

Новые и перспективные возможности микрозондового анализа в геофизической обсерватории «Борок»

В. А. Цельмович

Геофизическая обсерватория «Борок» ИФЗ РАН, Ярославская область, поселок Борок

Получено 31 марта 2010; опубликовано 5 июня 2010.

Метод электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) в Геофизической Обсерватории «Борок» ИФЗ РАН активно используется и развивается. Результаты многолетней работы (с 1976 г.) с использованием результатов ЭЗМА представлены в сотнях научных публикаций. Изучаются образцы для палеомагнитных исследований с целью диагностики первичности намагниченности магнитных зёрен, определения их состава и структуры. Накоплен большой опыт изучения как изверженных, так и осадочных пород. В изучении магнитных частиц в осадочных породах сделан прорыв после получения в 2006 г. микрозондового аналитического комплекса «Tescan Vega II». В 2009 году приобретена новая приставка для катодолюминесценции фирмы Gatan, что дает много новых возможностей для анализа различных минералов. Ранее наблюдение катодолюминесцентного свечения под электронным зондом позволило обнаружить алмазы импактного происхождения. Интенсивность некоторых форм КЛ излучения сильно связана с плотностью дефектов, которые зависят от таких факторов, как температура формирования, скорость охлаждения, деформация и радиоактивное облучение.

Интересны возможности перспективного метода дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ). Обосновывается приобретение прибора с ДОРЭ. Появится метод, который даст возможность изучения структуры минералов с высокой локальностью (от 10 нм). При этом одновременно можно будет изучать химический состав и структуру минералов. Появится возможность исследования фазового состава метаморфических пород (с диагностикой кварца и коэсита), исследования деформаций метаморфических пород с выделением зерен с разной ориентацией кристаллов. Метод этот поистине революционный и позволит решать минералогические, геологические и геофизические задачи, в которых изучается структура минералов как индикатор условий их образования и последующих изменений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: микрозондовый анализ; палеомагнитные исследования; космическая пыль

Ссылка: Цельмович В. А. (2010), Новые и перспективные возможности микрозондового анализа в геофизической обсерватории «Борок», *Вестник ОНЗ РАН*, 2, NZ6030, doi:10.2205/2010NZ000048, 2010

Становление и развитие микрозондовых исследований

В Геофизической обсерватории «Борок» филиале ИФЗ РАН (ГО) с 1976 года эксплуатируется электронно-зондовый микроанализатор «Камебакс» (микрозонд, ЭЗМА). На нем постоянно проводятся исследования химического состава минералов различных горных пород для 6 лабораторий ИФЗ: физико-химических исследований тектоносферы, проблем геодинамики и геотектоники, главного геомагнитного поля и петромагнетизма, тектоники и геодинамики, физико-химических и магнитных методов анализа вещества горных пород, древнего геомагнитного поля. Выполняются совместные работы с другими лабораториями и институтами. Сложилась кооперация с рядом институтов РАН: ГИН РАН, ИЭМ РАН, Институтом нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, Институтом геологии Карельского научного центра РАН и др. Микрозонд в ГО «Борок» - единственный в РФ микрозонд, на котором направленно изучаются образцы для палеомагнитных исследований. Решается фундаментальная задача палеомагнетизма по отбору образцов с первичной намагниченностью. Опубликованы сотни научных статей. Становление и развитие микрозондового анализа в ГО Борок связано прежде всего с проф. Ю. С. Геншафтом.

Причинами очень высокой популярности микрозондов в геологии, особенно в минералогии и петрографии являются [Рид, 2008]:

- 1) пробоподготовка непосредственно из камня с применением традиционных технологий изготовления полированных шлифов;

- 2) ЭЗМА действительно неразрушающий аналитический метод;
- 3) все элементы с атомными номерами выше 10 могут определяться примерно с одинаковой погрешностью и чувствительностью;
- 4) пределы обнаружения для большинства элементов достаточно низкие, чтобы во многих случаях определять элементы-примеси;
- 5) время одного анализа достаточно короткое (от 1 до 5 мин);
- 6) поперечная разрешающая способность (локальность) порядка 1 мкм достаточна для решения большинства геологических задач;
- 7) индивидуальные зерна минералов можно анализировать *in situ*, с учетом особенностей их макроструктурного строения.

Новый прибор «Tescan Vega II»

В 2006 году в ГО был запущен принципиально новый микрозонд «Tescan Vega II» с энергодисперсионным и волновым спектрометрами. Этот микрозонд позволил поднять скорость анализа по сравнению с микрозондом «Камебакс» предыдущего поколения в сотни раз, что позволило ставить новые задачи по изучению состава минералов и горных пород и решать их на качественно ином уровне. В результате, с использованием полученных на этом приборе результатов, за 3 года было опубликовано более 50 научных работ. Некоторые из них: [Грачев и др., 2008; Геншафт и др., 2008; Grachev et al., 2009; Pechersky et al., 2009].

На рис. 1-3 показаны примеры изученных микро- и наноструктур магнитных частиц из осадочных пород оз. Б. Ложка (Новосибирская область), На рис. 1. показаны шарики антропогенного происхождения (древнее металлургическое производство.). На рис. 2 можно увидеть шарики антропогенного и космического происхождения, отличающиеся по морфологии и составу. Космические шарики имеют магнетитовый или гематитовый состав. Шарики антропогенного происхождения содержат большое количество кремния и алюминия в фазах темного цвета, размер которых меньше размера электронного зонда и поэтому не могут быть корректно определены. Светлые фазы в этих объектах представлены магнетитом. На рис.3. приведены примеры анализа магнитных частиц в девонских осадках: самородное железо (слева) и самородный чешуйчатый никель (справа). Следует отметить, что морфология и состав девонской магнитной космической пыли практически полностью совпадает с морфологией и составом космической пыли и микрометеоритов в переходном слое глин на границе мела и палеогена в разрезе Гамс (Восточные Альпы), описанных в [Грачев и др., 2008].

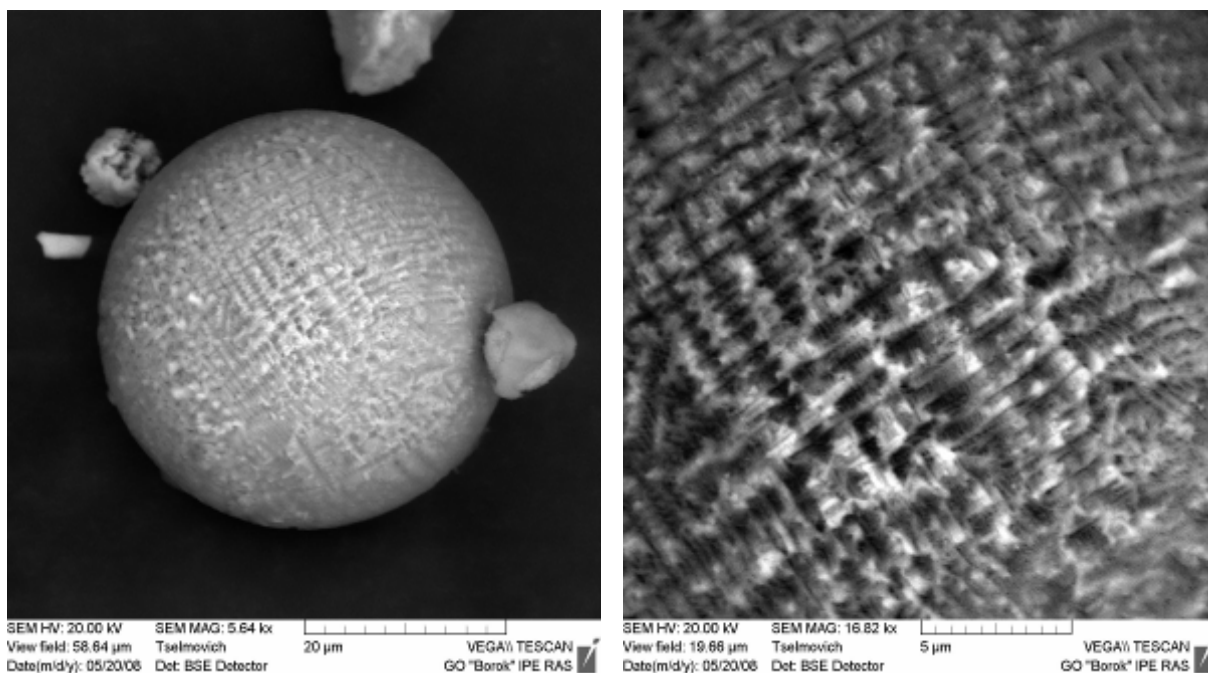


Рис. 1. Примеры микроструктуры магнитных частиц (слева – общий вид, справа – фрагмент микроструктуры при большем увеличении с мелкой структурой распада) из оз. Б.Ложка

(Новосибирская область). Шарики антропогенного происхождения (металлургическое производство).

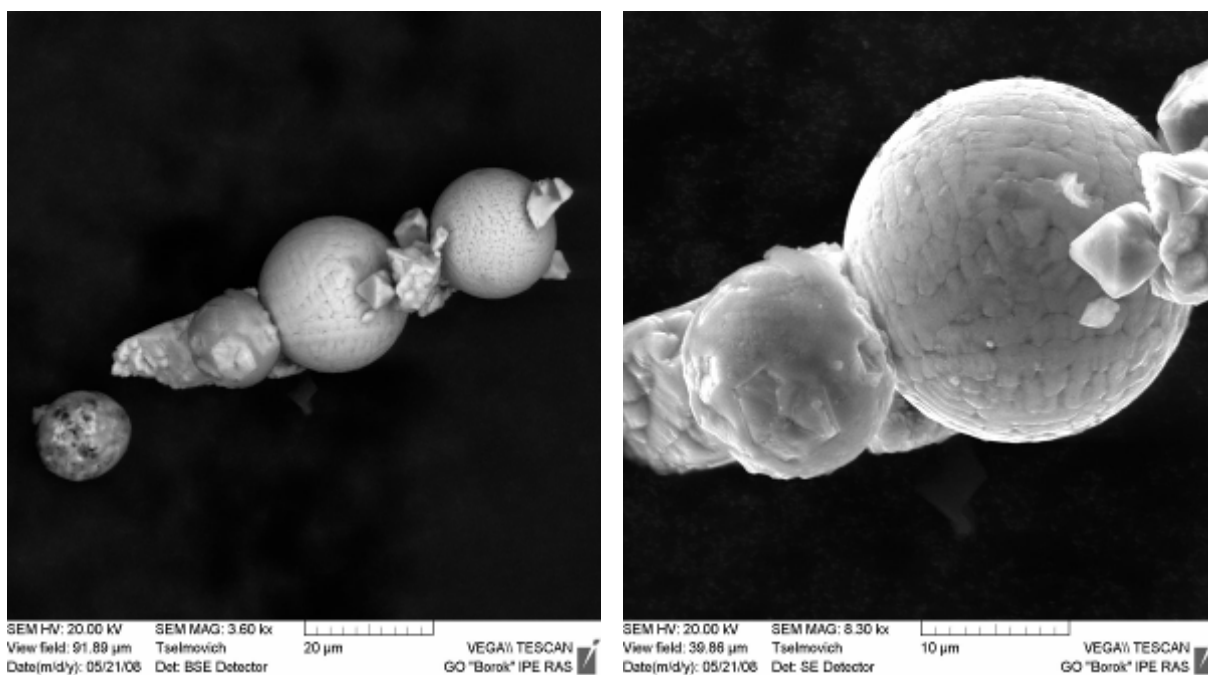


Рис. 2. Примеры микроstructures магнитных частиц (слева – общий вид, справа – фрагмент микроstructures при большем увеличении) из оз. Б.Ложка (Новосибирская область). Шарики антропогенного (левый на правом снимке) и космического происхождения.

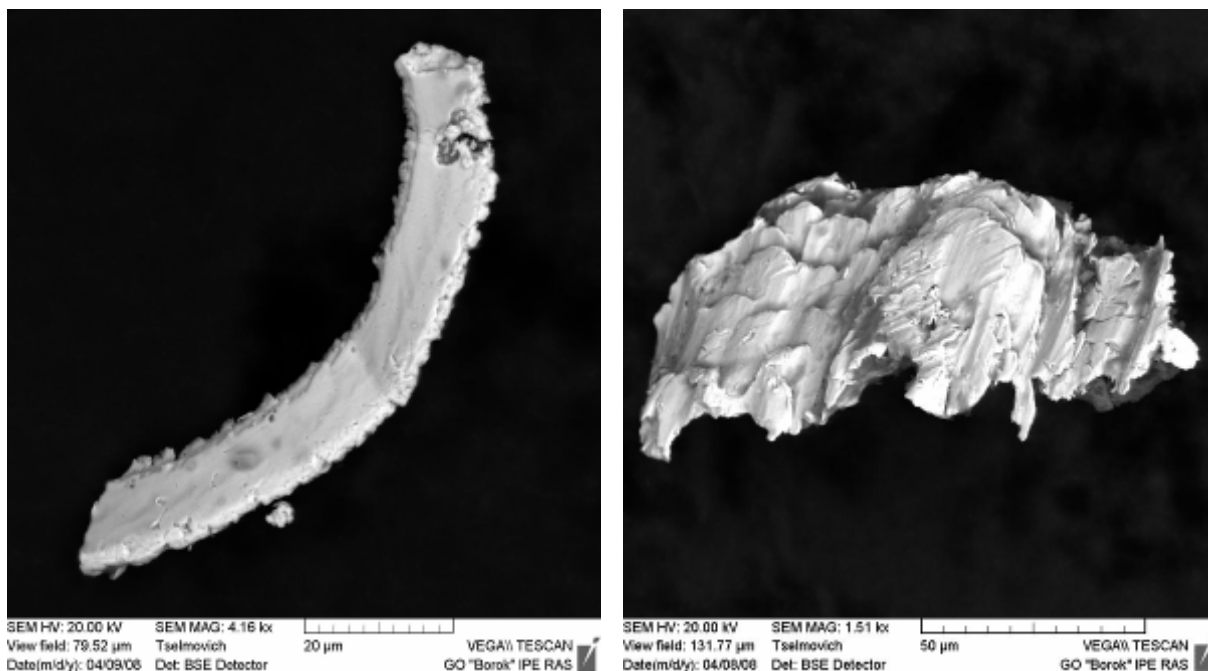


Рис. 3. Примеры анализа магнитных частиц в девонских осадках. Самородное железо (слева) и самородный чешуйчатый никель (справа).

Новый метод – катодолуминесценция

В октябре 2009 года микросонде «Tescan Vega II» была смонтирована приставка для катодолуминесценции (КЛ) фирмы Gatan (рис. 4). Это значительно расширило аналитические возможности микросондового аналитического комплекса и позволит получать новую информацию при анализе алмазов, кварца, корунда, рутила, касситерита, бенитонита,

виллемита, галита, флюорита, шпинели, кальцита, доломита, каолинина, апатита, барита, стронционита, сфалерита, циркона, полевого шпата, жадеита, диоксида, волластонита, форстерита, энстатита и других минералов [Pud, 2008]. Интерпретация элементного анализа при КЛ эмиссии достаточно сложна, но применительно к геологии с помощью катодлюминесцентных изображений можно получать информацию, которая недоступна другим методам. Надо отметить, что находки импактных алмазов (а также муассанита и корунда) в ГО были сделаны благодаря катодлюминесценции алмаза ещё до появления специализированной приставки благодаря наблюдению свечения этих минералов под электронным зондом [Grachev et al., 2009].

Метод КЛ используется в различных областях науки: электронике, материаловедении, кристаллографии, геологии, геммологии, медицине, биологии, криминалистике и т.д.

Главным преимуществом метода КЛ является большая информативность и наглядность результатов. Необходимо также отметить большую оперативность получения результатов.

Метод КЛ очень чувствителен к примесям и структурным дефектам в кристаллах. Благодаря этому он широко используется геологами для изучения включений, распределения дефектов кристаллической решетки по объему образца, процессов роста и растворения в кристаллах природных алмазов.

Катодлюминесценция имеет место в различных минералах и возникает в связи с наличием дефектов кристаллической структуры или следов элементов. Интенсивность некоторых форм КЛ излучения сильно связана с плотностью дефектов, которые зависят от таких факторов, как температура формирования, скорость охлаждения, деформация и радиоактивное облучение. КЛ – изображения могут играть полезную роль в петрографии наряду с изображениями в отраженных электронах (BSE) и оптической микроскопией. Кварц дает сравнительно невысокую интенсивность КЛ-излучения, но, когда, ни BSE, ни рентгеновские изображения не дают никакой дополнительной полезной информации, BSE-КЛ изображения могут сыграть особую роль. Изменения КЛ-эмиссии могут быть связаны с дефектами структуры и одновременно с наличием в кварце следов таких элементов, как Al и Ti. В песчанике различия между привнесенным и аутигенным кварцем видны сразу, первый светится ярче, так как он кристаллизовался при более высоких температурах, благодаря чему имеет более высокую плотность дефектов. Кроме того, активнее проявляются детали цементации, рекристаллизации, залечивания изломов и др. В вулканических породах видны зоны роста, невидимые другими методами, а заполненные микротрещины ярче проявляются в КЛ изображениях благодаря более высокой плотности дефектов. Также можно наблюдать деформационные ламели в кварце, возникшие в результате метеоритного удара. Они проявляются как темные линии, так как очень высокая плотность дефектов подавляет КЛ-излучение. В катодлюминесцентных изображениях появляются эффекты, связанные с ростом кристаллов и их изменениями в процессе существования, подобные тем, что проявляются в кварце. Разница между плагиоклазом и ортоклазом обеспечивает идентификацию их в тонкозернистых прорастаниях. Люминесцирует кальцит (с оранжевой КЛ эмиссией, возбуждаемой Mn) и доломит (с красноватой подсветкой), что полезно при их идентификации. Заметные полосы можно видеть в кальцитовых прорастаниях, связанных с изменением содержания Mn и Fe, гасящих КЛ эмиссию. Катодлюминесценция циркона хорошо показывает процесс его роста. Катодлюминесцентные изображения используют при изучении цирконов в осадочных породах для выбора в них зон для U-Pb датировки.

Моно CL3+ Gatan является специальной, "под ключ" КЛ системой визуализации высокого разрешения и спектроскопии для всех растровых электронных микроскопов. Как следует из названия, это третье поколение продуктов на основе принципа исключительно эффективного сбора светового излучения, содержащие много новых усовершенствований, дополнительных опций и программных функций для обеспечения простоты использования.

Основные преимущества приставки для КЛ:

- 1) Высокая чувствительность, позволяющая получать качественные изображения при малых токах зонда, что дает возможность исследовать даже радиационно-нестойкие биологические материалы (желчные камни, склеротические бляшки и т.д.).
- 2) Большое поле сканирования без видимых искажений — 10x10 мм.
- 3) Не требуется точной юстировки зеркал и образца.
- 4) Большая оперативность исследований.

ЦЕЛЬМОВИЧ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МИКРОЗОНДОВОГО АНАЛИЗА

5) Возможность подключения внешних сигналов от всех стандартных детекторов которыми оборудован микроскоп, а также сигналы наведенного тока, наведенной проводимости и поглощенных электронов непосредственно от образца без установки дополнительных предусилителей.

Приставка представляет собой аппаратно-программный комплекс средств сопряжения растрового электронного микроскопа (РЭМ) с IBM PC совместимым компьютером и может использоваться для трансформации практически любого РЭМ с аналоговым управлением в многоканальный прибор с цифровым управлением и обработкой информации.



Рис. 4. Катодолюминесцентный детектор MonoCL3 с новым Пельтье охлаждением HSPMT с интегрированным предварительным усилителем, с низкой базовой температурой, с интеллектуальным блоком питания (ГО «Борюк»).

В качестве примера на рис. 5 катодолюминесцентное изображение искусственного алмаза (с http://www.ga-group.ru/napravlenija/kontrolno-izmeritelnoe_oborudova/tskl_pristavki/).

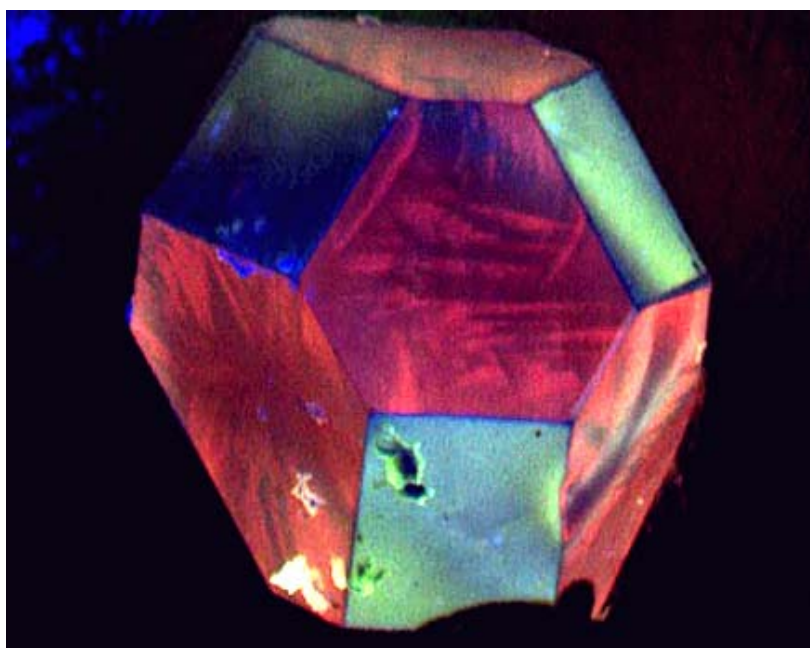


Рис. 5. Катодолюминесцентное изображение алмаза. Размер поля 2x2.5 мм.

На рис. 6. приведено изображение во вторичных электронах (слева) и катодолюминесцентное изображение алмаза (справа), полученное на микросзонде "Tescan Vega II " в ГО «Борок».

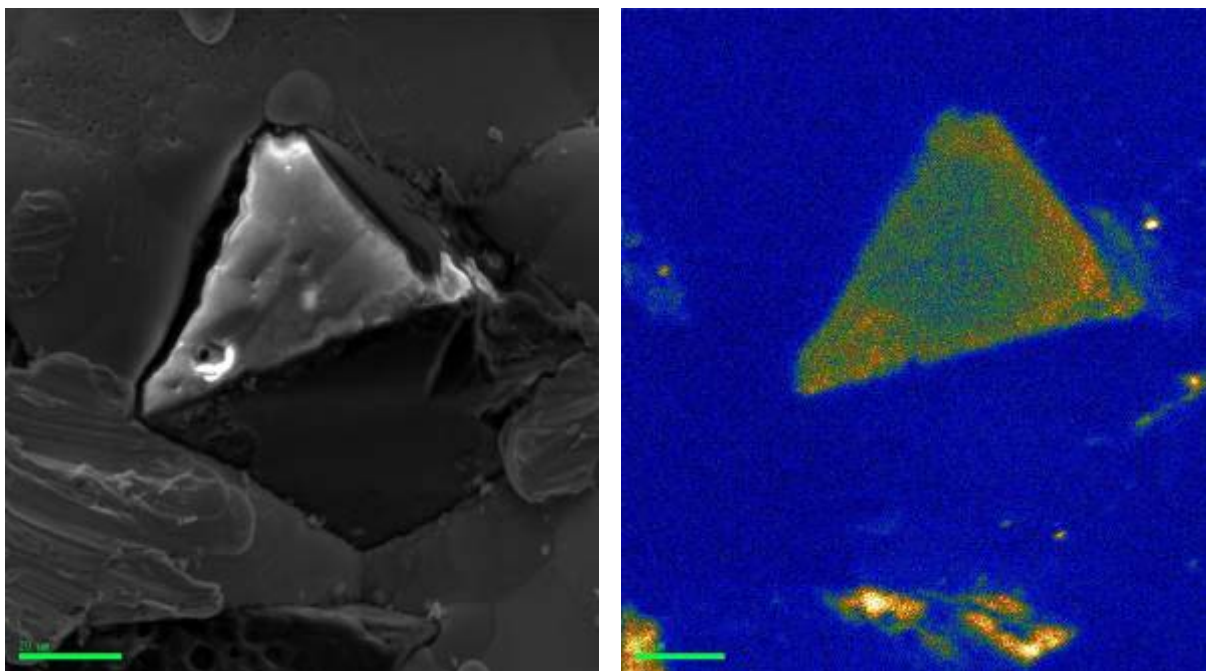


Рис. 6. Изображение алмаза во вторичных электронах (слева) и катодолюминесцентное изображение (справа).

Перспективный метод – дифракция обратно рассеянных электронов

В качестве перспективного метода микроскопического анализа следует отметить метод дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ или EBSD). EBSD – аббревиатура метода исследования кристаллических объектов посредством электронной микроскопии с использованием дифракции обратно рассеянных электронов. EBSD – техника, позволяющая проводить количественное исследование кристаллографической ориентации, фазового состава, текстуры и межзеренных границ на наноразмерном уровне (размер изучаемой области – от 10 нм). Метод этот поистине революционный и позволяет решать многие минералогические, геологические и геофизические задачи, в которых изучается структура минералов как индикатор условий их образования и последующих изменений. Метод позволяет осуществлять легкий и удобный текстурный анализ, построение карт ориентировки кристаллитов, выделение специальных границ, построение полюсных фигур, дискриминацию фаз и построение карт распределения кристаллических фаз, определение размера кристаллитов. Становятся возможными исследования фазового состава метаморфических пород (с диагностикой кварца и коэсита), исследования деформаций метаморфических пород с выделением зерен с разной ориентацией кристаллов [Michibayashi *et. al.*, 2004; HKL *Applicaton Catalogue*, 2001; *EBSD Applicaton Catalogue*, 2005]. Подобного оборудования в ГО «Борок» пока нет. Нет его и в институтах ОНЗ РАН. Однако его возможности поистине революционны для анализа геологических объектов, постановки новых задач по изучению вещества на наноразмерном уровне. На приборе, оборудованном приставками для ДОЭ и для энергодисперсионного анализа, возможно изучение как структуры, так и состава минеральных фаз. При этом достижима высокая локальность определения структуры, существенно превышающей локальность ЭЗМА. Показательно, что микроскопы практически всех производителей, представленных на выставках аналитического оборудования, снабжаются теперь приставками для ДОЭ. Микроскоп, снабженный приставкой для ДОЭ, позволяет решать структурные задачи, доступные ранее только дифрактометрии, но на наноразмерном уровне. Первые исследования, проведенные мною на выставках, показали возможность эффективного изучения структуры магнитных минералов. Поэтому целесообразна постановка вопроса о создании ЦКП для работ по ДОЭ. Для этого приведу примеры применения метода ДОЭ в исследованиях фазового состава метаморфических пород. Возможные задачи:

дискриминация фаз, анализ текстур, размер и форма зерен, свойства границ, дезориентация, анализ напряжений, деформация внутри зерен ...

На рис. 7 [Michibayashi *et al.*, 2004] показано изображение изучаемой области во вторичных электронах, а на рис.8- фазовая карта той же области (зеленое – гранат; синее – кварц; красное – коэзит). На ориентационной карте, приведенной на рис.9, цветом выделены зерна с разной ориентацией кристаллов, а на рис. 10 (ориентационная карта) внутри кристалла граната цветом выделены субзерна с разной ориентацией. На рис. 11 показан монокристалл циркона: видна субструктура с одного края, в центре кристалл не деформирован.

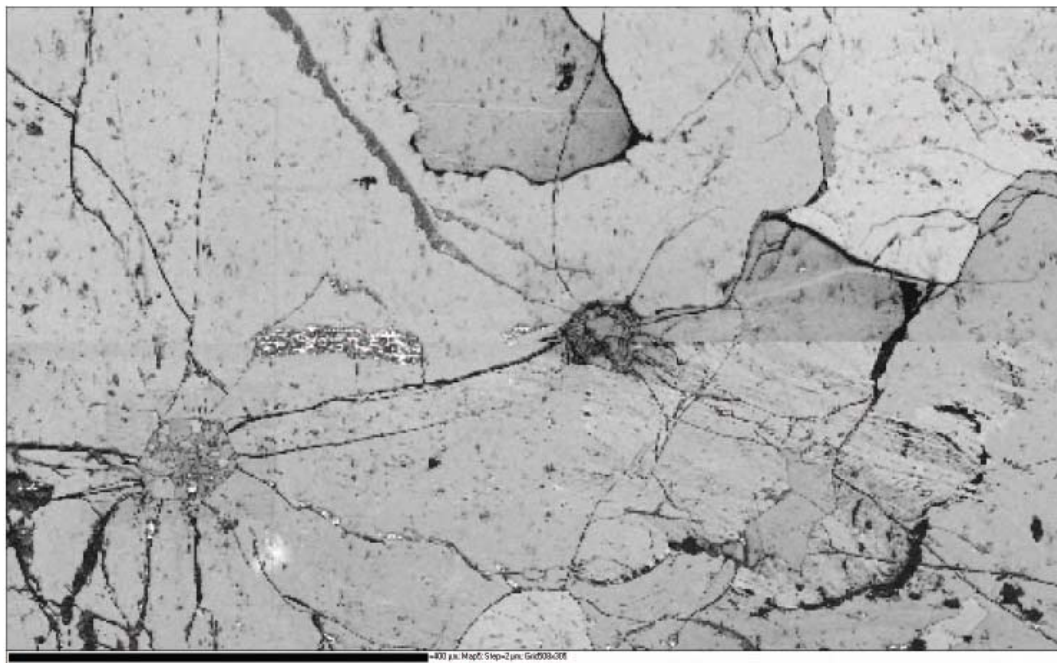


Рис. 7. Фото изучаемой области в отраженных электронах.

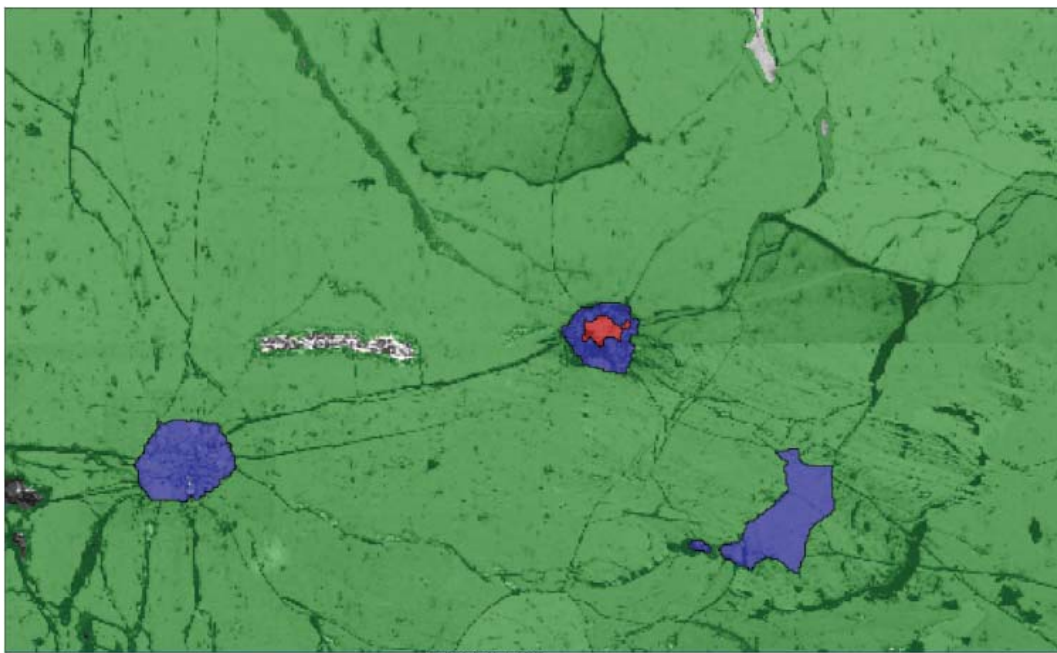


Рис. 8. Фазовая карта: зеленое – гранат; синее – кварц; красное – коэзит.

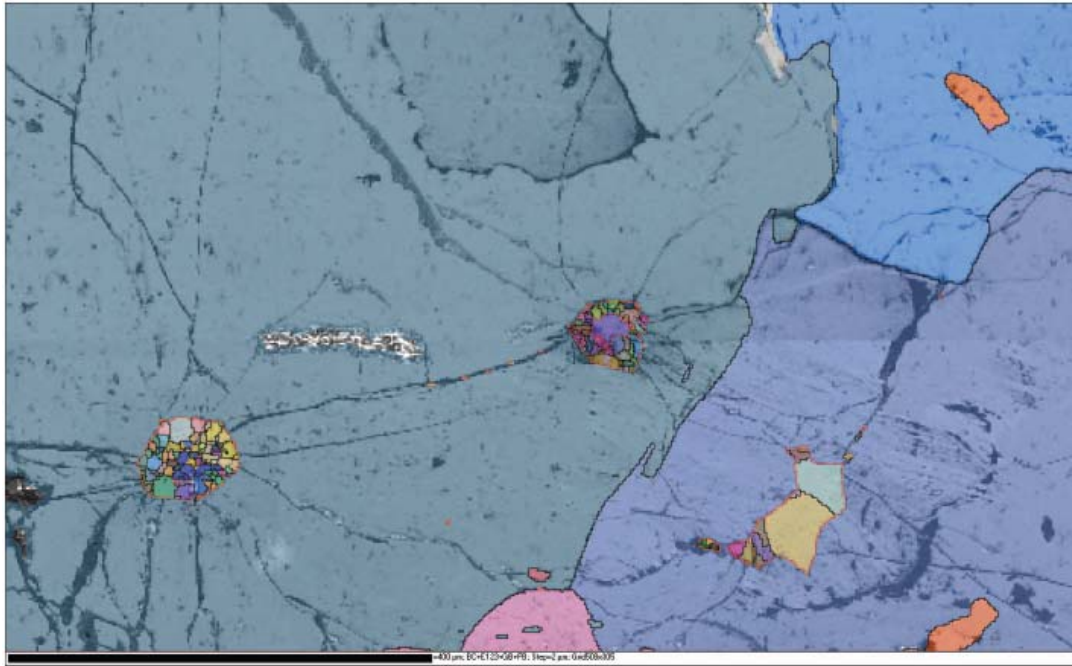


Рис. 9. Ориентационная карта. Цветом выделены зерна с разной ориентацией кристаллов.

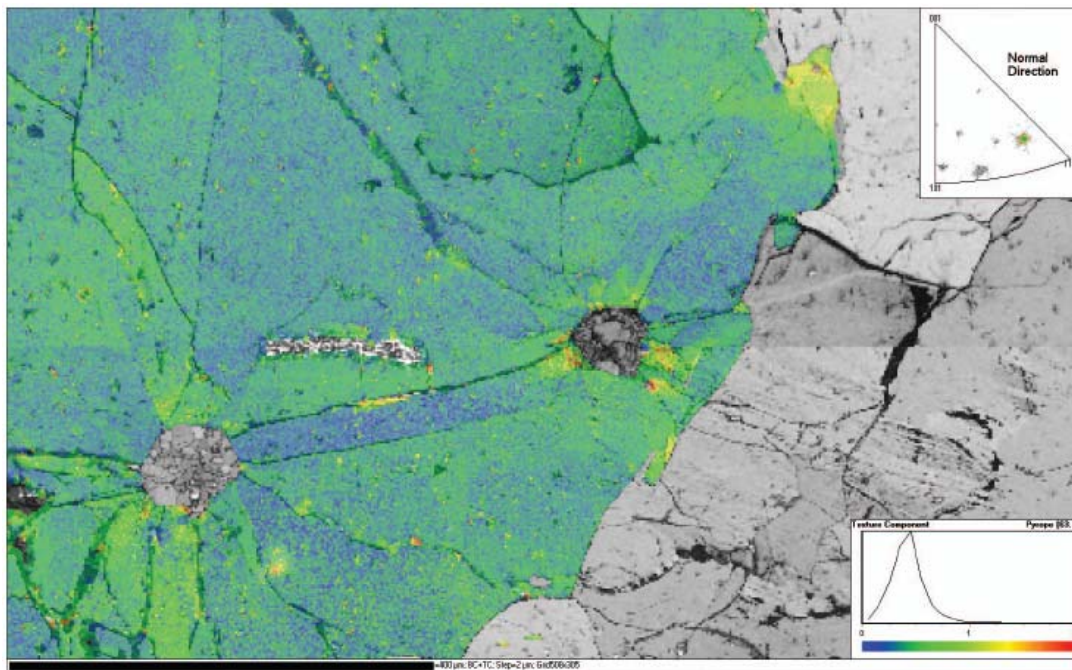


Рис. 10. Ориентационная карта : внутри кристалла граната цветом выделены субзерна с разной ориентацией.

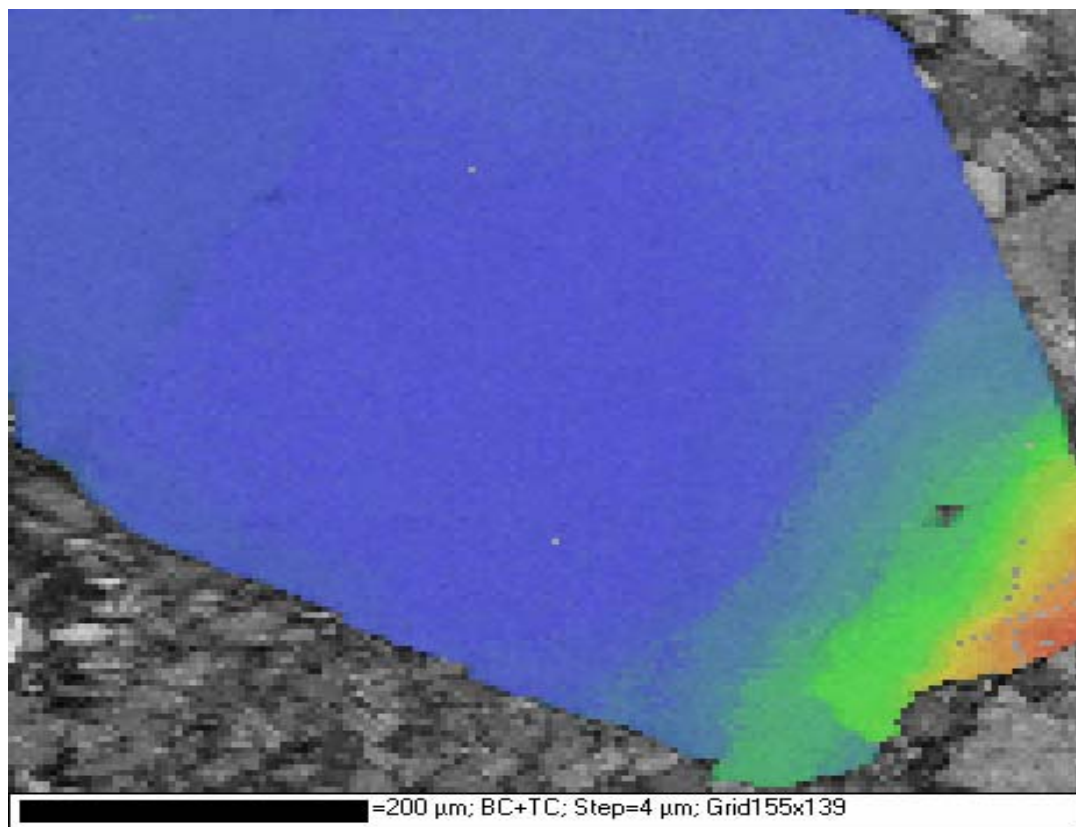


Рис. 11. Пример карты ориентации. Монокристалл циркона: субструктура с одного края, в центре не деформирован.

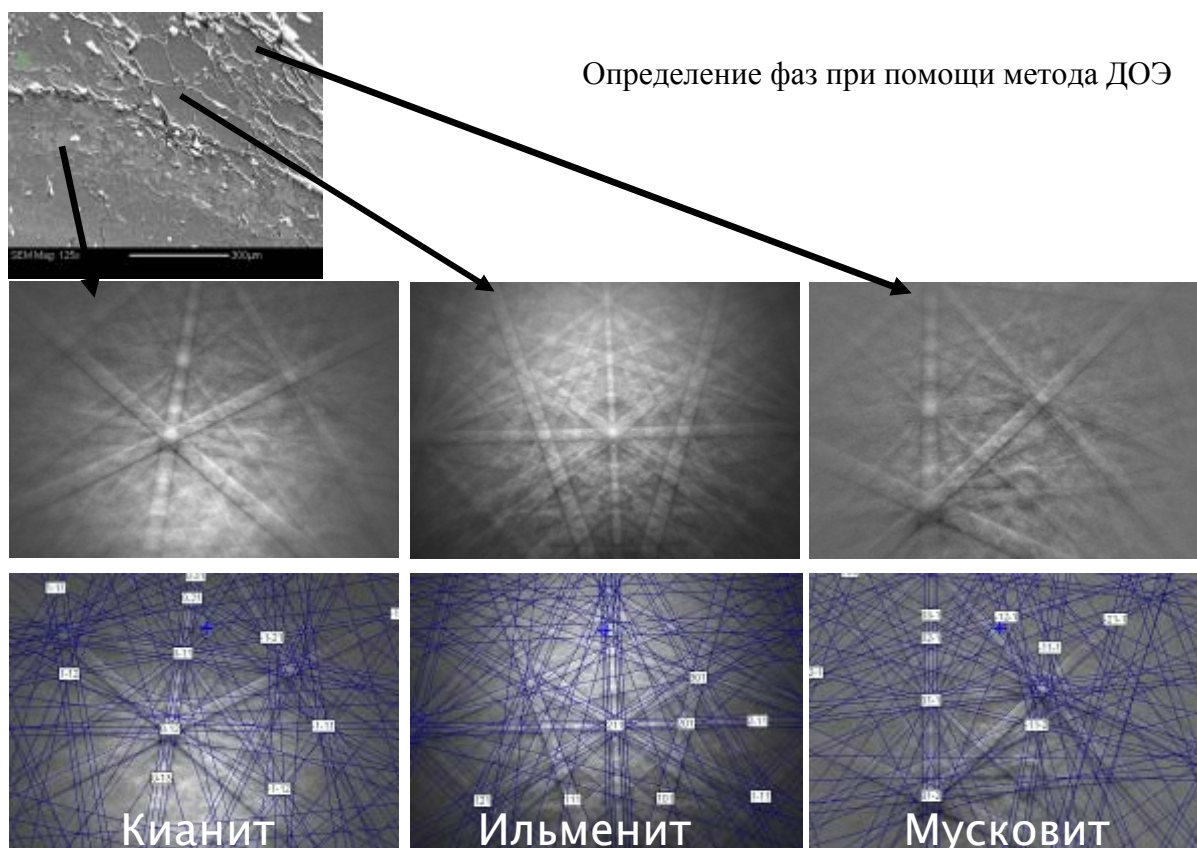


Рис. 12. Индикация фаз при помощи метода ДОЭ.

На рис. 12 показан пример идентификации фаз при помощи метода ДОЭ.

ЦЕЛЬМОВИЧ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МИКРОЗОНДОВОГО АНАЛИЗА

Все перечисленные задачи блестяще решает система HKL Channel 5 – система для решения наиболее сложных задач анализа. Основные примеры применения метода приведены в [HKL Application Catalogue, 2001; EBSD Application Catalogue 2005].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-05-00117.

Литература

- Рид С. Дж. Б. (2008), *Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии*, Техносфера, Москва.
- Грачев А. Ф., О. А. Корчагин, В. А. Цельмович, Х. А. Коллманн (2008), Космическая пыль и метеориты в переходном слое глин на границе мела и палеогена в разрезе Гамс (Восточные Альпы): морфология и химический состав, *Физика Земли*, №7, 42-57.
- Геншафт Ю. С., А. К. Гапеев, С. К. Грибов, В. А. Цельмович (2008), Горные породы и минералы как объекты геофизических исследований, *Физика Земли*, №10, 35-39
- Grachev A. F. (Ed.) (2009) The K/T boundary of Gams (Eastern Alps, Austria) and the nature of terminal Cretaceous mass extinction, *Abhandlungen der geologischen Bundesanstalt*. Bd.63. 199 p. DOI: 10.2205/2009-GAMSbook.
- Grachev A. F., O. A. Korchagin, V. A. Tselmovich, H. Kollmann (2009) Morphology and composition of the cosmic dust and micrometeorites in the Transitional Clay Layer at the Cretaceous–Paleogene Boundary in the Gams Section (Eastern Alps), *A.Berichte Geol. B.-A.*, 78 RECCCE Workshop, Gams (25.04. – 28.04.2009), 15.
- Pechersky D. M., A. F. Grachev, D. K. Nourgaliev, V. A. Tselmovich (2009), Petrographic analysis of the K/Pg boundary layer of Gams (Eastern Alps) and other K/Pg sections. *Berichte Geol. B.-A.*, 78– RECCCE Workshop, Gams (25.04. – 28.04.2009). 34.
- Michibayashi K. and D. Mainprice (2004), The Role of Pre-existing Mechanical Anisotropy on Shear Zone Development within Oceanic Mantle Lithosphere: an Example from the Oman Ophiolite, *J. Petrology*, 45(2), 405 - 414.
- X Ultra high pressure phase transformations in eclogite rocks © HKL Technology – 2001. Application Catalogue.
- Microstructural Control on Trace Element Variability in Ore Minerals © HKL Technology – 2005. EBSD Application Catalogue.
- Microstructural response of peridotite to experimental shear deformation © HKL Technology – 2005. EBSD Application Catalogue.
- Ultrahigh pressure phase transformations in eclogite rocks © HKL Technology – 2005. EBSD Application Catalogue.

В. А. ЦЕЛЬМОВИЧ Геофизическая обсерватория «Борок» ИФЗ РАН, 152742, Россия, Ярославская область, Некоузский район, поселок Борок, e-mail: borok1@mail.ru