

**ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ:
МИКРОАНАЛИЗАТОР ИЛИ СКАНИРУЮЩИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП?****Ю.Г. Лаврентьев, Н.С. Карманов, Л.В. Усова***Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Изучены метрологические характеристики и сопоставлены результаты электронно-зондового определения состава ряда породообразующих минералов при регистрации рентгеновского излучения методами спектрометрии с волновой (ВДС) и энергетической (ЭДС) дисперсией. Измерения выполнены на микроанализаторе JXA-8100 (Jeol) с пятью волновыми спектрометрами и на сканирующем микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan) с системой микроанализа Inca Energy 450 XMax 80 (Oxford Instruments). Объектами исследования служили препараты с зёрнами оливинов, гранатов, пироксенов, ильменитов и хромшпинелидов.

Установлено, что в области содержания основных компонентов минералов ($C > 10\%$) коэффициент вариации, характеризующий сходимость единичного определения, составляет около 0.5 % при регистрации излучения методом ВДС и около 0.9 % для метода ЭДС. Соответственно в области содержания второстепенных компонентов ($1 < C < 10\%$) коэффициент вариации равен 1.4 и 3.0 %, а в области компонентов-примесей ($0.3 < C < 1\%$) — 2.7 и 13 %. При еще более низком содержании анализ методом ЭДС практически невозможен. С высокой точностью воспроизводится отношение результатов сравнимых методов: при определении главных компонентов минералов коэффициент вариации составляет 0.56 %, при определении второстепенных компонентов — 1.7 % и даже в области компонентов-примесей — около 8 %. Систематическое расхождение колеблется в пределах от 0.2 до 3.2 отн. % и близко к приемлемой величине.

Выполненное исследование свидетельствует, что при определении основных и второстепенных компонентов породообразующих минералов методы регистрации с помощью ЭДС и ВДС сопоставимы по точности. При определении компонентов-примесей метод ЭДС заметно уступает методу ВДС, а при еще более низких концентрациях вообще неприменим. Метод ЭДС проще в реализации и способен выдавать результаты через короткое время после включения прибора. Метод ВДС требует существенных затрат времени на подготовку, но способен с высокой производительностью и точностью вести массовый анализ проб однотипного состава, в том числе и при содержании определяемого элемента ниже 1 %.

Электронно-зондовый микроанализ, спектрометрия с волновой дисперсией, спектрометрия с энергетической дисперсией, метрологические характеристики, породообразующие минералы.

**ELECTRON PROBE MICROANALYSIS OF MINERALS:
MICROANALYZER OR SCANNING ELECTRON MICROSCOPE?****Yu.G. Lavrent'ev, N.S. Karmanov, and L.V. Usova**

The results of electron probe microanalysis of several rock-forming minerals by wavelength-dispersive spectrometry (WDS) and energy-dispersive spectrometry (EDS) are compared, and the metrological characteristics of both methods are studied. The measurements were made with the use of a JXA-8100 (JEOL) microanalyzer with five wavelength-dispersive spectrometers and a MIRA 3 LMU (Tescan) scanning electron microscope equipped with an INCA Energy 450 Xmax 80 (Oxford Instruments) microanalysis system. Specimens with olivine, garnet, pyroxene, ilmenite, and Cr-spinel grains were analyzed.

The variation coefficients that characterize the repeatability of a single determination are found to be ~0.5% for WDS and ~0.9% for EDS in the compositional range of the main components ($C > 10\%$). For minor components ($1\% < C < 10\%$), the variation coefficients are 1.4% and 3.0%, respectively, and for impurities ($0.3\% < C < 1\%$), 2.7% and 13%, respectively. For lower contents EDS is almost inapplicable. The ratio of the results obtained by the two methods is reproduced with high precision: For major components, the variation coefficient is 0.56%; for minor components, 1.7%; and even for impurities, it is ~8%. The magnitude of the bias is between 0.2 and 3.2 rel.%, which is acceptable.

The results show that the accuracies of WDS and EDS are similar for measuring major and minor components of rock-forming minerals. Energy-dispersive spectrometry is inferior to wavelength-dispersive spectrometry for impurities and is completely inapplicable for still lower contents. This method is easier to implement, and the results are available soon after switching on the instrument. Wavelength-dispersive spectrometry needs more time for preparation, but it ensures a precise high-efficiency large-scale analysis of samples of similar compositions, even when the element contents are lower than 1%.

Electron probe microanalysis, wavelength-dispersive spectrometry, energy-dispersive spectrometry, metrological characteristics, rock-forming minerals

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ) наиболее распространенные аналитические методы электронно-зондового исследования минералов. РСМА предназначен в первую очередь для определения химического состава, СЭМ — для получения изображений поверхности либо с фазовым, либо с топографическим контрастом. Конструктивно современные электронно-зондовые приборы — микроанализатор (микрозонд) в РСМА и сканирующий электронный микроскоп в СЭМ — не имеют принципиальных различий, но они различаются по своему назначению и, соответственно, по техническому оснащению.

Наиболее показательно различие в оснащении приборов средствами регистрации рентгеновского излучения. Для регистрации используют рентгеновские спектрометры двух типов. В спектрометрах с волновой дисперсией (ВД) разложение излучения в спектр происходит вследствие дифракции на решетке кристалла-анализатора, а регистрация осуществляется с помощью газовых пропорциональных счетчиков. Фактически ВД-спектрометр является монохроматором, выделяющим в данный момент из спектра только одну длину волны, так что для регистрации спектра в определенном интервале требуется последовательно изменять угол падения излучения на кристалл. Для перекрытия достаточно широкого интервала длин волн необходимо использовать набор кристаллов с различными межплоскостными расстояниями. Спектрометр с энергетической дисперсией (ЭД) представляет собой твердотельный полупроводниковый детектор, который одновременно и с высокой эффективностью регистрирует рентгеновское излучение во всем энергетическом диапазоне. Его светосила на порядок выше, что позволяет вести анализ при сравнительно низкой силе тока и облегчает исследование минералов, неустойчивых при электронной бомбардировке. Однако по разрешающей способности и по отношению аналитического сигнала к фоновому ВД-спектрометры имеют несомненное преимущество. Хронологически ВД-спектрометры появились значительно раньше, еще в начале XX в., и методы измерения с их помощью более отработаны. ЭД-спектрометры — продукт второй половины XX в. Они находятся в процессе непрерывного совершенствования, а их возможности еще далеко не раскрыты [Friel, Mott, 1998].

В настоящее время электронно-зондовые микроанализаторы в обязательном порядке комплектуются несколькими (до пяти) ВД-спектрометрами, а ЭД-спектрометр устанавливают как вспомогательный. Сканирующий электронный микроскоп, напротив, обычно оснащается спектрометром ЭД-типа, а в качестве дополнения иногда устанавливают один ВД-спектрометр со сменными кристаллами-анализаторами. Следует иметь в виду, что установка ВД-спектрометров существенно удорожает прибор. Так, стоимость микрозонда, укомплектованного максимально возможным числом ВД-спектрометров, более чем в два раза превышает стоимость сканирующего микроскопа, оснащенного ЭД-спектрометром. Тем не менее при количественном РСМА минералов, являющихся почти исключительно многокомпонентными соединениями, традиционно стремятся использовать многоканальные приборы с волновыми спектрометрами.

Первые работы по применению ЭД-спектрометров для количественного определения состава породообразующих минералов появились еще в 70-х годах прошлого столетия [Reed, Ware, 1973; Dunham, Wilkinson, 1978]. Однако долгое время исследования в этом направлении носили эпизодический характер. Все же в последние годы объем количественных определений, выполненных на сканирующих микроскопах, заметно увеличился, а сам метод регистрации излучения получил название «спектрометрии с энергетической дисперсией», или «метод ЭДС». Рост обусловлен широкой распространенностью микроскопов, появлением нового поколения полупроводниковых детекторов с термоэлектрическим охлаждением, допускающих высокие скорости счета, и прогрессом в разработке соответствующего программного обеспечения. В этих условиях приобретают актуальность работы по сопоставлению метрологических характеристик количественных определений, выполненных методом ЭДС, и классического РСМА с помощью волновой спектрометрии, или метода ВДС [Екимова, Карабцов, 2008; Çubukçu et al., 2008]. Цель данной работы состоит в том, чтобы провести такое сопоставление на примере анализа породообразующих минералов — наиболее распространенного вида аналитических определений в области наук о Земле.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Измерения выполняли на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100 (Jeol Ltd) и на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Ltd). Ускоряющее напряжение в обоих случаях составляло 20 кВ. Препараты для анализа изготавливали по общепринятой методике в виде блоков из эпоксидной смолы с вмонтированными минеральными зёрнами. Полированная поверхность препарата покрывалась проводящим углеродным покрытием толщиной около 25 нм.

Микроанализатор JXA-8100 оснащен пятью ВД-спектрометрами, один из которых является светосильным. Излучение регистрируется отпаянными ксеноновыми или проточными аргон-метановыми

пропорциональными счетчиками. Угол отбора излучения равен 40° . Измерения выполняли по методике, практически совпадающей с рутинной методикой РСМА с ВДС. Аналитическими служили $K\alpha$ -линии определяемых элементов, фон измеряли с обеих сторон от пика, обычно на расстоянии ± 2 мм. Время набора сигнала на пике и фоне по 10 с. Регистрацию излучения вели при широком окне амплитудного анализатора (от 0.7 до 9.3 В), т.е. фактически в интегральном режиме. Измеренные интенсивности корректировались на мертвое время счетно-регистрирующих каналов и нормировались на ток зонда, текущее значение которого определялось с помощью цилиндра Фарадея перед измерением в каждой «точке». Номинальное значение тока составляло 100 нА. В качестве образцов сравнения использовали природные минералы и синтетические стекла, набор образцов сравнения варьировали в зависимости от объекта анализа. Поправки на матричный эффект рассчитывались методом ZAF из фирменного программного обеспечения прибора. В случае бинарного матричного эффекта (сильное поглощение в сочетании с эффектом атомного номера), возникающего обычно при наличии в образце повышенного содержания FeO, метод ZAF не вполне адекватен [Королюк и др., 2008, 2010], так что приходилось выполнять повторный расчет концентраций по программе КАРАТ [Лаврентьев, Усова, 1994] в соответствии с рекомендациями [Лаврентьев, Усова, 1996]. Предел обнаружения компонентов составил 0.01—0.02 % (3 σ критерий).

Сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 LMU оснащен системой микроанализа INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd.). Ширина $MnK\alpha$ -линии при максимальном разрешении детектора составляет 125 эВ, ширина этой же линии при рутинном анализе — 127 эВ. Угол отбора излучения равен 35° . Ток пучка электронов был выбран равным 1.5 нА, «живое» время набора спектра — 20 с, время обработки импульсов аналого-цифровым преобразователем — 20 мкс (Process Time 4). Для контроля тока зонда и энергетического смещения регистрируемого спектра использовали металлический кобальт. На практике дрейф тока не превышал 1 % за 4—6 час работы, поэтому интенсивность CoK -излучения измеряли не чаще одного раза на протяжении 3—4 час. Аналитическим сигналом служила интегральная интенсивность линий K -серии определяемого элемента. Процедура формирования аналитического сигнала является ноу-хау фирмы-производителя и в деталях аналитику неизвестна. Использовали единый комплект образцов сравнения из простейших соединений и чистых металлов: кварц SiO_2 (на Si и O), корунд Al_2O_3 (на Al), Cr_2O_3 (на Cr), голубой диопсид $MgCaSi_2O_6$ (на Mg и Ca), альбит $NaAlSi_3O_8$ (на Na), ортоклаз $KAlSi_3O_8$ (на K), металлы (на Ti, Mn, Fe, Ni). Поправки на матричный эффект рассчитывались методом ХРР из фирменного программного обеспечения в режиме «все элементы анализируемые». Результат анализа представлен в виде содержания компонентов, причем концентрация кислорода вычислена по стехиометрии. Окончательный отчет получали в виде файлов электронной таблицы Excel с помощью программы, разработанной С.В. Канакиным [Канакин, 2011]. Следует отметить, что высокая стабильность характеристик ЭД-спектрометра позволила воспользоваться градуировочными данными, полученными для всех определяемых элементов за два года до проведения измерений, описываемых в настоящей статье.

Объектами исследования служили препараты с минеральными зёрнами, отобранными в ходе выполнения программы минералогического районирования якутской алмазоносной провинции. Каждый препарат содержал несколько сотен зёрен, все они были проанализированы ранее в рамках текущей аналитической работы. Результаты этих анализов позволили нам выделить по полтора—два десятка образцов различных минеральных разновидностей близкого состава для дальнейшего исследования. Сведения об исследованных образцах и об использованных при РСМА с помощью ВДС образцах сравнения приведены в табл. 1.

Электронно-зондовое исследование отобранных минеральных зёрен начиналось на сканирующем микроскопе. По изображению в обратнорассеянных электронах оценивали однородность объектов, неоднородные зёрна исключали из дальнейшего рассмотрения. В режиме спектрометра «Point & ID» «захватывали» изображение размером примерно 500×500 мкм². На захваченном изображении выбирали для анализа пять участков (10×10 мкм²), отстоящих от центра изображения на расстоянии не превышающем 150 мкм, чтобы исключить роль геометрического фактора (изменение телесного угла и угла отбора излучения). Полученное изображение с отмеченными участками служило ориентиром при выполнении аналогичного ВДС анализа на микроанализаторе. Регистрацию в этом случае вели при сфокусированном зонде, так что реальный размер области, от которой отбиралось излучение, составлял 2—3 мкм. Результаты измерений по зёрну в том и другом случае усредняли и проводили оценку сходимости измерений, точнее внутризеренной сходимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Статистическую обработку результатов измерений выполняли в два этапа. На первом оценивали сходимость каждого из сравниваемых методов измерений — ВДС и ЭДС. На втором сопоставляли ко-

Таблица 1.

Анализируемые минералы и образцы сравнения для РСМА

Минералы и их разновидности	Происхождение	Число образцов	Образцы сравнения при РСМА с помощью ВДС
Оливины	Трубка Малокуонапская Курунахского кимберлитового поля	20	Оливин (для Si, Mg, Fe, Ni), хромпироп (для Cr), Mn-гранат (для Mn)
Гранаты: пиропы хромпиропы альмандины	Отложения рек Дюлуспар и Даныра	12 13 16	Пироп (для Si, Al, Fe, Mg), хромпироп (для Cr), Mn-гранат (для Mn), диопсид (для Ca), стекло с 2 % TiO ₂ (для Ti)
Пироксены: диопсиды Na-диопсиды	Трубка Горная Чомполинского кимберлитового поля	25 14	Диопсид (для Mg, Si, Ca), пироп (для Al, Fe), хромпироп (для Cr), альбит (для Na), Mn-гранат (для Mn)
Ильмениты	Отложения р. Муна	23	Ильменит (для Ti), хромшпинелид (для Cr, Al, Mg, Fe), Mn-гранат (для Mn)
Шпинелиды Хромшпинелиды	Трубка Перевальная Чомполинского кимберлитового поля; отложения р. Хатырык	10 16	Ильменит (для Ti), хромшпинелид (для Cr, Al, Mg, Fe), Mn-гранат (для Mn)

нечные результаты анализа. Определенные проблемы возникли при устранении или хотя бы ослаблении такого искажающего фактора, как неоднородность анализируемого материала. В начальной стадии, как указывалось, применяли визуальную отбраковку по электронному изображению. В дальнейшем исключали результаты по зернам, для которых серия из пяти измерений сопровождалась резко выделяющимися отсчетами (в соответствии с *r*-критерием [Смагунова, Карпукова, 2008, с. 50]). И, наконец, при усреднении по зернам данной минеральной разновидности оценивали однородность дисперсий, характеризующих сходимость в пределах отдельных зерен. Две последние процедуры применяли, используя главным образом данные метода ВДС, поскольку они были получены в условиях с лучшей локальностью и, следовательно, сильнее реагировали на гетерогенность состава. Заключительную оценку метрологических характеристик обоих методов регистрации — ВДС и ЭДС — выполняли по единому комплекту данных, прошедшему все стадии отбраковки.

Оценка сходимости. В табл. 2 собраны экспериментально полученные значения коэффициента вариации $V_{\text{эксп}}$, характеризующего сходимость единичного определения содержания основных компонентов ($C > 10\%$) в различных пороодообразующих минералах. Приведены также соответствующие значения коэффициента вариации $V_{\text{ст}}$, отвечающего статистике Пуассона при счете дискретных величин и рассчитанного управляющими программами испытываемых приборов. Для облегчения восприятия полученных результатов рассчитаны средние значения коэффициентов вариации, хотя дисперсии в выборках не вполне однородны. Видно, что в среднем коэффициент вариации составляет для ВДС около 0.5 %, а для ЭДС он, примерно, вдвое выше, но не выходит за пределы 1 %. Таким образом, сходимость обоих методов удовлетворяет требованиям, предъявляемым к количественным определениям состава пороодообразующих минералов.

Остановимся на некоторых особенностях полученных результатов и прежде всего на соотношении между статистической и экспериментальной погрешностями счета импульсов. Как известно, представление погрешности измерения числа рентгеновских фотонов в соответствии со статистикой Пуассона является идеализированным и предполагает отсутствие других источников погрешности. Фактически должно соблюдаться неравенство $V_{\text{эксп}} > V_{\text{ст}}$, и такое соотношение действительно выполняется при измерениях по методу ВДС. Однако для метода ЭДС устойчиво наблюдается обратное неравенство $V_{\text{эксп}} < V_{\text{ст}}$, т.е. расчет по внутренней программе прибора дает более высокое значение погрешности, чем наблюдаемое на практике. Причины такого положения нам неясны, поскольку алгоритм формирования аналитического сигнала, как уже указывалось, неизвестен. Все же, материалы табл. 2 дают основания считать результаты расчета по приборной программе вполне подходящей оценкой сверху реальной сходимости измерений.

В методе ВДС общую погрешность сходимости удобно представить как суммарный результат статистической погрешности и погрешности, которую принято называть инструментальной: $V_{\text{эксп}}^2 = V_{\text{ст}}^2 + V_{\text{и}}^2$. Рассчитанные значения $V_{\text{и}}$ приведены в табл. 2. Видно, что инструментальная погрешность* различается в зависимости от аналитической линии и исследуемого минерала, и различие может быть доволь-

* Термин «инструментальная погрешность» был предложен в 1965 г. [Лаврентьев, Вайнштейн, 1965]. Под ним понимается совокупность погрешностей различного рода кроме статистической погрешности, в том числе аппаратурная погрешность и погрешность, обусловленная неоднородностью излучателя. Атрибут «инструментальная» показывает, что погрешность характеризует инструментальный метод анализа.

Таблица 2. Сходимость (коэффициент вариации V , %) измерений. Основные компоненты ($C > 10$ %)

Минеральная разновидность	Компонент	Диапазон концентраций, %	Число анализов	ВДС			ЭДС	
				$V_{\text{ст}}$	$V_{\text{эксп}}$	$V_{\text{и}}$	$V_{\text{ст}}$	$V_{\text{эксп}}$
Оливины	SiO ₂	40—41	18	0.17	0.48	0.45	0.55	0.55
	MgO	45—51	20	0.17	0.39	0.35	0.72	0.53
Пиропы	SiO ₂	41—42	12	0.16	0.20	0.12	0.83	0.59
	Al ₂ O ₃	21—22	12	0.24	0.32	0.21	1.18	1.00
	MgO	19—21	12	0.32	0.46	0.33	1.06	0.53
	FeO	9—12	12	0.30	0.37	0.22	2.04	1.71
Хромпиропы	SiO ₂	41—42	13	0.16	0.23	0.16	0.82	0.51
	Al ₂ O ₃	16—20	13	0.26	0.36	0.25	1.25	0.93
	MgO	19—24	13	0.31	0.39	0.24	0.96	0.81
Альмандины	SiO ₂	36—38	16	0.17	0.30	0.25	0.85	0.65
	Al ₂ O ₃	20—22	15	0.24	0.33	0.23	1.14	1.06
	FeO	31—39	16	0.16	0.28	0.23	1.02	0.88
Диопсиды	SiO ₂	54—55	18	0.13	0.21	0.16	0.6	0.50
	MgO	17—19	18	0.34	0.44	0.28	1.05	1.07
	CaO	19—21	18	0.21	0.26	0.15	0.83	0.81
Na-диопсиды	SiO ₂	55—56	13	0.13	0.21	0.16	0.58	0.5
	MgO	13—15	13	0.38	0.53	0.37	1.13	1.08
	CaO	18—19	13	0.21	0.35	0.28	0.86	0.67
Ильмениты	TiO ₂	44—54	14	0.41	0.50	0.29	0.67	0.55
	FeO	30—51	15	0.16	0.65	0.63	0.86	0.85
Хромшпинелиды	Cr ₂ O ₃	56—65	15	0.29	0.37	0.23	0.59	0.55
	FeO	16—27	15	0.23	1.24	1.22	1.33	1.33
Шпинелиды	Al ₂ O ₃	27—51	9	0.19	0.57	0.54	0.59	0.64
	Cr ₂ O ₃	18—44	9	0.39	0.48	0.28	0.59	0.84
	FeO	11—17	9	0.28	0.39	0.27	1.23	1.32
	MgO	14—19	9	0.38	0.87	0.78	0.92	0.98
Среднее значение	—	—	—	0.26	0.48	0.41	0.98	0.88

Примечание. Коэффициенты вариации: $V_{\text{ст}}$ — погрешность, обусловленная статистикой Пуассона; $V_{\text{эксп}}$ — коэффициент вариации, характеризующий разброс единичных измерений относительно среднего по зерну; $V_{\text{и}}$ — инструментальная погрешность.

но значительным. Основными факторами, определяющими величину инструментальной погрешности, являются нестабильность прибора и неоднородность образца. Ясно, что неоднородность во многом определяется наличием и степенью проявления возможных изоморфных замещений в данном минерале. Можно ожидать, например, что наименьшее значение $V_{\text{и}}$ принимает при определении SiO₂ в силикатах, где подобные замещения практически отсутствуют, и это значение может служить показателем нестабильности прибора. Действительно, средняя величина инструментальной погрешности при измерении SiO₂ в гранатах и пироксенах составила 0.18 %**. Близки к указанной величине значения $V_{\text{и}}$ при определении Al₂O₃ в гранатах ($V_{\text{и}} = 0.23$ %), CaO в пироксенах ($V_{\text{и}} = 0.22$ %), Cr₂O₃ в хромшпинелидах ($V_{\text{и}} = 0.23$ %), FeO в гранатах и шпинелидах ($V_{\text{и}} = 0.24$ %). Примыкает к этим данным значение $V_{\text{и}}$ при определении MgO в силикатах ($V_{\text{и}} = 0.32$ %), хотя здесь сказывается длинноволновый характер MgK α -линии. Можно считать, что коэффициент вариации, отвечающий за нестабильность работы прибора, приблизительно равен 0.2 %. Эта величина близка к ранее выполненной [Лаврентьев и др., 2006] оценке инструментальной погрешности измерения фона при определении примеси никеля в пиропсах. Более высокое значение $V_{\text{и}}$ указывает на неоднородность минерала. Из данных табл. 2 следует, что, несмотря на трехступенчатый отбор, неоднородность полностью не устранена и может иногда превышать все

** Исключением явилось определение SiO₂ в оливинах, где измерение SiO₂ и MgO выполнялось на одном спектрометре, и длина пробега между аналитическими линиями оказалась слишком велика, что повлияло на стабильность установки на SiK α -линию.

Таблица 3.

**Сходимость (коэффициент вариации V , %) измерений.
Второстепенные компоненты и компоненты-примеси**

Минеральная разновидность	Компонент	Среднее содержание, %	Число анализов	ВДС		ЭДС	
				$V_{\text{ст}}$	$V_{\text{эксп}}$	$V_{\text{ст}}$	$V_{\text{эксп}}$
Второстепенные компоненты (1 < C < 10 %)							
Оливины	FeO	9.2	20	0.32	0.43	2.0	1.6
Пиропы	CaO	4.2	11	0.47	0.52	2.2	2.5
Хромпиропы	FeO	7.0	13	0.38	0.48	2.4	2.4
	CaO	4.9	12	0.41	0.56	2.6	1.9
	Cr ₂ O ₃	6.3	13	0.40	0.76	2.7	1.9
Альмандины	MgO	4.7	15	0.73	1.1	2.8	4.4
	CaO	2.4	15	0.60	1.7	2.6	4.8
Диопсиды	FeO	4.0	18	0.50	1.1	2.8	3.4
Na-диопсиды	Na ₂ O	3.3	13	1.2	1.7	3.8	2.6
	Al ₂ O ₃	3.5	13	0.60	1.4	3.5	2.4
	Cr ₂ O ₃	2.2	12	0.78	2.3	4.5	4.2
	FeO	2.0	12	0.75	2.0	6.0	4.0
Ильмениты	MgO	9	14	0.51	1.4	1.7	1.9
Хрошпинелиды	MgO	9.3	15	0.56	2.5	2.5	1.6
	Al ₂ O ₃	8.2	15	0.42	1.3	1.8	2.0
Среднее значение	—	—	—	0.61	1.4	3.1	3.0
Компоненты-примеси (0.3 < C < 1 %)							
Оливины	NiO	0.34	20	2.8	3.3	21	19
Пиропы	TiO ₂	0.83	11	1.6	1.7	11	9.2
	Cr ₂ O ₃	0.7	11	1.4	1.8	11	11
	MnO	0.33	12	2.4	2.7	23	18
Хромпиропы	MnO	0.36	13	2.4	2.2	35*	36*
Диопсиды	Na ₂ O	0.65	18	2.9	4.0	16	10
	Al ₂ O ₃	0.66	17	1.6	2.2	14	8.1
	Cr ₂ O ₃	0.55	16	2.0	2.8	24	10
Среднее значение	—	—	—	2.2	2.7	18	13

* Значения не учитывались при расчете среднего коэффициента вариации.

остальные источники погрешности. Наиболее ярким примером может служить определение содержания FeO в хрошпинелидах.

В табл. 3 приведены данные по сходимости при определении компонентов с более низким содержанием. По мере уменьшения концентрации погрешность измерений возрастает, но остается вполне приемлемой для практических целей вплоть до концентрации около 1 %. Соотношение между величинами $V_{эсп}$ для ВДС и ЭДС в среднем постоянно и близко к 1:2. Отчасти оно обусловлено усиливающимся в области второстепенных компонентов влиянием неоднородности. При переходе в область компонентов-примесей ($0.3 < C < 1$ %) погрешность метода ЭДС резко увеличивается, так что содержание 0.3 % можно считать для него нижней границей области количественных определений. Кроме того, на сходимость метода ЭДС оказывает большое влияние наложение линий, в чем нетрудно убедиться, сравнивая $V_{эсп}$ при определении содержания MnO в пиропе и в Cr-пиропе, где на аналитическую MnK α -линию накладывается CrK β -линия.

Сравнение результатов анализа. Результаты РСМА исследованных образцов при регистрации методами ЭДС и ВДС сопоставлены в табл. 4 и 5. По структуре они сходны с рассмотренными выше табл. 2 и 3. Приведены средние результаты анализа минеральных разновидностей, среднее относительное расхождение методов по каждой разновидности и коэффициент вариации, характеризующий разброс относительно среднего расхождения. Жирным шрифтом выделены значимые (с вероятностью 95 %) величины систематических расхождений.

Таблица 4. Сравнение результатов РСМА при регистрации излучения методами ЭДС и ВДС.
Основные компоненты ($C > 10\%$)

Минеральная разновидность	Компонент	n	Средний результат ($C, \%$)		$\Delta C/C, \%$	$V, \%$
			ЭДС	ВДС		
Оливины	SiO ₂	20	41.00	40.83	0.4	0.53
	MgO		49.70	49.80	-0.2	0.58
Пиропы	SiO ₂	12	41.60	42.01	-1.0	0.31
	Al ₂ O ₃		21.47	21.49	-0.1	0.4
	MgO		19.98	19.88	0.5	0.44
	FeO		10.44	10.21	2.2	0.43
Хромпиропы	SiO ₂	13	41.45	41.79	-0.7	0.33
	Al ₂ O ₃		18.34	18.37	-0.2	0.64
	MgO		20.50	20.50	0.70	0.57
Альмандины*	SiO ₂	16	37.46	37.77	-0.8	0.46
	Al ₂ O ₃		21.02	20.91	0.5	0.44
	FeO		33.04	32.02	3.2	0.37
Диопсиды	SiO ₂	19	54.60	54.79	-0.4	0.45
	MgO		17.66	17.96	-1.7	0.48
	CaO		20.83	20.94	-0.5	0.54
Na-диопсиды	SiO ₂	12	55.02	55.12	-0.2	0.46
	MgO		14.17	14.30	-0.9	0.79
	CaO		18.89	18.93	-0.2	0.36
Ильмениты	TiO ₂	15	50.34	49.44	1.8	0.68
	FeO		38.51	39.66	-2.9	0.36
Хромшпинелиды	Cr ₂ O ₃	16	62.04	61.62	0.7	0.63
	FeO		19.39	19.79	-2.0	0.81
Шпинелиды	Al ₂ O ₃	10	35.62	35.96	-1.0	0.61
	Cr ₂ O ₃		33.56	33.03	1.7	0.47
	FeO		13.16	13.45	-2.1	0.92
	MgO		15.79	15.82	-0.2	0.97
Среднее	—	—	—	—	—	0.56

* Результаты ВДС рассчитаны по программе КАРАТ, метод коррекции — ХРР.

Представленные в табл. 4 и 5 данные свидетельствуют, что соотношение результатов при регистрации методами ЭДС и ВДС воспроизводится с исключительно высокой точностью. Так, при определении основных компонентов минералов коэффициент вариации составляет 0.56 %, при определении второстепенных компонентов — 1.7 % и даже в области компонентов-примесей — около 8 %. Учтем, что результаты РСМА получены на разных приборах, различными методами регистрации, с различающимися образцами сравнения и при обработке результатов измерения с помощью различного программного обеспечения. Высокая воспроизводимость приводит к тому, что большинство расхождений между результатами интерпретируется (в соответствии с t -критерием [Смагунова, Карпукова, 2008, с. 244]) как значимое систематическое расхождение. Величина систематического расхождения (по абсолютному значению) для главных компонентов заключена в пределах от 0.2 % (определение CaO в Na-диопсидах) до 3.2 % (определение FeO в альмандинах). Причины расхождений определяются, очевидно, особенностями применявшихся методик, такими как способы формирования аналитического сигнала, используемые образцы сравнения, методы коррекции, источники физических констант. В целом подобная точность близка к практически приемлемой. Пути ее улучшения следует искать в первую очередь в методических разработках, направленных на повышение правильности РСМА.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты выполненного исследования свидетельствуют, что при определении основных и второстепенных компонентов породообразующих минералов методы ЭДС и ВДС сопоставимы по точности. При определении компонентов-примесей метод ЭДС заметно уступает методу ВДС, а при еще более низких концентрациях становится вообще неприменимым. Учитывая особенности методов регистра-

Таблица 5. Сравнение результатов РСМА при регистрации излучения методами ЭДС и ВДС.
Второстепенные компоненты и компоненты-примеси

Минеральная разновидность	Компонент	<i>n</i>	Средний результат (С, %)		ΔC/C, %	<i>V</i> , %
			ЭДС	ВДС		
Второстепенные компоненты (1 < C < 10 %)						
Оливины	FeO	20	9.20	9.23	−0.3	0.8
Пиропы	CaO	12	4.17	4.23	−1.4	1.2
Хромпиропы	FeO	13	7.09	6.96	1.9	0.8
	CaO		4.84	4.89	−1.0	1.0
	Cr ₂ O ₃		6.51	6.27	3.8	1.6
Альмандины	MgO	16	4.64	4.67	−0.6	1.8
	CaO		2.40	2.44	−1.6	1.9
Диопсиды	FeO	19	4.06	3.99	1.8	1.9
Na-диопсиды	Na ₂ O	12	3.17	3.37	−5.9	3.7
	Al ₂ O ₃		3.65	3.61	1.1	1.7
	Cr ₂ O ₃		2.47	2.39	3.3	2.0
	FeO		2.05	2.02	1.5	1.6
Ильмениты	MgO	15	8.86	8.97	−1.2	1.4
Хромшпинелиды	MgO	16	9.18	9.31	−1.4	1.3
	Al ₂ O ₃		8.19	8.20	−0.1	1.4
Среднее	—	—	—	—	—	1.7
Компоненты-примеси (0.3 < C < 1 %)						
Оливины	NiO	18	0.38	0.36	5.6	10.3
Пиропы	TiO ₂	12	0.81	0.82	−1.2	3.5
	Cr ₂ O ₃		0.78	0.76	2.6	5.9
	MnO		0.34	0.33	3.0	7.2
Хромпиропы	MnO	13	0.37	0.36	2.8	12.3
Диопсиды	Na ₂ O	19	0.59	0.65	−9.2	4.6
	Al ₂ O ₃		0.69	0.66	4.5	7.5
	Cr ₂ O ₃		0.59	0.58	1.7	6.8
Среднее	—	—	—	—	—	7.7

ции, целесообразно, хотя бы в общих чертах, разграничить сферы применения методов ЭДС и ВДС в количественном РСМА.

Поскольку речь идет преимущественно о количественных определениях, способность метода ЭДС одновременно регистрировать излучение всех элементов многокомпонентного образца, особенно ценная при качественном анализе, представляет интерес еще и как возможность сокращения времени измерений и как способ выявления непредвиденных заранее элементов. Более высокая светосила метода также способствует повышению производительности анализа и облегчает исследование минералов и стекол, неустойчивых под электронной бомбардировкой. Чрезвычайно важным достоинством твердотельного детектора является его исключительная стабильность, позволяющая в течение длительного времени (порядка нескольких лет) сохранять неизменной регистрируемую интенсивность излучения при повторяющихся условиях. Это существенно снижает (практически исключает) затраты времени на получение градуировочных характеристик ЭД-спектрометра в текущей аналитической работе и допускает проведение количественных измерений после непродолжительной подготовки прибора.

Органическим недостатком рентгеновских спектров, получаемых с помощью ЭД-спектрометров, является низкая контрастность спектральных линий, обусловленная низкой разрешающей способностью детектора, что приводит к увеличению нижней границы определяемых содержаний. Следствием низкой разрешающей способности ЭД-спектрометра являются также многочисленные спектральные наложения при анализе многокомпонентных образцов, что, в конечном счете, также сказывается на метрологических характеристиках, хотя проблема корректного учета спектральных наложений в методе ЭДС принципиально решена. Характеристики метода можно несколько улучшить путем увеличения времени счета, однако заметный положительный эффект скажется только для основных и, отчасти, для второстепенных компонентов. Для примесных компонентов значимого улучшения метрологических ха-

характеристик ожидать не приходится. По мере увеличения времени набора спектра, в нем все в большей степени может проявляться эффект недостаточно корректного учета различных артефактов регистрации рентгеновских квантов (пики потерь, пики суммирования, асимметрия спектральных линий) [Statham, 2002]. В итоге, для линий с незначительным превышением над фоном погрешность, обусловленная некорректным учетом артефактов, может поглотить положительный эффект от улучшения статистики счета. Наш многолетний опыт эксплуатации системы микроанализа Inca Energy 450 XMax 80 свидетельствует о том, что при рутинном определении состава порообразующих минералов нецелесообразно применять время набора спектра более 120—160 с. Такое увеличение времени счета, как ожидается, может снизить погрешность определения основных компонентов до 0.2—0.3 %, а нижнюю границу определяемых содержаний до 0.1 %. Первое вряд ли целесообразно при рутинном анализе, второе недостаточно эффективно.

По контрастности и по разрешению рентгеновские спектры, зарегистрированные на ВД-спектрометрах, заметно превосходят спектры ЭДС. Соответственно, по возможности определения низких концентраций и по пределу обнаружения метод ВДС явно предпочтительней, да и по сходимости он, как показывают табл. 2 и 3, несколько лучше. Характеристики метода ВДС можно дополнительно улучшить путем увеличения тока зонда в режиме так называемого сильноточного РСМА [Lavrent'ev, 2010]; в методе ЭДС такая возможность отсутствует. В целом метод регистрации с помощью ВДС позволяет более полно охарактеризовать состав исследуемого образца, однако практическая реализация этой информационной возможности сопряжена с известными трудностями.

Современный электронно-зондовый микроанализатор с полным набором ВД-спектрометров превратился фактически в агрегат для массового производства количественных анализов. Производительность агрегата настолько высока, что полностью не реализуется в подавляющем большинстве организаций геологического профиля. Однако для того чтобы привести прибор в рабочее состояние и в полной мере использовать его возможности необходимо довольно длительное подготовительное время и соблюдение ряда условий. К ним можно отнести, например, следующее:

- обязательная термостабилизация помещения;
- затраты времени (порядка двух часов как минимум) для откачки и прогрева прибора в рабочем режиме;
- тщательная предварительная отработка методики анализа с учетом многочисленных противоречивых факторов (отметим, например, выбор образцов сравнения, исключая роль химсдвига аналитических линий; ограничения по регистрируемой интенсивности, связанные с мертвым временем детектора и сдвигом амплитудного распределения);
- обязательная градуировка (настройка на пик аналитических линий, установка амплитудного анализатора, регистрация интенсивности от образцов сравнения) в начале работы и периодический контроль параметров в дальнейшем ее ходе;
- жесткие требования к качеству вывода образца на окружность фокусировки.

Соблюдение условий, перечисленных в этом далеко не полном списке, осложняет практическое применение микроанализатора и ограничивает виды аналитических работ, в которых его участие является предпочтительным. К таким работам можно отнести:

- массовый анализ большого числа проб однотипного состава;
- количественный анализ с погрешностью, не превышающей 1 %;
- определение элементов-примесей с содержанием менее 0.5—1.0 %;
- анализ минералов в тонких геологических шлифах.

Последнее положение дискуссионно. Оно возникло как следствие наличия в составе микроанализатора оптического микроскопа, позволяющего вести выбор анализируемого участка в привычном для петрографа проходящем (поляризованном) свете. В настоящее время все более часто выбор участка ведут по изображению в обратнорассеянных электронах, что удобнее выполнять с помощью сканирующего микроскопа.

При исследовании небольшого числа минеральных объектов разнообразного состава, при поисковых работах, когда требуется частая смена аналитических программ, более подходящим следует признать применение сканирующего микроскопа, оснащенного ЭД-спектрометром. Поэтому исследование недостаточно знакомых образцов, особенно содержащих ассоциацию разнообразных минералов, удобнее начинать на сканирующем микроскопе. Полученные результаты РСМА при необходимости могут быть уточнены на микроанализаторе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При определении основных и второстепенных компонентов порообразующих минералов методом регистрации с помощью ЭДС и ВДС сопоставимы по точности. При определении компонентов-примесей метод ЭДС заметно уступает методу ВДС, а при концентрациях ниже 0.1 % вообще неприменим.

Метод ЭДС проще в реализации и способен выдавать результаты через короткое время после включения прибора. Метод ВДС требует существенных затрат времени на подготовку, но способен с высокой производительностью и точностью вести массовый анализ проб однотипного состава, в том числе и при содержании определяемого элемента ниже 1 %.

ЛИТЕРАТУРА

Екимова Н.И., Карабцов А.А. Метрологические характеристики количественного анализа порообразующих минералов, выполненного на энергодисперсионном и волновых кристаллах электронного микроанализатора JXA-8100 (Jeol, Япония) // VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу с международным участием: материалы конференции (Краснодар, 5—10 октября 2008 г.). Краснодар, с. 147.

Канакин С.В. Программа документирования результатов PCMA для INCAENERGY // VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: тезисы докладов (Новосибирск, 19—23 сентября 2011 г.). Новосибирск, с. 57.

Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. О точности электронно-зондового анализа порообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (3), с. 221—225.

Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. Некоторые особенности регистрации рентгеновского излучения на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100 // Журнал аналитической химии, 2010, т. 65 (3), с. 255—260.

Лаврентьев Ю.Г., Вайнштейн Э.Е. Влияние инструментальной ошибки на точность и чувствительность рентгеноспектрального анализа // Журн. аналит. химии, 1965, т. 20, с. 918—926.

Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Новая версия программы «Карат» для количественного рентгеноспектрального микроанализа // Журнал аналитической химии, 1994, т. 46 (5), с. 462—468.

Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Выбор оптимального метода расчета поправочных факторов при рентгеноспектральном микроанализе порообразующих минералов // Журнал аналитической химии, 1996, т. 51 (3), с. 323—331.

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.

Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Иркутск, Изд-во Иркут. ун-та, 2008, 339 с.

Çubukçu H.E., Ersoy O., Aydar E., Çakir U. WDS versus silicon drift detector EDS: A case report for the comparison of quantitative chemical analyses of natural silicate minerals // Micron, 2008, v. 39, p. 88—94.

Dunham A.C., Wilkinson F.C.F. Accuracy, precision and detection limits of energy-dispersive electron-microprobe analysis of silicates // X-Ray Spectrometry, 1978, v. 7(2), p. 50—56.

Friel J.J., Mott R.B. Energy-dispersive spectrometry from then until now: A chronology of innovation // Microsc. Microanal., 1998, v. 4, p. 559—566.

Lavrent'ev Yu.G. High current electron probe microanalysis of minerals // X-Ray Spectrometry, 2010, v. 39(1), p. 37—40.

Reed S.J.B., Ware N.G. Quantitative electron microprobe analysis using a lithium drifted silicon detector // X-Ray Spectrometry, 1973, v. 2, p. 69—74.

Statham P.J. Limitation to accuracy in extracting characteristic line intensities from X-ray spectra // J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol., 2002, v. 107, p. 531—546.

*Рекомендована к печати 11 июня 2014 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию
31 марта 2014 г.*