

<https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.4.208456>

УДК 543.422.8.063

В.В. ПЕРМЯКОВ

Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна,

E-mail: 0673866227@ukr.net

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ МІКРОАНАЛІЗ ПОРОДОУТВОРЮЮЧИХ МІНЕРАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СИСТЕМИ INCA ENERGY + ІНТЕГРОВАНОЇ ЗІ СКАНУЮЧИМ ЕЛЕКТРОННИМ МІКРОСКОПОМ JSM-6490LV

Вивчені хімічний склад і морфологія породоутворюючих мінералів. Оцінені метрологічні характеристики і зіставлені результати електронно-зондового визначення елементного хімічного складу породоутворюючих мінералів при реєстрації рентгеновського випромінювання методами спектрометрії з хвильовою (ВДС) та енергетичною (ЕДС) дисперсією. Вимірювання виконані з використанням системи мікрозондового аналізу INCA ENERGY + (Oxford instruments), що складається з ЕДС-спектрометра Inca Energy 450 і спектрометра з хвильовою дисперсією Inca Wawe 500, розташованих на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490LV (Jeol). Об'єктом дослідження був зразок фосфоритової конкреції (колківська світа могилів-подільської серії верхнього венду Волині). Встановлено, що в області вмісту основних компонентів мінералів ($C > 10\%$) коефіцієнт варіації, що характеризує збіжність одиничного визначення, становить близько 2% при реєстрації випромінювання методом ВДС і близько 2,5% для методу ЕДС. Відповідно в області вмісту другорядних компонентів ($1 < C < 10\%$) коефіцієнт варіації дорівнює 8 і 10%, а в області компонентів-домішок ($0,3 < C < 1\%$) — 15 і 25%. При ще більш низькому вмісті аналіз методом ЕДС практично неможливий. Виконане дослідження свідчить, що при визначенні основних і другорядних компонентів породоутворюючих мінералів методи реєстрації за допомогою ЕДС і ВДС можна порівняти за точністю. При визначенні компонентів-домішок метод ЕДС помітно поступається методу ВДС, а при ще більш низьких концентраціях взагалі непридатний. Метод ЕДС простіший в реалізації, працює в паралельному режимі, тобто аналізує одночасно аналітичні лінії всіх елементів і здатний надавати результати за короткий час після включення приладу. Метод ВДС вимагає істотних витрат часу на підготовку і виконання протоколу аналізу, але здатний з високою точністю і роздільною здатністю проводити аналіз з чутливістю 0,01% (в окремих випадках до 0,0001%). Описувана в цій роботі методика є узагальненням низки досліджень, проведених автором на комплексі апаратури електронно-зондового аналізу в Інституті геологічних наук НАН України.

Ключові слова: електронно-зондовий мікроаналіз; спектрометрія з хвильовою дисперсією; спектрометрія з енергетичною дисперсією; метрологічні характеристики; породоутворюючі мінерали.

Вступ

Рентгеноспектральний мікроаналіз та скануюча (растрова) електронна мікроскопія — найбільш поширені аналітичні методи електрон-

но-зондового дослідження мінералів. Рентгеноспектральний мікроаналіз призначений насамперед для визначення хімічного складу, скануюча електронна мікроскопія — для отримання зображень поверхні з фазовим або з то-

Цитування: Пермяков В.В. Рентгеноспектральний мікроаналіз породоутворюючих мінералів з використанням системи INCA ENERGY + інтегрованої зі скануючим електронним мікроскопом JSM-6490LV. *Геологічний журнал*. 2020. № 4 (373). С. 65—75. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.4.208456>

Citation: Permiakov V.V. X-ray spectral microanalysis of rock-forming minerals and impurities using an INCA ENERGY+ system integrated with a JSM-6490LV scanning electron microscope. *Geological Journal (Ukraine)*, 2020, No. 4 (373), pp. 65—75. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.4.208456>

пографічним контрастом. Для реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання при проведенні аналізу використовують рентгенівські спектрометри двох типів. У спектрометрах з хвильовою дисперсією (ВДС) розкладання випромінювання в спектр відбувається внаслідок дифракції на решітці кристала-аналізатора, а реєстрація здійснюється за допомогою газових пропорційних лічильників. Фактично ВДС є монохроматором, що виділяє в даний момент із спектра тільки одну довжину хвилі, так що для реєстрації спектра в певному інтервалі потрібно послідовно змінювати кут падіння випромінювання на кристал (Рид, 2008). Для перекриття досить широкого інтервалу довжин хвиль необхідно використовувати набір кристалів з різними міжплщинними відстанями. Спектрометр з енергетичною дисперсією (ЕДС) являє собою твердотільний напівпровідниковий детектор, який одночасно і з високою ефективністю реєструє рентгенівське випромінювання у всьому енергетичному діапазоні. Його світлосила на порядок вище, що дозволяє проводити аналіз при порівняно низькій силі струму і полегшує дослідження мінералів, нестійких при електронному бомбардуванні. Однак за роздільною здатністю і за співвідношенням аналітичного сигналу до фонового ВДС мають незаперечну перевагу.

Устаткування, що застосовується для дослідження морфології та хімічного складу гірських порід, може мати різне виконання і комплектацію. У нашому випадку, який є оптимальним за співвідношенням ціни апаратури та її функціональними можливостями, це скануючий електронний мікроскоп JSM-6490LV (Jeol), обладнаний ЕДС Inca Energy 450 з аналітичним кремній-дрейфовим детектором (ADD) і ВДС зі змінними кристалами-аналізаторами Inca Wave 500 (Oxford instruments), які об'єднані загальною програмною платформою. Хвильовий спектрометр Inca Wave 500 забезпечений поворотною платформою з п'ятьма кристалами-аналізаторами — LIF, PET, TAP, LSM60 і LSM200, які перекривають діапазон довжин хвиль 0,11436...1,1436 нм, а також проточним пропорційним лічильником, прокачуваним аргону-метановим аналітичним газом P-10 і відповідним пропорційним лічильником з ксенонівим наповненням (Козлов, 2008). Метою цієї

роботи є демонстрація можливостей обох видів спектрометрів і їх спільно-го використання при дослідженні зразків гірських порід.

Методика досліджень

Об'єктом дослідження був зразок фосфоритової конкреції (колківська світа могилів-подільської серії верхнього венду Волині). Робота виконувалася в рамках досліджень по темі «Фосфоритові і глауконітові осадові породи як агрохімічна сировина (на прикладі об'єктів центральних і західних областей України)».

Зразок являв собою плоскопаралельну пластину розміром 15 × 40 мм і товщиною 2 мм. Досліджувана поверхня була пришліфована. Через високу пористість зразка і для збереження морфологічних деталей полірування поверхні не проводилося. Метою дослідження було визначення мінерального складу зразка породи, а також концентрацій рідкісноземельних елементів — Y, La, Ce, Sm та Yb, що пов'язано з високою інформативністю коефіцієнтів La / Yb, La / Sm, Ce / Sm, Yb / Sm та Y / Sm у фосфоритових конкреціях для визначення умов накопичення осадів (Шатров, Войцеховский, 2010).

Оскільки жодної попередньої інформації про морфологію і хімічний склад зразка у нас не було, дослідження проводилося поетапно. На першому етапі в режимі перегляду були визначені основні мінеральні фази в складі зразка та їх хімічний елементний склад, отриманий на ЕДС (напівкількісний експрес-аналіз). Режим роботи мікроскопа: отримання зображення в відображених електронах, що дозволяє розрізняти хімічний контраст і диференціювати мінеральні фази. Прискорювальна напруга — 20 кВ, що забезпечує прийнятну якість зображення і збудження ліній Ка всіх породотворюючих елементів (атомні номери з 11 по 30), а також ліній La рідкісноземельних елементів. Струм зонда становив 1—1,5 нА, розмір змінної апертурної діафрагми — 20 мкм, «живий» час набору спектра — 10 с, час обробки імпульсів аналого-цифровим перетворювачем — 20 мкс (Process Time 4). Для контролю струму зонда та енергетичного зсуву реєстрованого спектра використовували металевий кобальт. На практиці дрейф струму не перевищував 1 % за 1 годину роботи, тому інтенсивність Со К-випромінювання вимірювали не

частіше одного разу протягом 1 години. Аналітичним сигналом слугувала інтегральна інтенсивність ліній К-серії породоутворюючих елементів і L-серії лантанодів. Процедура формування аналітичного сигналу є ноу-хау фірми-виробника і в деталях нам не відома. Для кількісного аналізу використовувалася віртуальна база стандартів програми Inca Energy 450, доповнена зразком для порівняння $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$, а також універсальний комплект стандартів для рентгенівського мікроаналізу фірми Micro-Analysis Consultants Ltd, що складається з найпростіших сполук і чистих металів. Поправки на матричний ефект розраховувалися методом ХРР, який використовує програмне забезпечення INCA Energy. Метод корекції ХРР було обрано розробником завдяки гарній точності розрахунків, особливо для випадків сильного поглинання, таких як аналіз легких елементів у важкій матриці. Більш того, метод ХРР дозволяє обчислювати корекцію матричних ефектів для зразка, нахиленого по відношенню до падаючого електронного пучка (Козлов, 2008), що суттєво при помилках в установці поверхні досліджуваного зразка перпендикулярно до електронного зонда. Результати аналізу представлені у вигляді концентрації компонентів (оксидів), причому концентрація кисню обчислена по стехіометрії.

Аналітичним завданням наступного етапу досліджень було уточнення хімічного складу мінеральних фаз зразка і визначення концентрації лантанодів у кожній з них. При цьому вже були задіяні і ЕДС, і ВДС; причому для порівняння їх метрологічних характеристик обидва спектрометри вимірювали вміст усіх елементів — як породоутворюючих, так і домішкових. Для коректної спільної роботи обох спектрометрів були задіяні такі режими роботи. Прискорювальна напруга — 20 кВ, розмір змінної апертурної діафрагми — 100 мкм, струм зонда — 25 нА. Для забезпечення прийнятного «мертвого» часу відстань від твердотільного датчика ЕДС до зони генерації рентгенівського сигналу було збільшено до максимуму. Додатково до універсального комплексу стандартів були використані власні зразки для порівняння рідкісноземельних елементів — Yb_6 , LaB_6 , CeB_6 , SmB_6 та YbB_6 .

За результатами цього етапу методики було виявлено нестабільність всіх мінеральних фаз

(включаючи кварц) до впливу електронного зонда з інтенсивністю вище $\approx 0,15$ нА/мкм², а саме розтріскування поверхні зразка і деградація зони генерації рентгенівського сигналу. Для усунення цього явища були проведені аналізи з розфокусуванням пучка (Гоулдстейн і др., 1984), які, однак, позитивного результату не дали. З огляду на цю обставину, а також результати вимірювання концентрації лантанодів у всіх фазах (впевнено детектувався тільки церій), була визначена аналітична задача останнього етапу дослідження, суть якої полягала у зміні режимів роботи ВДС для зниження порога чутливості та збереження неруйнівного характеру процесу вимірювання.

Енергетичний баланс у зоні генерації (зоні аналізу) забезпечується при прискорювальній напрузі 20 кВ, струмі електронного зонда 20—30 нА, збільшеннях від 2000 до 8000 крат, що дозволяє підтримувати неруйнівний (стабільний) характер методики дослідження. Аналіз проводився за програмою «Аналізатор» з одночасним вимірюванням концентрації рідкісноземельних елементів хвильовим спектрометром. Параметри роботи спектрометрів: ЕДС — «живий» час набору спектра — 60 с, елемент квантової оптимізації — кобальт; ВДС — вимірювані елементи — Y, La, Ce, Sm та Yb, час вимірювання піку — 60 с, фону — по 15 с, порядок вимірювання — по спадаючій довжини хвилі. Стабільність струму зонда в межах ± 1 % протягом 30 хв. Загальний для ЕДС і ВДС результат кількісного аналізу забезпечується в підпрограмі «Квантова оптимізація» вимірюванням концентрації кобальту (для прискорювальної напруги 20 кВ), потім вимірюванням струму зонда на циліндрі Фарадея і подальшим узгодженням обох вимірювань. Узгодження необхідно для масштабування ЕДС і ВДС, тому що вертикальна шкала ЕДС виражена в імпульсах, а ВДС — в імпульсах за секунду. Стабільність режиму проведення кількісного аналізу підтримується постійним вимірюванням струму зонда перед кожною процедурою виконання аналізу в провіднику хвильового спектрометра. Вимірювання інтенсивності фону праворуч і ліворуч проводиться на відстані $\pm 0,02$ нм від положення піку, за винятком елемента Ce з положенням піка 0,25537 нм, який знаходиться на краю діапазону кристала PЕТ — 0,24828 нм, в зв'язку з чим вимірювання

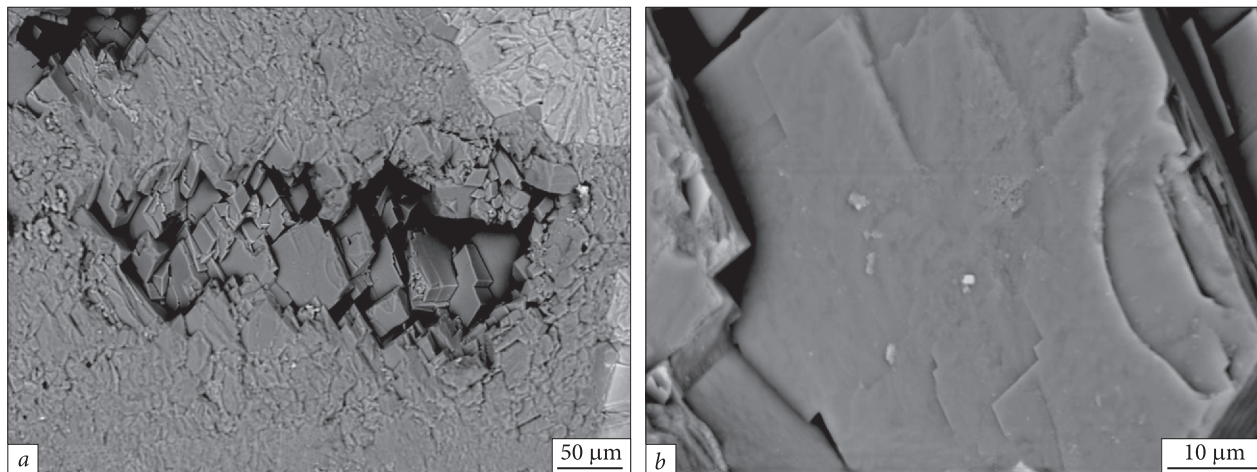


Рис. 1. Доломіт: *a* — загальний вигляд фази; *b* — кристали
Fig. 1. Dolomite: *a* — general view of the phase; *b* — crystals

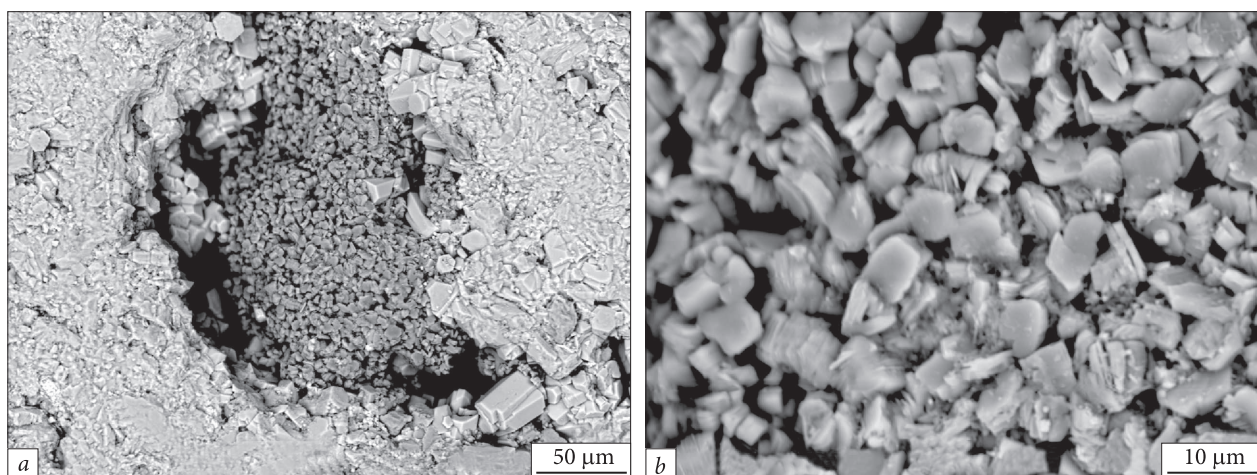


Рис. 2. Каолініт: *a* — загальний вигляд фази; *b* — кристали
Fig. 2. Caolinite: *a* — general view of the phase; *b* — crystals

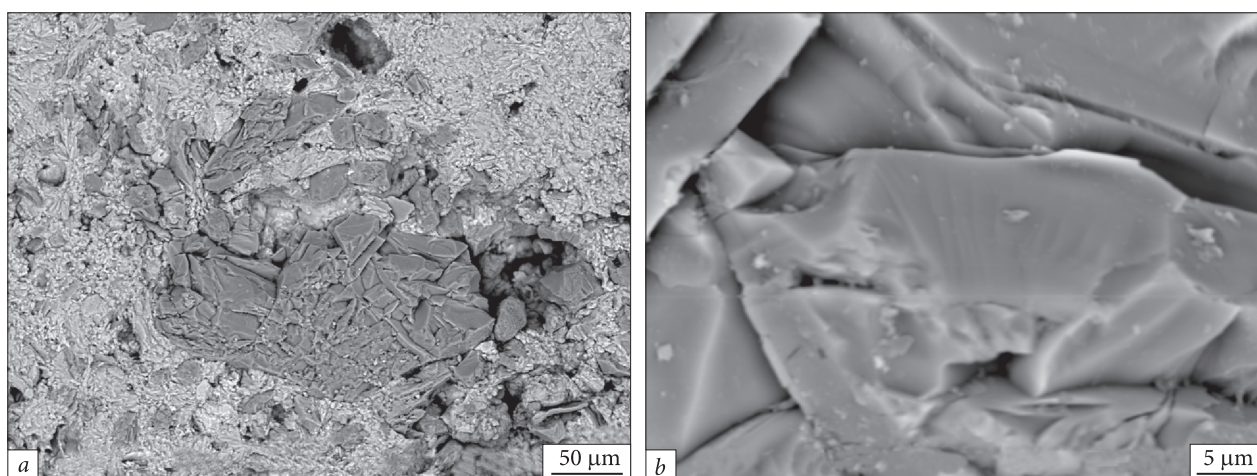


Рис. 3. Кварц: *a* — загальний вигляд фази; *b* — кристали
Fig. 3. Quartz: *a* — general view of the phase; *b* — crystals

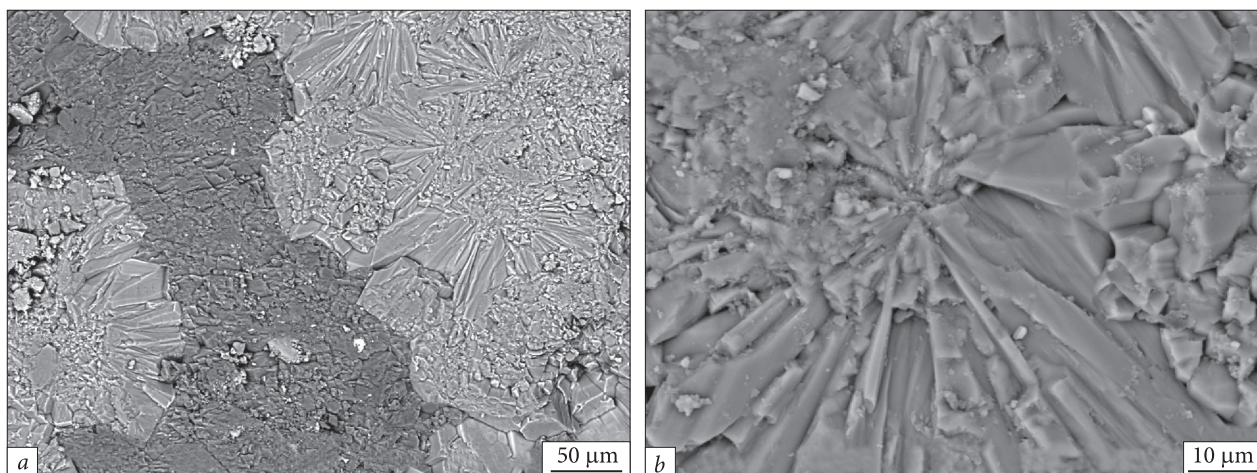


Рис. 4. Апатит 1: *a* — загальний вигляд фази; *b* — кристали
Fig. 4. Apatite 1: *a* — general view of the phase; *b* — crystals

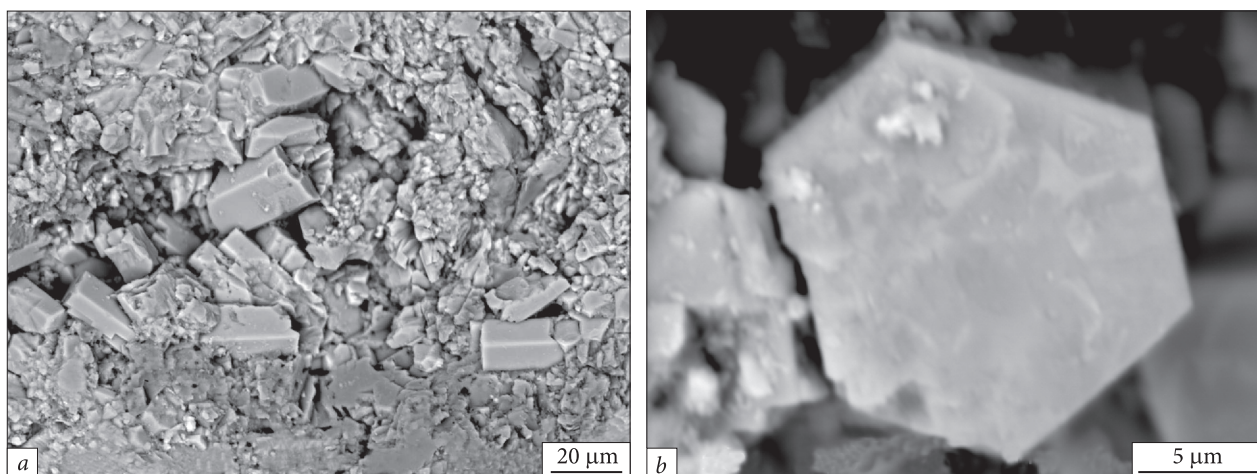


Рис. 5. Апатит 2 (фторапатит): *a* — загальний вигляд фази; *b* — кристали
Fig. 5. Apatite 2 (Fluorapatite): *a* — general view of the phase; *b* — crystals

фону ліворуч зміщено ближче до піку і встановлено на 0,25 нм.

Результати досліджень

При виконанні першого етапу досліджень — перегляду всієї поверхні зразка в режимі відбитих електронів і експрес-аналізу ЕДС, були зафіксовані п'ять мінеральних фаз: доломіт, каолінит, кварц і дві генерації апатиту (рис. 1—5). Хімічний склад мінеральних фаз визначено ЕДС. Результати точкових аналізів наведені в табл. 1.

Режими проведення аналізів: прискорювальна напруга — 20 кВ, струм пучка — 1...1,2 нА, «живий» час набору спектра — 10 с, час оброб-

ки імпульсів аналого-цифровим перетворювачем — 20 мкс (Process Time 4); стандарти: MgF_2 для фтору, GaP для фосфору, CaF_2 для кальцію, SiO_2 для кремнію, MgO для магнію та CeO_2 для церію. Кисень через складну морфологію поверхні зразка (зразок не полірований) визначався по стехіометрії і результат нормалізувався до 100 %.

Крім основних мінеральних фаз зразка, в режимах першого етапу досліджень були зафіксовані акцесорні включення (рис. 6).

Для проведення наступного етапу вимірювань були встановлені такі режими: прискорювальна напруга — 20 кВ, розмір апертурної діафрагми — 100 мкм, струм пучка — 25 нА, «живий» час набору спектра ЕДС — 20 с, для ВДС

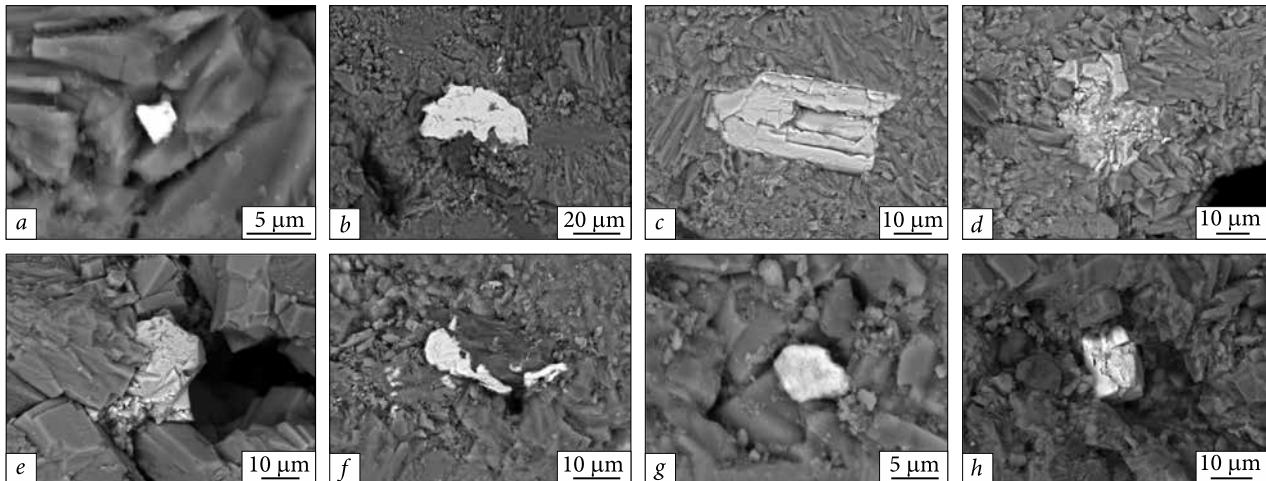


Рис. 6. Акцесорні мінерали фосфоритової конкреції: *a* — барит; *b* — хроміт; *c* — циркон; *d* — халькопірит; *e* — пірит; *f* — хромферид; *g* — самородне залізо; *h* — монацит

Fig. 6. Accessory minerals of phosphorite nodule: *a* — barite; *b* — chromite; *c* — zircon; *d* — chalcopyrite; *e* — pyrite; *f* — chromiferite; *g* — native iron; *h* — monazite

час вимірювання піку — 20 с, фону — по 10 с. Вимірювання проводилося в провіднику INCA — Point & ID з одночасним зняттям ЕДС та ВДС і їх узгодженням. Причому ВДС вимірювалися всі елементи — основні, другорядні та елементи-домішки, тобто елементи, вияв-

лені ЕДС, та Y, La, Ce, Sm і Yb. Результати аналізів наведені в табл. 2.

Межі виявлення (детектування) для елементів вимірюваних ВДС, обчислені за 3-σ критерієм, становили (в мас. %): для Y — 0,037, для La — 0,036, для Ce — 0,02, для Sm — 0,02, для

Таблиця 1. Результати рентгеноспектрального аналізу мінеральних фаз зразка фосфоритової конкреції (ЕДС-аналіз)

Table 1. The result of X-ray spectral analysis of the mineral phases of the phosphorite nodule sample (EDS analysis)

Мінеральна фаза	Елемент	Ваговий, %	Атомарний, %	Оксид, %	Формула
Доломіт	C	6,9	11,96	25,27	CO ₂
	Mg	18,84	16,14	31,23	MgO
	Ca	28,17	14,64	39,42	CaO
	Mn	1,47	0,56	1,89	MnO
	Fe	1,53	0,57	2,19	Fe ₂ O ₃
	O	43,10	56,12	—	—
	Каолініт	Al	22,79	17,27	43,05
Кварц	Si	24,53	17,86	52,48	SiO ₂
	Ca	3,20	1,63	4,47	CaO
	O	49,49	63,25	—	—
Апатит 1	Si	46,06	32,98	98,54	SiO ₂
	Ca	1,04	0,52	1,46	CaO
	O	52,89	66,49	—	—
Апатит 2 (фторапатит)	P	19,18	14,87	43,96	P ₂ O ₅
	Ca	40,05	23,99	56,04	CaO
Апатит 2 (фторапатит)	O	40,76	64,15	—	—
	F	12,64	15,61	—	—
	P	15,98	12,10	36,61	P ₂ O ₅
	Ca	35,63	2,86	49,85	CaO
	Ce	0,77	0,13	0,90	Ce ₂ O ₃
	O	34,99	51,30	—	—

Yb — 0,018. Межа виявлення визначалася за формулою:

$$C_{\text{спр}} = \frac{3 \sigma_{\text{ф}}}{I} \cdot C_{\text{ст}}$$

де $C_{\text{спр}}$ — межа виявлення; $\sigma_{\text{ф}}$ — середньоквадратичне відхилення фону під аналітичною лінією; I — середньоарифметичне абсолютної інтенсивності аналітичної лінії; $C_{\text{ст}}$ — концентрація елемента в стандартному зразку (стандарті).

Межі детектування обчислені для типових умов: прискорювальна напруга — 20 кВ, струм пучка — 25 нА, час рахування — 20 с. Позитивні результати по ітрію, лантану, самарію та

ітербію були зареєстровані лише в одиничних спектрах, тому не враховувалися і в таблицю результатів (табл. 3) не занесені. Як зазначалося вище, проведення аналізів у точковому режимі при струмах пучка, необхідних для нормальної роботи хвильового спектрометра (10 нА і вище), призвело до деградації зон аналізу всіх мінеральних фаз зразка (рис. 7).

У зв'язку з тим, що використання режиму «аналіз по площі» (для зниження щільності струму до рівня неруйнівного досліджуваного зразка) в провіднику INCA — Point & ID з одночасним зняттям ЕДС і ВДС не передбачено, щоб уникнути деградації поверхні зразка

Таблиця 2. Результати рентгеноспектрального аналізу мінеральних фаз зразка фосфоритової конкреції
Table 2. The result of X-ray spectral analysis of the mineral phases of the phosphorite nodule sample

Мінеральна фаза	Компонент	ЕДС			ВДС		
		<i>n</i>	C, %	V, %	<i>n</i>	C, %	V, %
Доломіт	CO ₂	32	34,62	2	32	35,65	1,8
	MgO	32	23,52	2,4	32	23,30	1,7
	Al ₂ O ₃	32	4,4	8,7	32	3,16	7,2
	CaO	32	27,21	2	32	27,42	1,9
	MnO	32	3,79	8,9	32	4,00	7,0
	Fe ₂ O ₃	32	6,46	6,8	32	6,46	5,7
	CeO ₂	—	—	—	32	0,13	8,2
Каолініт	Al ₂ O ₃	32	43,23	0,72	32	44,05	0,48
	SiO ₂	32	52,93	0,5	32	53,41	0,4
	CaO	32	3,84	2,5	32	2,51	2,2
	CeO ₂	32	—	—	32	0,03	14,3
Кварц	SiO ₂	32	91,58	0,85	32	96,82	0,16
	CaO	32	7,87	9,7	32	2,53	4,2
	Fe ₂ O ₃	32	0,52	16,4	32	0,64	12,6
	CeO ₂	32	—	—	32	0,03	13,9
Апатит 1	Na ₂ O	8	1,8	5,9	32	1,56	4,7
	Al ₂ O ₃	8	0,15	21,3	32	0,5	14
	P ₂ O ₅	8	42,41	0,7	32	40,45	0,4
	CaO	8	54,05	0,5	32	55,26	0,42
	Fe ₂ O ₃	8	2,17	14,7	32	2,19	2,9
	CeO ₂	8	—	—	32	0,04	16,7
Апатит 2	F	8	9,42	—	32	10,69	—
	P ₂ O ₅	8	36,43	2	32	36,27	0,76
	CaO	8	52,63	2,6	32	52,03	2,4
	Fe ₂ O ₃	8	0,82	25	32	0,92	17,0
	CeO ₂	8	—	—	32	0,09	15,1

Примітка: *n* — кількість вимірювань; C, % — середній результат по *n*-вимірювань; V, % — коефіцієнт варіації.

Note: *n* — number of measurements; C, % — average value for *n*-measurements; V, % — coefficient of variation.

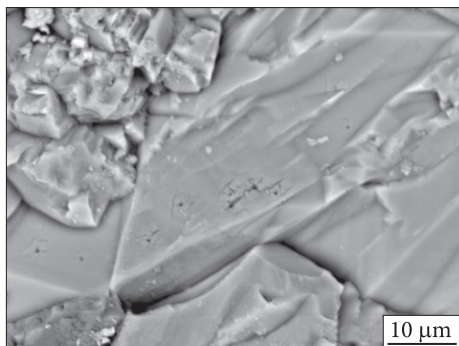


Рис. 7. Руйнування поверхні кристала апатиту внаслідок проведення точкового електронно-зондового аналізу

Fig. 7. Destruction of the surface of an apatite crystal due to spot electron probe analysis

наступний етап досліджень проводився в провіднику «Analyzer» з відповідною зміною масштабування при налаштуванні мікроскопа (кратність збільшення 2000...8000).

На останньому етапі досліджень для підвищення чутливості і точності вимірювань були встановлені такі режими проведення аналізів. Проведення аналізів у провіднику «Analyzer» з одночасною роботою ЕДС і ВДС: прискорювальна напруга — 20 кВ, струм пучка — 25 нА; для ЕДС: «живий» час набору спектра — 60 с, час обробки імпульсів аналого-цифровим перетворювачем — 20 мкс (Process Time 4); для ВДС: час вимірювання піку — 60 с, час вимірювання фону — по 15 с; зразки для порівняння — Yb_6 , LaB_6 , CeB_6 , SmB_6 , YbB_6 . Крім того, з огляду на отриману інформацію про морфологію і мінеральний склад зразка, поверхня

зразка була перешліфована, відполірована і покрита шаром вуглецю товщиною близько 25 нм. Результати аналізів наведені в табл. 3.

Межі виявлення для цієї серії аналізів (3-о критерій) такі (в мас. %): для Y — 0,022, для La — 0,024, для Ce — 0,016, для Sm — 0,015, для Yb — 0,011.

Метрологічні характеристики

Оцінювати відтворюваність (або збіжність, якщо використовується одна методика) результатів аналізів при невеликій, як в нашому випадку, вибірці можна за відносним стандартним відхиленням або за коефіцієнтом варіації V. Чим менше ці величини, тим точніше аналіз.

Коефіцієнти варіації вимірювань другого і третього етапів досліджень, наведені в табл. 2 і 3, обчислювалися за формулою:

$$V = \sqrt{\frac{\sum(C_i - C_{cp})^2}{n - 1} \cdot \frac{1}{C_{cp}}}$$

де C_i — i -е значення концентрації компонента; C_{cp} — середньоарифметичне значення концентрації компонента; n — обсяг вибірки (кількість вимірювань).

Для експрес-аналізів, це перший етап наших досліджень, коефіцієнт варіації становить зазвичай 10—30 %. Наступні етапи вимірювань, які можна умовно назвати рутинними лабораторними вимірюваннями, характеризуються значеннями коефіцієнта варіації 5—10 %. На першому етапі доцільно насамперед оцінювати правильність вимірювань. При оцінюванні виникають труднощі, пов'язані з обмеженістю

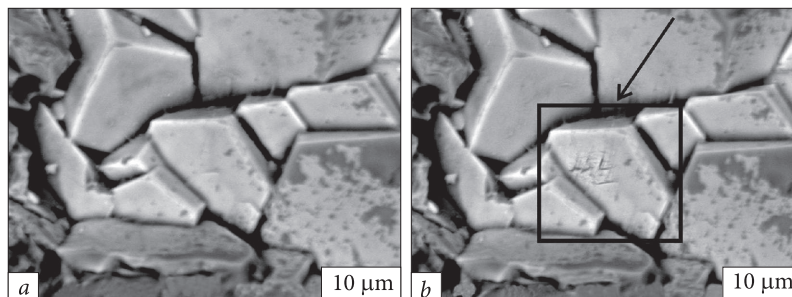
Таблиця 3. Результати рентгеноспектрального аналізу фази «апатит 1» фосфоритової конкреції

Table 3. The result of x-ray spectral analysis of the apatite 1 phase of phosphorite nodule

Мінеральна фаза	Компонент	ЕДС			ВДС		
		n	C, %	V, %	n	C, %	V, %
Апатит 1	Na_2O	8	1,165	3,5	8	1,8	2,9
	Al_2O_3	8	0,639	3,3	8	0,59	0,42
	P_2O_5	8	39,906	0,4	8	40,1	0,35
	CaO	8	54,381	0,19	8	54,05	0,16
	Fe_2O_3	8	2,518	2,9	8	2,5	2,7
	CeO_2	8	—	—	8	0,034	9,4
	Y_2O_3	8	—	—	8	0	—
	La_2O_3	8	—	—	8	0	—
	Sm_2O_3	8	—	—	8	0	—
	Yb_2O_3	8	—	—	8	0	—

Рис. 8. Деградація кристала апатиту при струмі пучка ≈ 115 нА: *a* — до аналізу; *b* — після аналізу

Fig. 8. Degradation of an apatite crystal at a beam current of ≈ 115 nA: *a* — before analysis; *b* — after analysis



необхідної бази стандартів. Тому поточний контроль вимірювань проводять, ґрунтуючись на близькості суми певних при аналізі концентрацій до 100 % і на достовірності кристалохімічної формули мінералу, розрахованої за виконаним аналізом (Лаврентьев и др., 2015б). Кожен з цих критеріїв є необхідним, і їх сукупність дозволяє в першому наближенні мати уявлення про якість аналізу. Як приклад якісно проведеного аналізу наводимо один з аналізів мінеральної фази «апатит 1» (табл. 4).

Варто зазначити, що точність аналізу при визначенні концентрації будь-якого елемента залежить від величини цієї концентрації (див. табл. 1). Для основних елементів ($C > 10$ %) коефіцієнт варіації менше 2 % для ВДС та менше 2,5 % для ЕДС. Для другорядних елементів — відповідно менше 8 % і менше 10 %, а для домішок — менше 15 % і менше 25 %. Чималі величини коефіцієнта варіації пояснюються неоднорідністю на мікрорівні хімічного скла-

ду кожної з мінеральних фаз. Цю неоднорідність добре видно на грані кристала апатиту (рис. 5, *b*).

У табл. 3 наведені результати аналізів однієї з досліджених фаз («апатит 1»), отриманих при зміні режимів зняття ЕДС і ВДС у бік підвищення точності аналізів, а також підвищення чутливості ВДС. Як видно з табл. 3, коефіцієнт варіації знизився до 0,4 % для основних елементів, до 3,5 % для другорядних і до 9,4 % для домішок, що є хорошим результатом для апаратури даного класу (Лаврентьев и др., 2015а).

Наведені метрологічні показники можуть бути істотно поліпшені шляхом підвищення струму зонда і збільшення часу набору спектра в разі (струму до 100 нА і більше, часу до 100 с). При цьому доведеться ігнорувати незворотні зміни досліджуваного зразка в зоні аналізу (рис. 8), а також додаткові похибки, викликані плавленням і випаровуванням матеріалу зразка під дією пучка.

Таблиця 4. Результати аналізу мінеральної фази «апатит 1»

Table 4. Results of the analysis of apatite 1 mineral phase

Element	Data	Line	Weight, %	Atomic, %	Oxide, %	Formula	Element	Data	Line	Weight, %	Atomic, %	Oxide, %	Formula
Ce	WD	La	0,016	0,003	0,020	CeO ₂	Mn	ED	K	0,203	0,089	0,262	MnO
Na	ED	K	0,670	0,703	0,903	Na ₂ O	Fe	ED	K	0,912	0,394	0,304	Fe ₂ O ₃
Al	ED	K	0,165	0,148	0,313	Al ₂ O ₃	O			40,253	60,693		
P	ED	K	18,372	14,309	42,097	P ₂ O ₅	Totals			99,905			
Ca	ED	K	39,313	23,662	55,006	CaO							

Таблиця 5. Зміст рідкісноземельних елементів в апатиті 1 (дані ВДС при струмі пучка понад 100 нА)

Table 5. The content of rare earth elements in apatite 1 (data from the WDS spectrometer at beam currents of more than 100 nA)

Елемент	<i>n</i>	C _{cp} %	C _{np} %	Елемент	<i>n</i>	C _{cp} %	C _{np} %
Y	8	0,018	0,013	Sm	8	0,016	0,005
La	8	0,022	0,012	Yb	8	0,010	0,008
Ce	8	0,013	0,010				

Для повноти картини були проведені вимірювання рідкісноземельних елементів ВДС при струмі пучка 110—120 нА, прискорювальній напрузі 20 кВ, часу вимірювання піку 60 с, фону 15 с (табл. 5).

Висновки

Рентгеноспектральний аналіз з використанням системи INCA ENERGY +, що складається з встановлених на загальній програмній платформі ЕДС Inca Energy 450 і спектрометра з хвильовою дисперсією Inca Wave 500, є універсальним і ефективним інструментом при визначенні складу породоутворюючих мінералів гірських порід. Наведене в цій роботі дослідження зразка осадової породи дозволило отримати досить повне уявлення про морфологічну будову всіх його мінеральних фаз і їх хімічний склад у всьому діапазоні концентрацій складаючих ці фази елементів. Загальне програмне забезпечення спектрометрів дозволяє скласти протокол проведення дослідження для конкретної аналітичної задачі з різною глибиною дослідження і точністю аналізів у залежності від виділеного часу на проведення робіт. Загальні рекомендації щодо варіантів використання спектрометрів такі. При визначенні основних і другорядних компонентів породоутворюючих мінералів методи реєстрації за

допомогою ЕДС і ВДС можна порівняти за точністю. Коефіцієнт варіації за основними породоутворюючими компонентами 0,5...2,6 % для ЕДС і 0,4...1,9 % для ВДС, а за другорядними — 6,9...21,3 % для ЕДС і 4,2...12,6 % для ВДС. При визначенні компонентів-домішок метод ЕДС помітно поступається методу ВДС, а при концентраціях нижче 0,1 % взагалі непридатний. За нашими вимірюваннями на ВДС коефіцієнт варіації для концентрацій менше 0,05 % становив менше 10 %. Метод ЕДС простіший в реалізації і здатний надавати результати через короткий час після включення приладу. Метод ВДС вимагає істотних витрат часу на підготовку і проведення аналізу. Найбільш ефективним є спільне використання спектрометрів, у залежності від властивостей зразка і завдання досліджень. Програмне забезпечення системи INCA ENERGY + надає широкі можливості щодо варіантів їх використання в різних провідниках програми INCA.

Стаття підготовлена за результатами досліджень за темою «Фосфоритові та глауконітові осадові породи як агрохімічна сировина (на прикладі об'єктів центральних та західних областей України)», що виконувалась в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Мінерально-сировинна база України як основа безпеки держави» та фінансувалась за КПКВК 6541030.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Гоулдстейн Дж., Ньюберн Д., Эглин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Москва: Мир, 1984. Кн. 2. 186 с.
- Козлов В.В. Системы рентгеноспектрального анализа Inca Energy и Inca Wave. Представительство Oxford Instruments ОМ, Россия. Москва, 2008.
- Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? *Геология и геофизика*. 2015а. Т. 56, № 8. С. 1473—1482.
- Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. Рентгеноспектральный микроанализ породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100. *Там же*. 2015б. Т. 56, № 10. С. 1813—1824.
- Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый анализ и растровая электронная микроскопия в геологии. Москва: Техносфера, 2008. 232 с.
- Шатров В.А., Войцеховский Г.В. К проблеме поведения лантаноидов в водах и осадочных образованиях современного Мирового океана. *Вестн. ВГУ. Сер. Геология*. 2010. № 1. С. 73—83.

Надійшла до редакції 10.08.2020

Надійшла у ревізованій формі 07.10.2020

Прийнята 08.10.2020

REFERENCES

- Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Fiori, C., Lifshin, E., 1984. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Moscow: Mir, book 2 (in Russian).
- Kozlov V.V., 2008. Inca Energy and Inca Wave X-ray Analysis Systems. Predstavitelstvo Oxford Instruments ОМ, Rossiya. Moscow (in Russian).

- Lavrentiev Yu.G., Karmanov N.S., Usova L.V., 2015a. Electron-probe determination of the composition of minerals: a microanalyzer or scanning electron microscope? *Geologiya i geofizika*, vol. 56, No. 8, pp. 1473—1482 (in Russian).
- Lavrentiev Yu.G., Korolyuk V.N., Usova L.V., Nigmatulin E.N., 2015b. X-ray microanalysis of rock-forming minerals on a JXA-8100 microanalyzer. *Ibid*, No. 10, pp. 1813—1824 (in Russian).
- Reed C.J.B., 2008. Electron probe analysis and scanning electron microscopy in geology. Moscow: Tekhnosfera. 232 p. (in Russian).
- Shatrov V.A., Wojciechowski G.V., 2010. On the problem of the behavior of lanthanides in the waters and sedimentary formations of the Modern oceans. *Vestnik VGU. Seriya Geologiya*, No. 1, pp. 73—83 (in Russian).

Received 10.08.2020

Received in revised form 07.10.2020

Accepted 08.10.2020

V.V. Permiakov

Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,

E-mail: 0673866227@ukr.net

X-RAY SPECTRAL MICROANALYSIS OF ROCK-FORMING MINERALS AND IMPURITIES ON AN INCA ENERGY+ SYSTEM INTEGRATED WITH A JSM-6490LV SCANNING ELECTRON MICROSCOPE

The chemical composition and morphology of rock-forming minerals have been studied. The metrological characteristics are evaluated and the results of the electron probe analysis of the chemical composition of rock-forming minerals and impurities in them during the registration of X-ray radiation by spectrometry methods with wave (WDS) and energy (EDS) dispersion are compared. The measurements were performed on an INCA ENERGY + microprobe analysis system (Oxford instruments), consisting of an Inca Energy 450 EDS spectrometer and an Inca Wave 500 wave dispersion spectrometer installed on a JSM-6490LV (Jeol) scanning electron microscope. The object of the study was a sample prepared from phosphorite nodule (the Kolky formation of the Mohyliv-Podilskyi series of the Upper Vendian of Volyn). It was found that in the range of the content of the main components of minerals ($C > 10\%$), the coefficient of variation characterizing the convergence of a single determination is about 2% when registering radiation by the WDS method and about 2.5% for the EDS method. Accordingly, in the region of the content of minor components ($1 < C < 10\%$), the coefficient of variation is 8 and 10 %, and in the region of component impurities ($0.3 < C < 1\%$), 15 and 25%. With an even lower content, EDS analysis is practically impossible. The study shows that when determining the main and secondary components of rock-forming minerals, the registration methods using EDS and WDS are comparable in accuracy. When determining impurity components, the EDS method is noticeably inferior to the WDS method, and at even lower concentrations it is generally not applicable. The EDS method is easier to implement, works in parallel mode, i.e. analyzes at the same time the analytical lines of all the elements and is able to produce results in a short time after turning on the device. The WDS method requires a significant investment of time in the preparation and implementation of the analysis protocol, but it is capable of conducting analysis with high accuracy and resolution, including when the content of the element being determined is below 1%. The technique described in this work is a generalization of part of the studies conducted by the author on the complex of electron probe analysis equipment at the Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Ukraine.

Key words: electron probe microanalysis; spectrometry with wave dispersion; spectrometry with energy dispersion; metrological characteristics; rock-forming minerals.