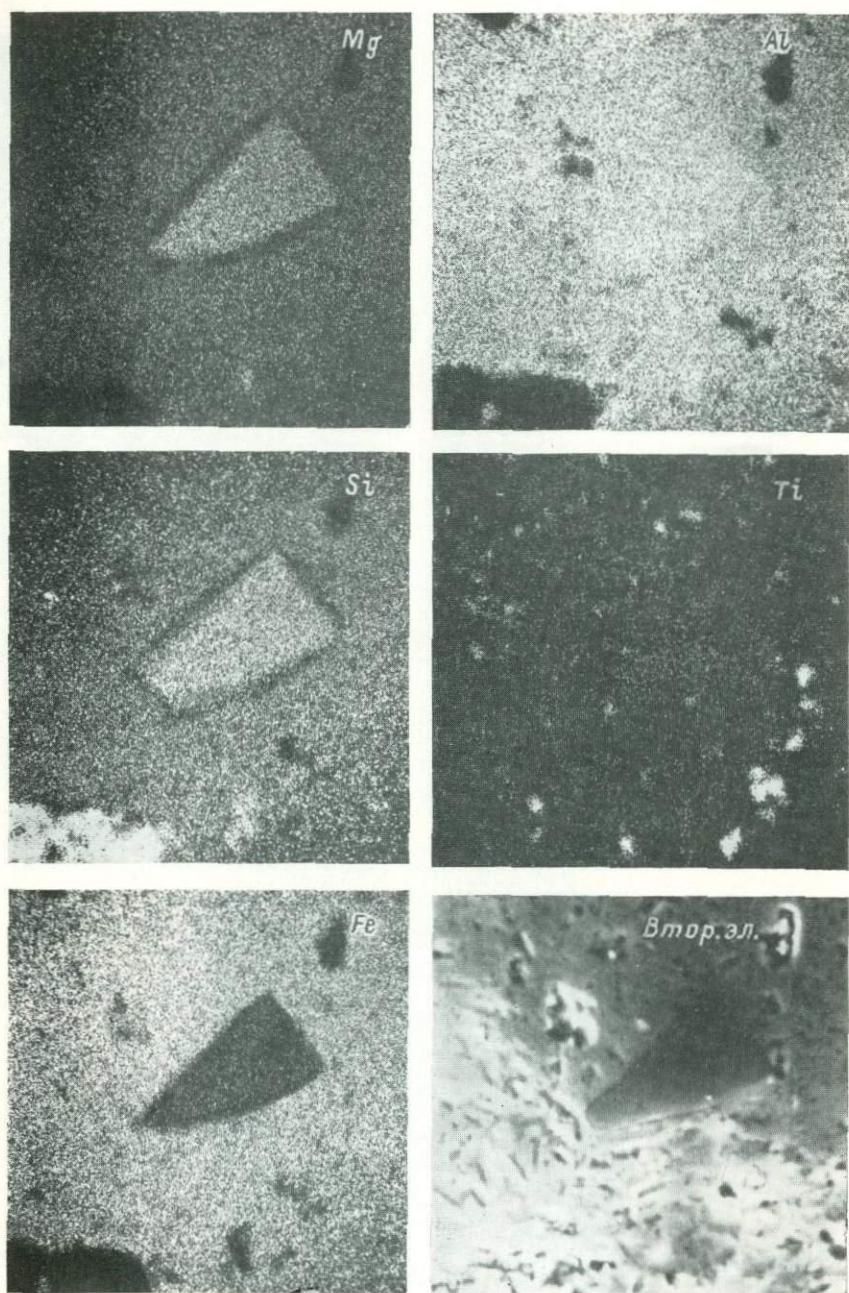


Рис. 4. Распределение присутствующих элементов в шамозите с включением магнийсодержащего минерала при площадном сканировании. Ув. 2000.

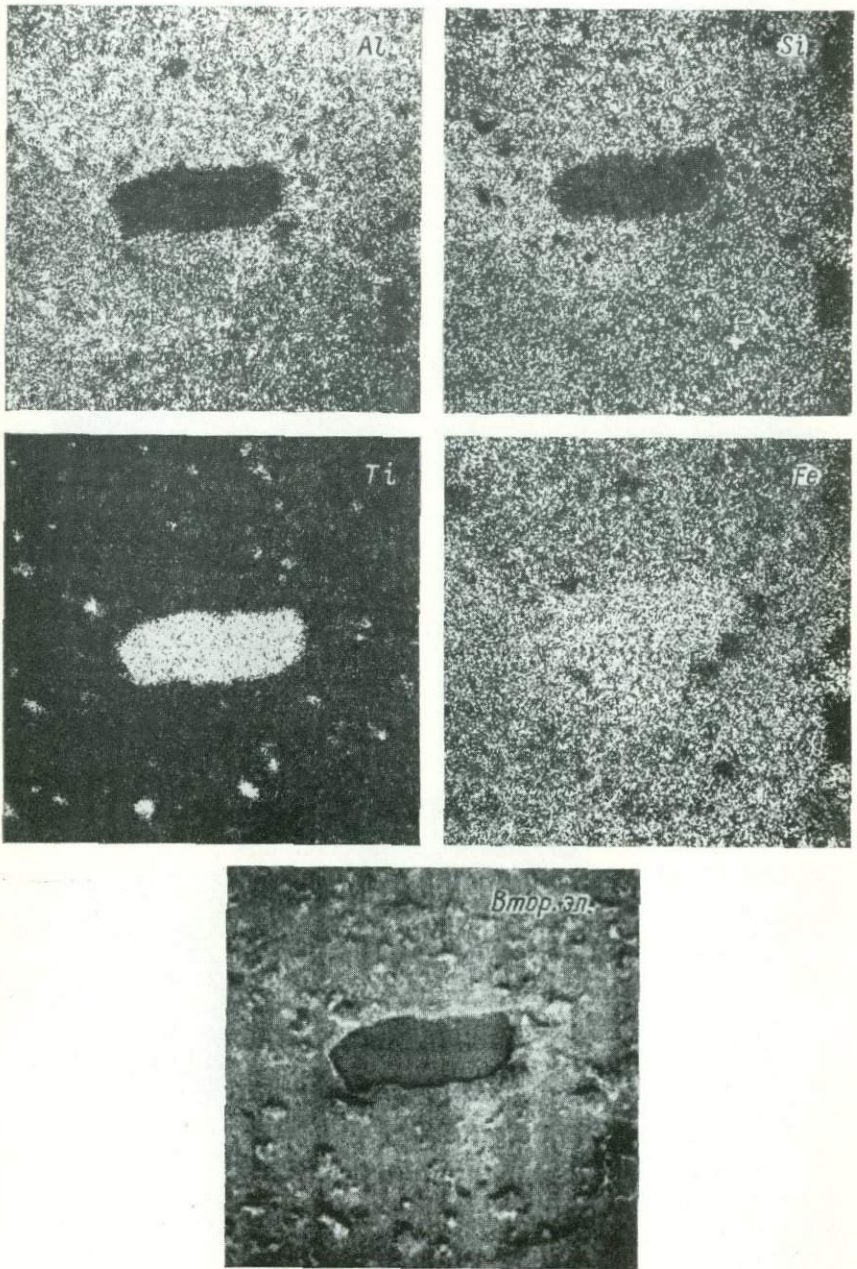


Рис. 5. Распределение присутствующих элементов на участке шамозита с включением пльменита при площадном сканировании. Ув. 800.

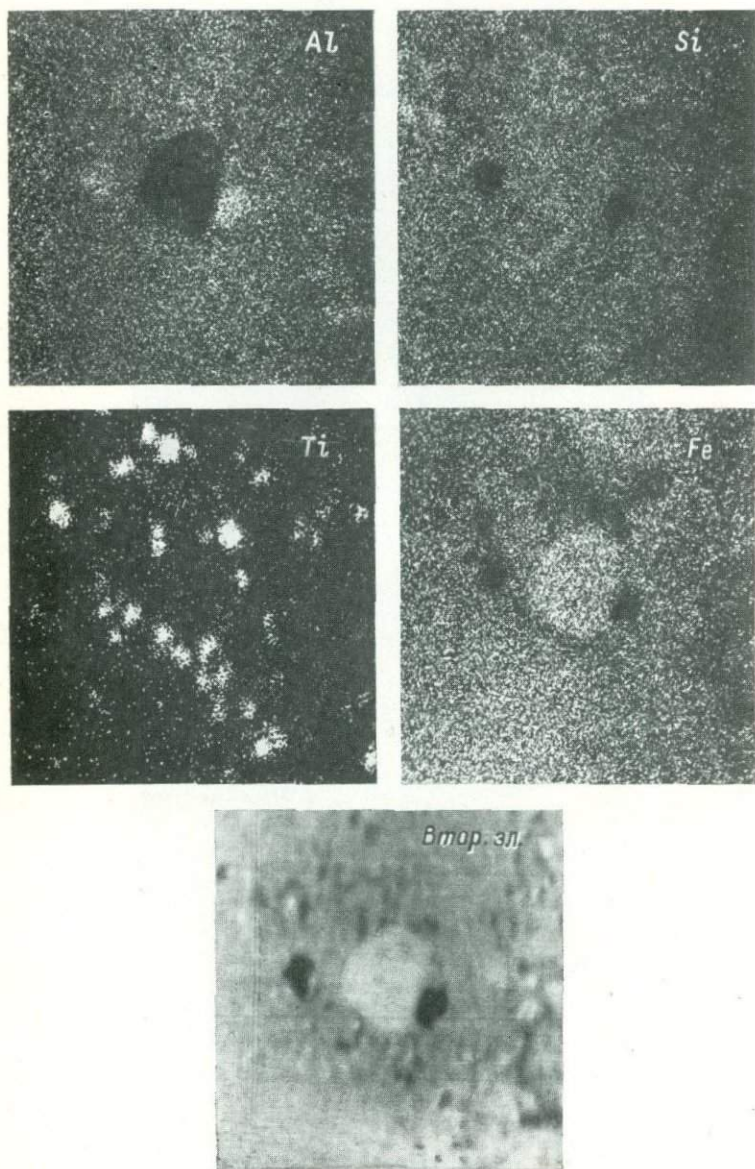


Рис. 6. Распределение присутствующих элементов на участке шамозита с включением кроншtedтита при площадном сканировании. Ув. 1200.



Рис. 1. Микроструктура связующей массы игнимбритов района г. Кумадыр.
Ув. 80, без анализатора.

a — игнимбрит из покрова; *б* — игнимбрит из рвущего тела.

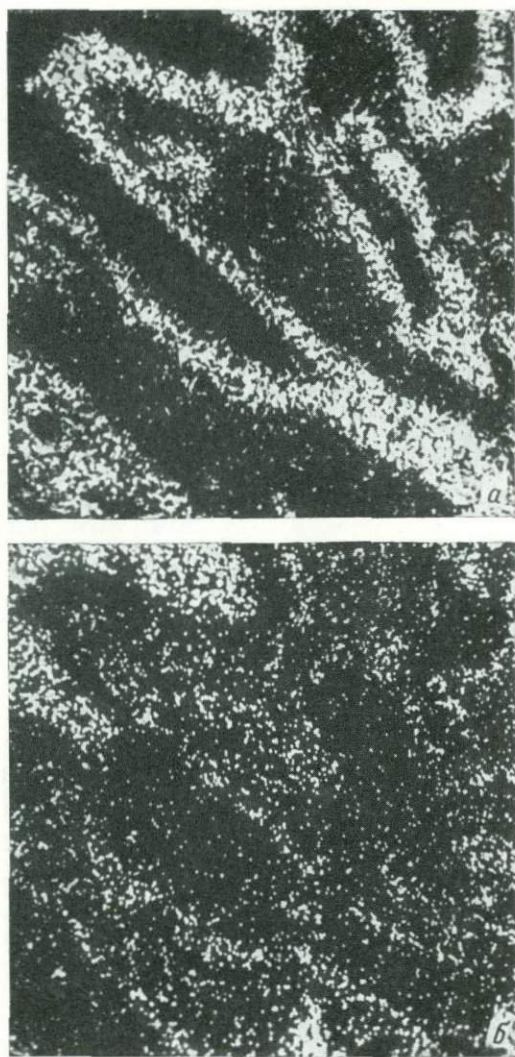


Рис. 2. Сканограммы характеристического рентгеновского излучения химических элементов (сторона квадрата 100 мкм).
а — калий; б — натрий; в — алюминий; г — кремний.

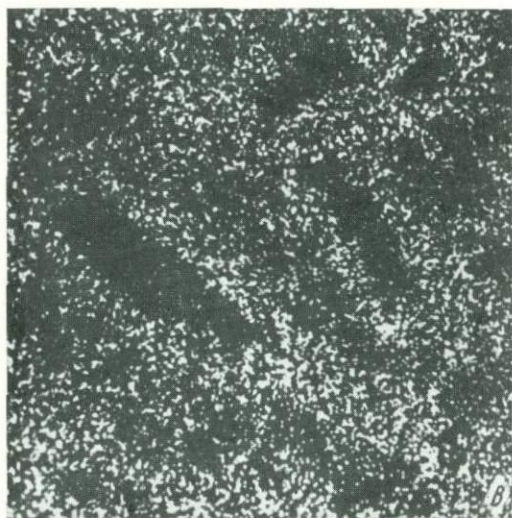


Рис. 2 (продолжение).

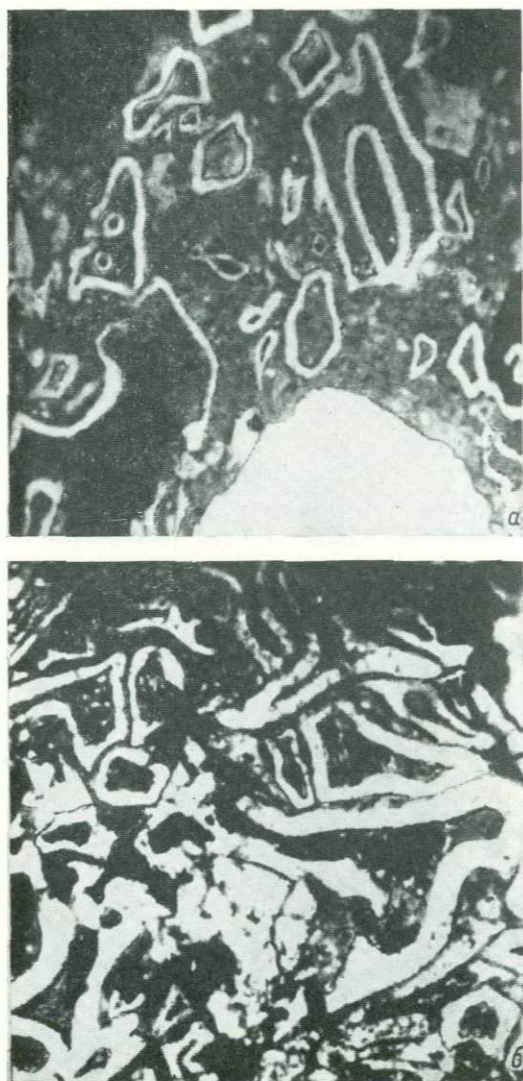


Рис. 3. Строение микрочастиц в катодных лучах (сторона квадрата 200 мкм).

а — покров; б — рвущее тело.

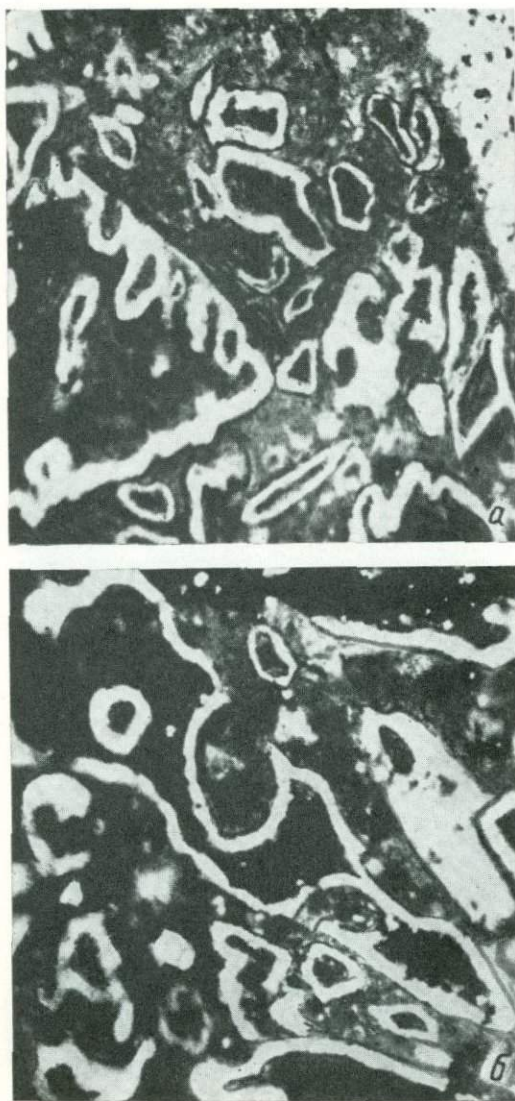


Рис. 4. Следы деформации микрочастиц (сторона квадрата 200 мкм).
а — хрупкая деформация; б, в — пластическая деформация (видны следы взрыва газовых пузырей).



Рис. 4 (продолжение).

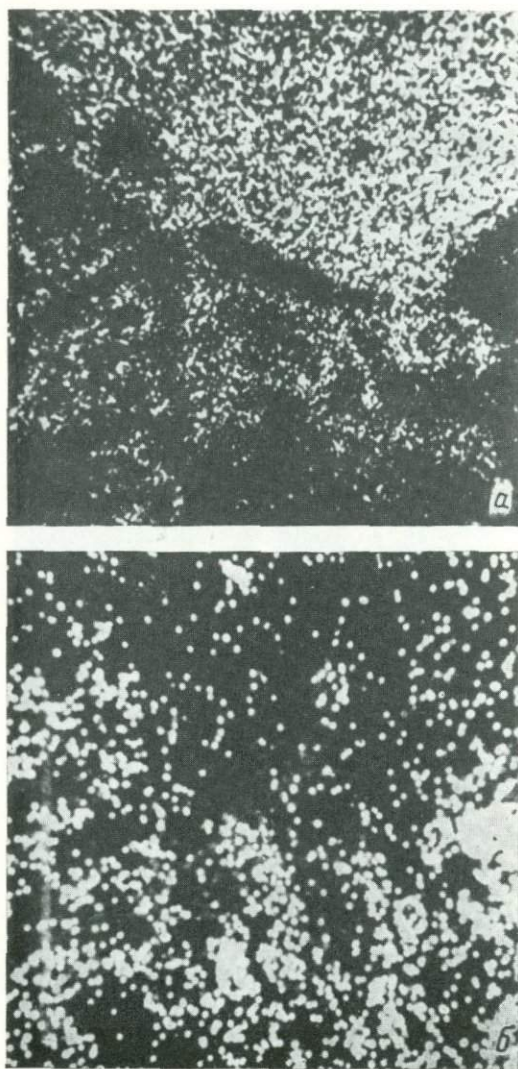


Рис. 5. Сканограммы характеристического рентгеновского излучения элементов (сторона квадрата 200 мкм).

a — калий; *б* — натрий; *в* — алюминий; *г* — кремний.

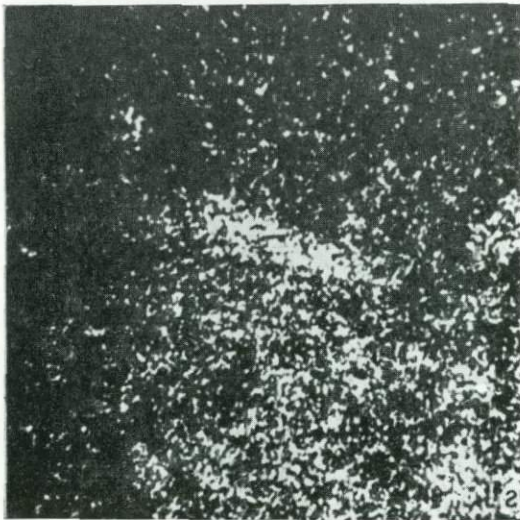
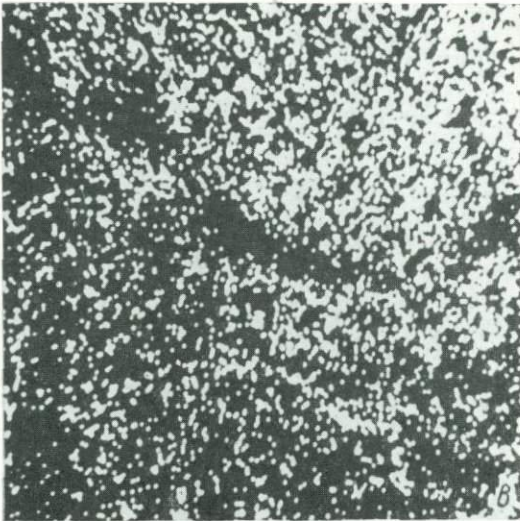


Рис. 5 (продолжение).

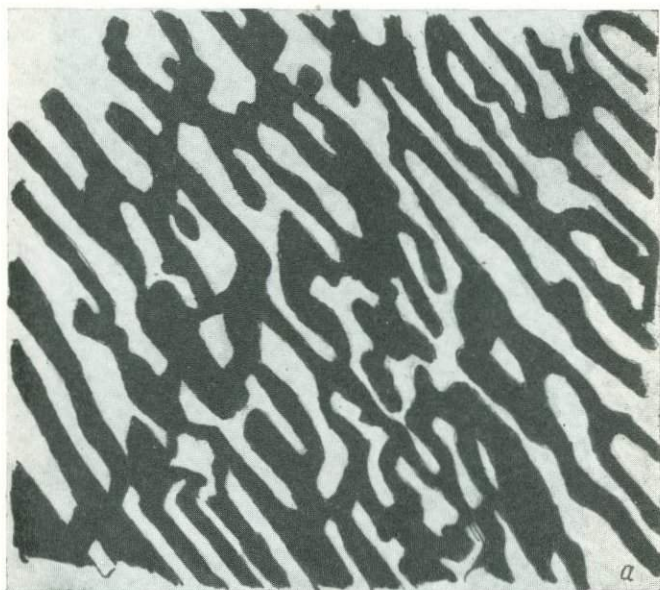


Рис. 1. Ульвошпинель и титаномагнетит, случайное сечение.

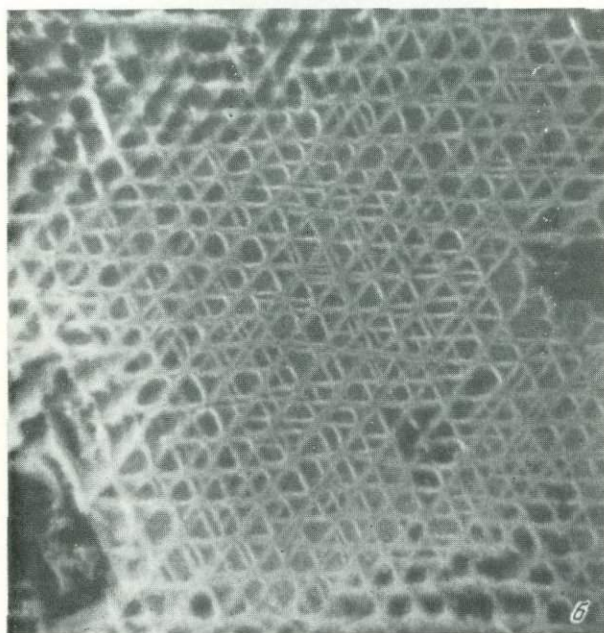
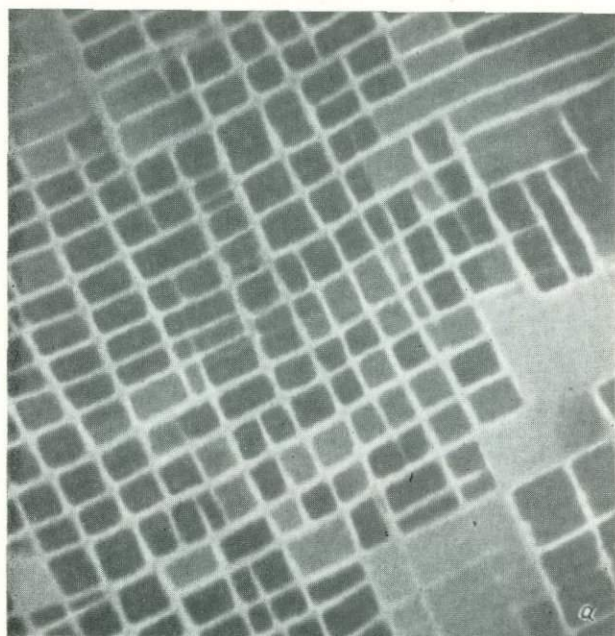


Рис. 2. Ильменит и титаномагнетит.

Плоскость: $a - (100)$, $b - (111)$.

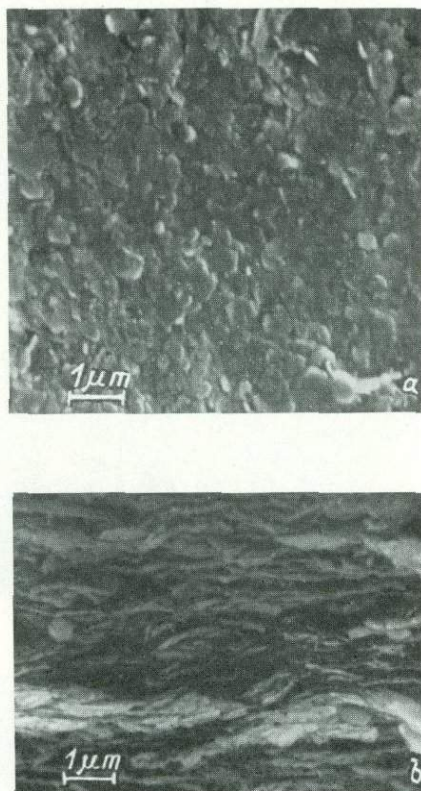


Fig. 2. SEM photographs of a kaolinite-graphite film showing a) top surface and b) edge view of the upper part of the film. Both illustrate homogeneity of the films.

1 р. 20 к.

3594



«Наука»
Ленинградское отделение