

## О ТОЧНОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО АНАЛИЗА ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ НА МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ JXA-8100

**В.Н. Королюк, Ю.Г. Лаврентьев, Л.В. Усова, Е.Н. Нигматулина**

*Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*

Программное обеспечение микроанализатора JXA-8100 позволяет получить хорошую точность электронно-зондового анализа породообразующих минералов (относительное отклонение не превышает 1.0—1.5 %), если матричный эффект в анализируемых образцах обусловлен преимущественно только одним физическим фактором — атомным номером или поглощением. Если же матричный эффект носит бинарный характер, т. е. определяется одновременным действием двух сопоставимых по величине факторов — поглощения в сочетании с атомным номером, погрешность определения элементов возрастает до 4—14 отн. %.

*Электронно-зондовый микроанализ, породообразующие минералы, программное обеспечение, матричный эффект, методы коррекции.*

### JXA-8100 MICROANALYZER: ACCURACY OF ANALYSIS OF ROCK-FORMING MINERALS

**V.N. Korolyuk, Yu.G. Lavrentiev, L.V. Usova, and E.N. Nigmatulina**

The JXA-8100 microanalyzer software provides precise microprobe analysis of rock-forming minerals, with a relative deviation within 1.0–1.5%, if the matrix effect in the samples is predominantly determined by only one physical factor: either atomic number or absorption. If the matrix effect is of binary character, i.e., is owing to the simultaneous action of two commensurate factors (absorption and atomic number), the analysis error increases up to 4–14%.

*Electron probe microanalysis, rock-forming minerals, software, matrix effect, method of correction*

---

### ВВЕДЕНИЕ

Электронно-зондовые микроанализаторы за полувековой период своего развития прошли путь от относительно простых устройств до сложных аналитических комплексов. Каждое поколение приборов открывало определенные аналитические возможности, в том числе и в области наук о Земле. В 60-х годах прошлого века выпускались малоканальные с ограниченным кругом регистрируемых элементов аппараты, у которых запись сигнала и дальнейший расчет концентрации осуществлялся вручную. Все это ограничивало производительность сотней — другой анализов в год. Однако уже первые результаты показали главное преимущество микрозондирования перед другими методами — его локальность, позволявшая определять состав единичных зерен фаз микронных размеров, ранее недоступных элементному анализу [Соболев и др., 1969]. В последующее десятилетие конструкции микроанализаторов уже давали возможность одновременно регистрировать 3—4 элемента с выдачей данных на цифropечать, что в совокупности с расчетом концентраций на ЭВМ заметно увеличило производительность. В частности, это позволило провести изучение закономерностей состава хромшпинелидов [Соболев и др., 1975] и других минералов из алмазов и кимберлитов. В последующие годы шло дальнейшее совершенствование аппаратуры, программного обеспечения и в конечном итоге — создание аналитического комплекса „микроанализатор—управляющая ЭВМ“.

Производители новейших микроанализаторов, разрабатываемых с середины 1990-х годов и запущенных в производство уже в этом веке, самое серьезное внимание уделили вопросам снижения инструментальной погрешности. В частности, использовано термостатирование отдельных узлов, в обязательном порядке рекомендовано поддержание постоянной температуры в рабочем помещении. Эти и другие меры способствуют стабильной работе прибора и, соответственно, обеспечивают надежный набор сигнала в течение длительного времени. Применительно к микроанализатору последнего поколения JEOL JXA-8100 (Япония), установленному в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск), это позволило нам разработать методики определения малых содержаний Ni в пиропсах и Zn в шпинелях для целей геотермометрии перидотитов [Лаврентьев и др., 2005, 2006]. Они созданы для расширения возможностей электронно-зондового микроанализа в ту область низких концентраций, которые определялись ранее исключительно с помощью уникального протонного микроанализатора (PIXE-метод). В настоящей работе мы обсудим вопросы точности определений в части корректирующих способностей фирменного программного обеспечения микроанализатора JXA-8100 и сравним их с методами исправления, зарекомендовавшими себя в практике

силикатного анализа породообразующих минералов. Источники аппаратурных погрешностей, заслуживающие отдельного серьезного анализа, в данной работе рассматриваться не будут.

## МЕТОДЫ КОРРЕКЦИИ

Современный электронно-зондовый микроанализатор комплектуется фирменным программным обеспечением, в состав которого входит корректирующая программа, учитывающая влияние матричного эффекта на результаты анализа. Метрологические характеристики используемых методов коррекции зависят от рабочих условий анализа и от особенностей исследуемого объекта.

Базовый программный пакет микроанализатора JXA-8100 для преобразования результатов измерения в результаты анализа использует классический метод ZAF и допускает работу в режиме либо „оксиды“, либо „металлы“. Метод ZAF, или метод трех поправок, был развит еще в 60-е годы двадцатого столетия и практически сразу же был применен к анализу породообразующих минералов [Sweatman, Long, 1969; Лаврентьев и др., 1974]. В рассматриваемой версии он предполагает: нахождение поправки на атомный номер согласно подходу Ж. Филибера и Р. Тиксье, расчет коррекции на поглощение по формуле Ж. Филибера с коэффициентом электронного поглощения по данным К. Гейнриха и вычисление поправки на характеристическую флуоресценцию по соотношению Р. Кастена и С. Рида. Детальное изложение метода можно найти в коллективной монографии [Малви и др., 1986], а также в инструкции к прибору. В вычислениях используются массовые коэффициенты поглощения, полученные К. Гейнрихом [Heinrich, 1966].

Как дополнение (optional) к базовому комплекту предлагается программный модуль PRZ, представляющий собой адаптированную к прибору программу CITZAF Д. Армстронга, в которой используются разработанные позднее методы коррекции. В режиме „оксиды“, в частности, определение поправки на атомный номер производится с помощью метода Лава—Кокса—Скотта [Love, Scott, 1978], а расчет поправки на поглощение — с помощью видоизмененного метода гауссиана, предложенного Р. Пэквудом и Д. Брауном [Packwood, Brown, 1981]. Подробности вычислений даны в инструкции к прибору.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытание коррекционных возможностей фирменного программного обеспечения было выполнено нами по апробированной схеме [Лаврентьев, Усова, 1996] с помощью стандартных образцов состава с однозначно интерпретируемым и отчетливо выраженным матричным эффектом. Использовали значения относительных интенсивностей ( $K$ -отношения) аналитических линий, полученные ранее в условиях, типичных для количественного анализа породообразующих минералов: ускоряющее напряжение 20 кВ, угол отбора излучения  $40^\circ$ . Образцами сравнения служили простые оксиды  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и  $NiO$ ; а для Na — альбит  $NaAlSi_3O_8$ . Воспроизводимость измерений характеризовалась относительным стандартным отклонением менее 1 %. За меру качества аналитического определения принято относительное отклонение рассчитанной концентрации  $C_{расч}$  от аттестованного значения  $C$ :  $\Delta = 100 \% \cdot (C_{расч} - C) / C$ . Результаты расчета по программам ZAF и PRZ приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения даны аналогичные результаты, полученные с помощью методов коррекции, признанных нами [Лаврентьев, Усова, 1996] лучшими для анализа породообразующих минералов — методов А.А. Панкратова (PAN) и Пушо и Пишуар (PAP) в сочетании с расчетом коэффициентов поглощения по видоизмененному способу О.С. Маренкова [Маренков, Сингариева, 1980].

Данные табл. 1 свидетельствуют, что методы ZAF и PRZ, входящие в программное обеспечение микроанализатора JXA-8100, обеспечивают хорошие результаты анализа, если в исследуемых образцах наблюдается матричный эффект, обусловленный преимущественно действием только одного физического фактора — атомного номера или поглощения. В таких условиях относительное отклонение не выходит за пределы 1.0—1.5 %, и рассматриваемые методы коррекции практически не уступают хорошо зарекомендовавшим себя методам PAN и PAP. Сделанный вывод, на первый взгляд, не отвечает заключению работы [Лаврентьев, Усова, 1996] о более низких характеристиках метода ZAF. Кажущееся расхождение обусловлено различием в расчете коэффициента электронного поглощения  $\sigma$  и в расчете массовых коэффициентов поглощения. Оказалось, что вычисление  $\sigma$  по формуле К. Гейнриха более удачно соответствует характеру рассматриваемых минералов, чем значения  $\sigma$ , оптимизированные [Бердичевский и др., 1976] по образцам главным образом металлических сплавов. Кроме того, в программном обеспечении JXA-8100 учтены рекомендации Г. Шпрингера и Б. Нолана [Springer, Nolan, 1976] по расчету коэффициента поглощения кислорода, что благоприятно сказывается на конечных результатах в основном за счет снижения расчетного фактора поглощения в относительно слабопоглощающих стандартных образцах.

Таблица 1. Относительная погрешность (в %) методов коррекции

| Аналитическая линия  | Образец  | C    | K    | Методы коррекции |      |      |      |
|--|--|------|------|------------------|------|------|------|
|  |  |      |      | ZAF              | PRZ  | PAP  | PAN  |
| <b>Преобладающий матричный эффект — атомный номер</b>                          |  |      |      |                  |      |      |      |
| NiK $\alpha$   | Синтетический Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                 | 71.3 | 68.3 | -1.3             | -1.1 | -0.1 | 0.3  |
| FeK $\alpha$   | Фаялит Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  | 70.5 | 68.8 | 1.0              | 1.4  | 0.2  | 0.7  |
|  | Эгирин NaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (90 % эгиринового компонента)        | 29.0 | 26.9 | -0.3             | -0.3 | 0.7  | 2.1  |
| <b>Преобладающий матричный эффект — поглощение</b>                             |  |      |      |                  |      |      |      |
| SiK $\alpha$   | Дистен Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>  | 37.3 | 24.9 | -0.3             | -1.3 | -0.2 | -0.5 |
|  | Стекло состава MgSiO <sub>3</sub>  | 59.8 | 48.0 | 1.5              | 0.5  | 1.2  | 1.3  |
|  | Стекло состава MgSiO <sub>3</sub> + 5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 56.8 | 44.0 | 0.4              | -1.1 | -0.1 | 0.2  |
|  | Стекло состава Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> | 44.7 | 31.5 | 0.4              | -0.8 | -1.2 | -1.2 |
| AlK $\alpha$   | Шпинель MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                       | 71.4 | 54.3 | -1.1             | -0.7 | -0.9 | -0.7 |
|  | Стекло состава Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> | 25.3 | 18.9 | 0.4              | -0.8 | 0.8  | 1.4  |
| <b>Преобладающий матричный эффект — сочетание поглощения и атомного номера</b> |  |      |      |                  |      |      |      |
| SiK $\alpha$   | Синтетический Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                 | 28.7 | 19.1 | 3.8              | 4.9  | -2.7 | -0.8 |
|  | Фаялит Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  | 29.5 | 22.2 | 4.1              | 6.1  | -1.6 | -0.8 |
| NaK $\alpha$   | Эгирин NaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (90 % эгиринового компонента)        | 12.0 | 8.53 | 10.8             | 14.2 | 0.9  | -1.2 |

Примечание. Величины K и C — первые приближения и концентрации соответствующих оксидов, %.

Таблица 2. Результаты микрозондового анализа гранатов, полученные с помощью различных методов коррекции по одним и тем же результатам измерения

| Оксид                          | Обр. 53 |        |       |       | Обр. 39 |        |       |       |
|--------------------------------|---------|--------|-------|-------|---------|--------|-------|-------|
|                                | ZAF     | PRZ    | PAN   | PAP   | ZAF     | PRZ    | PAN   | PAP   |
| SiO <sub>2</sub>               | 39.21   | 41.65  | 38.64 | 38.63 | 38.69   | 41.16  | 37.87 | 37.93 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21.14   | 21.23  | 20.72 | 20.86 | 21.69   | 21.82  | 21.06 | 21.15 |
| FeO                            | 23.48   | 23.54  | 23.18 | 23.32 | 30.93   | 31.04  | 30.41 | 30.71 |
| MnO                            | 1.01    | 1.07   | 1.02  | 1.01  | 0.53    | 0.56   | 0.53  | 0.53  |
| MgO                            | 3.90    | 3.99   | 3.78  | 3.81  | 7.74    | 7.94   | 7.42  | 7.49  |
| CaO                            | 12.16   | 12.17  | 11.88 | 12.0  | 0.88    | 0.88   | 0.86  | 0.87  |
| Сумма                          | 101.24  | 103.98 | 99.54 | 99.95 | 100.98  | 103.91 | 98.65 | 99.17 |

Примечание. Сумма концентраций дана с учетом небольших количеств TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O.

К сожалению, благоприятное положение нарушается, когда матричный эффект складывается как результат одновременного действия двух близких по величине факторов — поглощения и атомного номера. Будем называть такой матричный эффект бинарным. При микрозондовом анализе порообразующих минералов, в частности, бинарный матричный эффект возникает при определении содержания легких (Na—Si) элементов в присутствии значительных (порядка 20 % и более) количеств тяжелых и сильно поглощающих элементов (Cr—Ni). Как видно из табл. 1, наличие бинарного матричного эффекта ведет к заметному переисправлению результатов метода ZAF и, в особенности, метода PRZ. Табл. 2 иллюстрирует, как это переисправление проявляется в практической аналитической работе. В ней приведены результаты определения состава двух железистых гранатов (обр. 53, обр. 39) из кимберлитовых даек Канады, полученные с помощью метода ZAF; для сравнения даны составы, рассчитанные методами PAN и PAP по тем же экспериментальным данным. Стандартным образцом состава на MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeO служил относительно маложелезистый (FeO — 10.1 %) пироп O-145. Оценка качества выполненных анализов с помощью пересчета на кристаллохимическую формулу не позволила отдать предпочтение какому-либо из использованных методов коррекции. Однако сумма определенных концентраций однозначно свидетельствует, что результаты расчета по методу ZAF явно завышены и не отвечают общепринятым критериям. Метод PRZ ведет к еще большему завышению суммы концентраций.

## ВЫВОДЫ

Программное обеспечение микроанализатора JXA-8100 позволяет получить достаточно хорошую точность при определении состава порообразующих минералов, если матричный эффект в анализируемых образцах обусловлен преимущественно только одним физическим фактором — поглощением или атомным номером. Если же матричный эффект носит бинарный характер, т. е. определяется одновременным действием двух сопоставимых по величине факторов — поглощения в сочетании с атомным номером, то результат анализа может оказаться отягощенным довольно значительной погрешностью. Эту погрешность можно, в принципе, исключить или хотя бы уменьшить выбором подходящего стандартного образца, близкого по составу к исследуемому. Однако возможности эталонирования в микроанализе существенно ограничены жесткими требованиями к однородности используемого материала, из-за чего резко сужается круг потенциально приемлемых образцов сравнения.

Мы решили возникшую проблему путем разработки программы (названной нами TRANJAP), которая с привлечением электронных таблиц Excel преобразует приборный файл с результатами измерений первых приближений ( $K$ -ratio) в файл Ratiog, являющийся исходным для программы KAPAT [Лаврентьев, Усова, 1994]. Программа KAPAT в своей последней версии включает в себя девять методов коррекции и четыре способа расчета коэффициентов поглощения, поэтому пользователь имеет возможность выбрать такой путь дальнейшей обработки результатов измерения, который наиболее адекватен анализируемым объектам, в том числе и порообразующим минералам.

## ЛИТЕРАТУРА

**Бердичевский Г.В., Лаврентьев Ю.Г., Чернявский Л.И., Вадаш П.И.** Нахождение функции поглощения в рентгеновском микроанализе с помощью экспериментальных данных // Заводская лаборатория, 1976, т. 42, № 6, с. 664—670.

**Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.** Новая версия программы KAPAT для количественного рентгеноспектрального микроанализа // Журнал аналит. химии, 1994, т. 49, № 5, с. 462—468.

**Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.** Выбор оптимального метода расчета поправочных факторов при рентгеноспектральном микроанализе порообразующих минералов // Журнал аналит. химии, 1996, т. 51, № 3, с. 323—331.

**Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Н.В., Маликов Ю.И.** Определение состава порообразующих минералов методом рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом // Заводская лаборатория, 1974, т. 40, № 6, с. 657—661.

**Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Королюк В.Н., Логвинова А.М.** Электронно-зондовое определение примесей цинка и никеля в хромшпинелидах для целей геотермометрии перидотитов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (7), с. 741—745.

**Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В., Логвинова А.М.** Электронно-зондовое определение примеси никеля в пиропсах для целей геотермометрии перидотитов // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (10), с. 1090—1093.

**Малви Т., Скотт В.Д., Рид С., Кокс М.Дж.К., Лав Г.** Количественный электронно-зондовый микроанализ. М., Мир, 1986, 352 с.

**Маренков О.С., Сингариева Т.В.** К расчету фотоэлектрических коэффициентов ослабления рентгеновского и гамма-излучения при статистическом моделировании процессов переноса. Область энергии  $1 \leq E \leq 150$  кэВ // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение, 1980, вып. 23, с. 143—144.

**Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В.** Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 1, с. 162—165.

**Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.** Особенности состава хромшпинелидов из алмазов и кимберлитов Якутии // Геология и геофизика, 1975 (11), с. 7—24.

**Heinrich K.F.J.** X-ray absorption uncertainty // The electron microprobe / Eds. T.D. McKinley, K.F.J. Heinrich, D.B. Wittry. New York, Wiley, 1966, p. 296—377.

**Love G., Scott V.D.** A versatile atomic number correction for electron-probe microanalysis // J. Phys. D: Appl. Phys., 1978, v. 11, p. 7—21.

**Packwood R.H., Brown J.D.** Gaussian expression to describe  $\phi(\rho z)$  curves for quantitative electron-probe microanalysis // X-Ray Spectrometry, 1981, v. 10, № 3, p. 138—146.

**Springer G., Nolan B.** Mathematical expression for the evaluation of X-ray emission and critical absorption energies and of mass absorption coefficients // Canad. J. Spectrosc., 1976, v. 21, № 5, p. 134—138.

**Sweatman T.R., Long J.V.P.** Quantitative electron-probe microanalysis of rock-forming minerals // J. Petrol., 1969, v. 10, № 2, p. 332—379.

*Рекомендована к печати 18 июля 2007 г.  
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию 29 января 2007 г.,  
после доработки — 9 июля 2007 г.*