

ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МИНЕРАЛОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕТОДИК ИХ ЛОКАЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

С. Л. Вотяков, Н. Н. Адамович, С. П. Главатских

В последние годы многие аналитические лаборатории, работающие в области наук о Земле, оснащены масс- (эмиссионными) спектрометрами с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, ИСП-ЕС) и приставками для лазерной абляции (ЛА) проб типа Solis-500, LSX-213, LSX-500 UP-193FX и др. Однако две основные нерешенные проблемы сдерживают широкое использование методик анализа локального микроэлементного состава природных минералов: отсутствие систематических экспериментальных данных и модельных представлений о процессах лазерного испарения этих существенно разнообразных объектов как функции их состава (свойств) и отсутствие необходимых стандартных “микрогомогенных” образцов.

Цель работы. Анализ процессов лазерного испарения минералов как функции их состава, степени кристалличности, возраста, генезиса и развитие на этой основе методики масс-спектрометрического анализа их локального микроэлементного состава.

Задачи. Получение систематических экспериментальных данных по влиянию параметров лазерного излучения на ряд минералов и стекол; формирование базы данных и атласа кратеров испарения вещества пробы с использованием электронной сканирующей микроскопии; анализ стереоизображений кратеров, изучение их формы и размеров с использованием программного продукта Mex 5.1, расчет массы испаренного вещества; отработка стандартных образцов микрогомогенного состава для методики ИСП-МС-ЛА локального определения микроэлементов в минералах.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Экспериментальные исследования процессов лазерного испарения минералов выполнены на масс-спектрометре ELAN 9000 с индуктивно связанной плазмой и приставкой LSX-500 (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе 0.25–0.9 мДж, частота повторения импульсов 1–20 Гц, количество импульсов 50–200, диаметр пятна абляции 50–200 мкм, длительность импульса <10 нс). Изображения кратеров испарения проб получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM6390LV и в дальнейшем обработаны с помощью программы Mex 5.1. Изучен ряд силикатных (циркон, кварц и др.), фосфатных

(монацит, апатит и др.) и сульфидных (галенит, пирит, молибденит, антимонит, сфалерит, халькопирит и др.) минералов, кварцевых стекол и биоминеральных образований (современных и ископаемых костных и зубных тканей).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ИСПАРЕНИЕ МИНЕРАЛОВ

Для исследования влияния параметров лазерного излучения на процессы испарения различных веществ, нами был изучен ряд силикатных (циркон, кварц и др.), фосфатных (монацит, апатит и др.) и сульфидных (галенит, пирит, молибденит, антимонит, сфалерит, халькопирит и др.) минералов. На основе полученных результатов нами была создана электронная база данных и атлас кратеров, возникающих при лазерном испарении [1, 2, 4]. Очевидно, что основное значение при лазерном испарении имеет кристаллическое строение минерала, его химический состав, свойства поверхности, а также условия работы лазера – его мощность, частота повторения и количество импульсов, диаметр лазерного пучка и др. (рис. 1, 2). Мы проанализировали особенности испарения ряда силикатных, фосфатных и сульфидных минералов – степень оплавления краев, разбрызгивание, растрескивание проб при вариациях параметров лазерного излучения (частоты повторения импульсов, энергии и др.).

Отмечено, что разбрызгивание и оплавление пробы значительно ухудшают аналитические характеристики методики ИСП-МС-ЛА – точность и воспроизводимость результатов, поэтому важен выбор оптимальной частоты повторения импульсов, поскольку при низкой частоте абляции не удастся получить стабильный аналитический сигнал, а при высокой – происходит потеря “аналита” вследствие разбрызгивания (рис. 3в) или сколов частей пробы (рис. 4в).

Например, подобное явление мы наблюдали в сульфидных минералах. На рис. 5 представлены кратеры, полученные в галените при варьировании параметров лазерного излучения. Видно, что использование высокой частоты в 20 Гц ведет к неконтролируемому разбрызгиванию пробы (рис. 3в), в то время, как при частоте лазерного излучения в 5 Гц (рис. 3б) этот эффект незначителен. То же самое относится и к выбору мощности лазерного

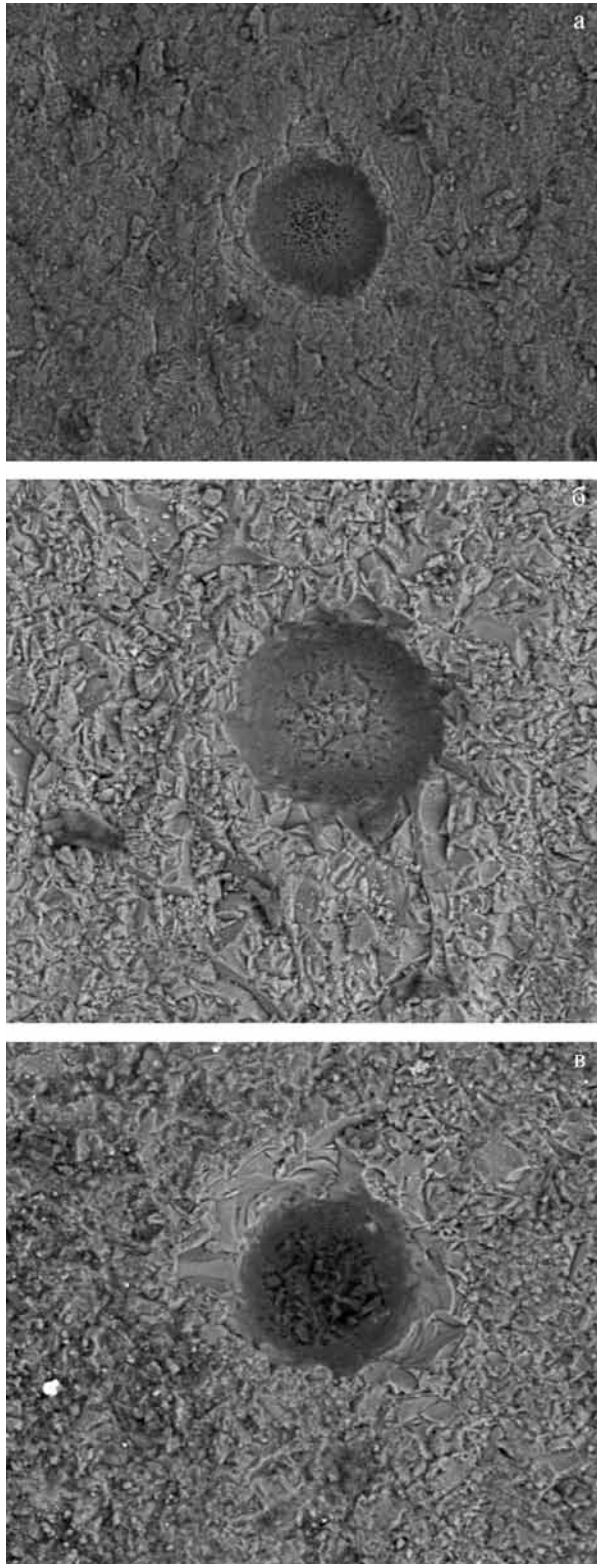


Рис. 1. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции в природном кварце различной степени кристалличности (в халцедоне (а), молочном кварце (б) из месторождения г. Хрустальная, Средний Урал) и в синтетическом кварце (в). Мощность лазера 0.675 мДж. Данные растровой электронной микроскопии.

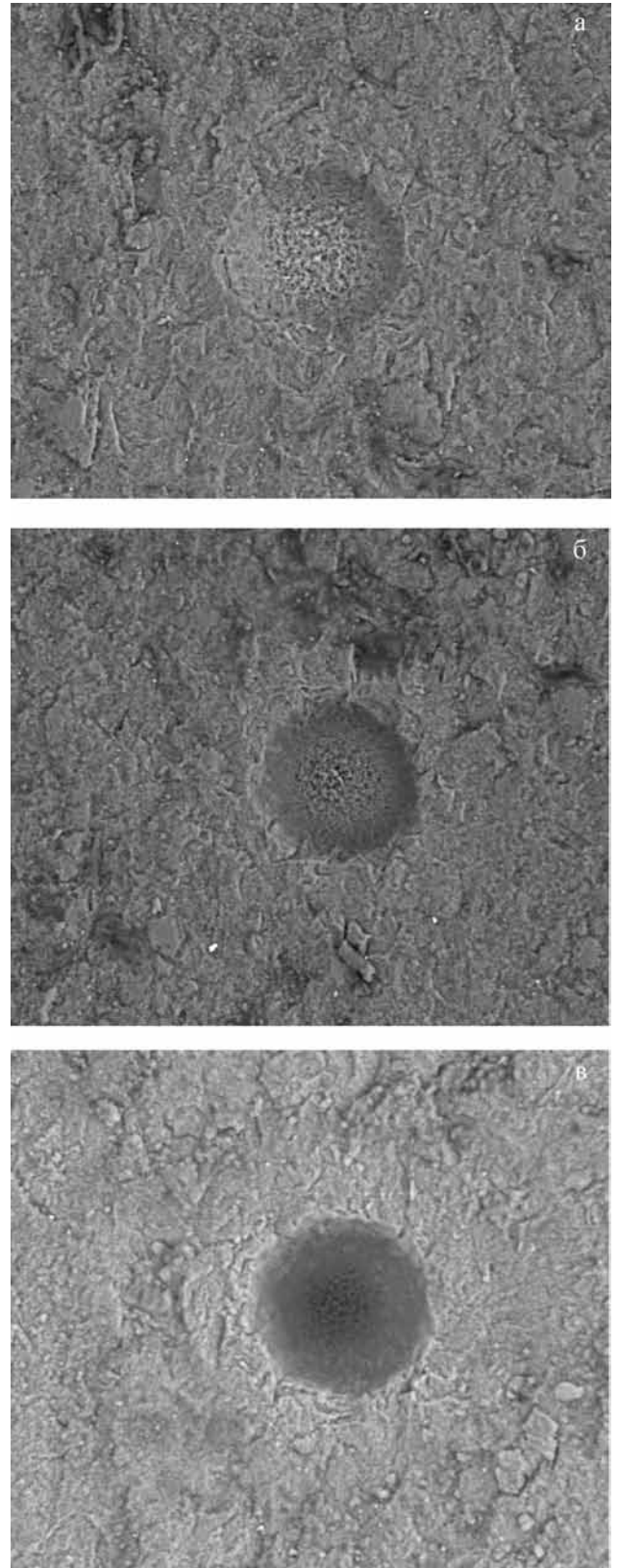


Рис. 2. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции в халцедоне при использовании 50 (а), 100 (б) и 200 лазерных импульсов (в). Данные растровой электронной микроскопии.

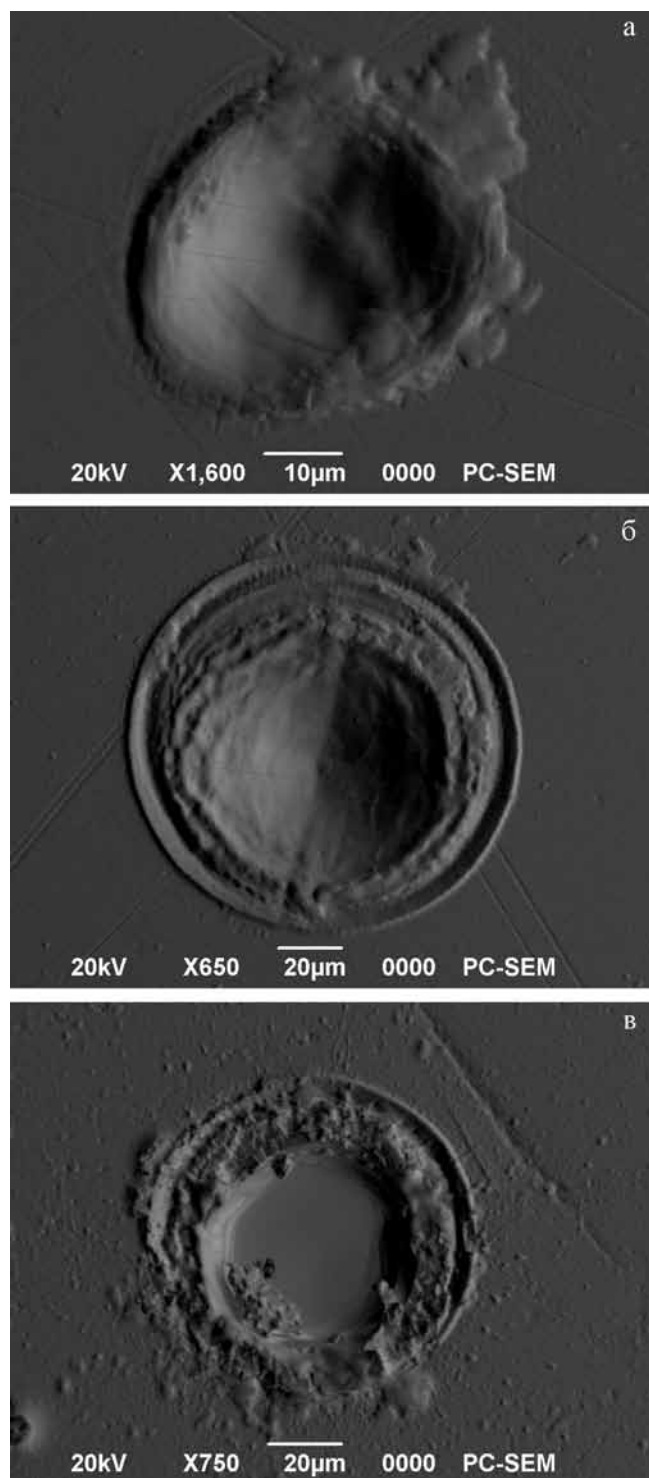


Рис. 3. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции галенита при различной мощности лазера 0.09 (а), 0.9 (б) и 0.45 мДж (в) (частота повторения импульсов 5 (а, б), и 20 Гц (в), 10 импульсов).

Данные растровой электронной микроскопии.

пучка. При низких энергиях нам не удавалось испарить достаточное количество пробы для анализа на масс-спектрометре (рис. 3а), в то время, как исполь-

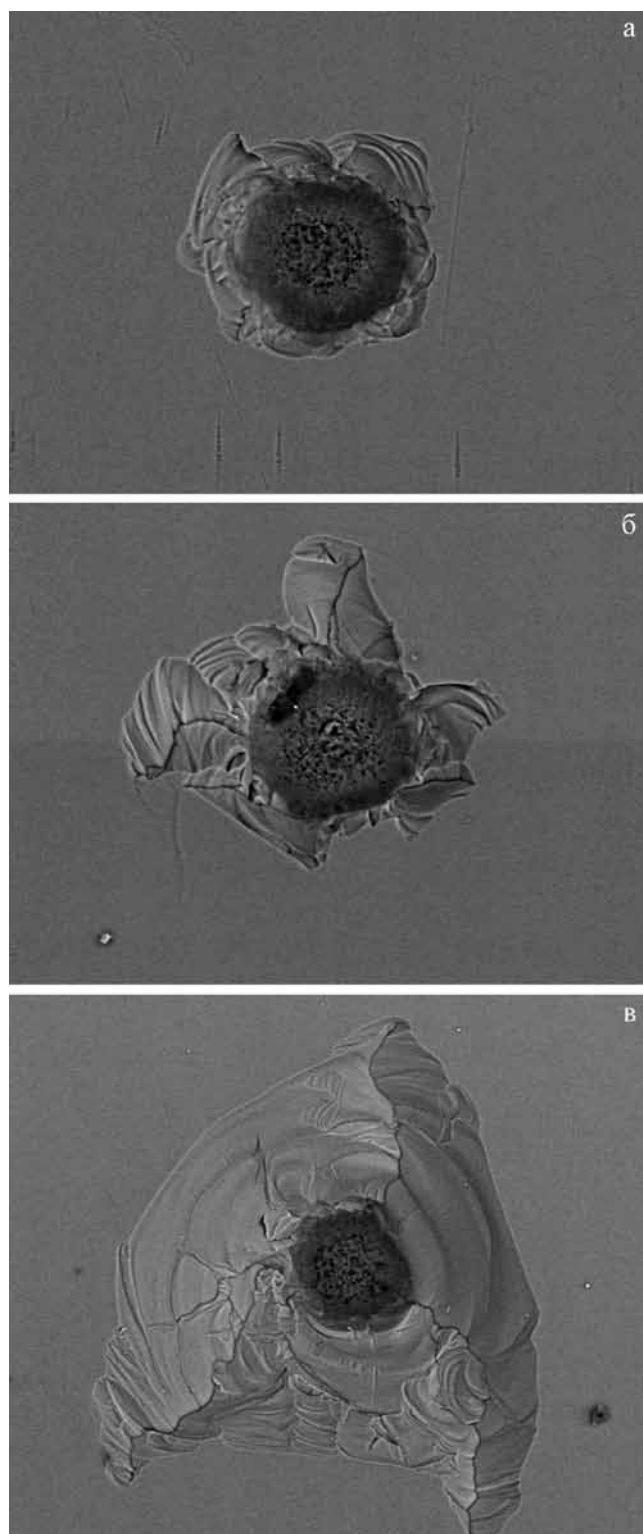


Рис. 4. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции в кварцевом стекле при различной частоте лазерных импульсов – 1 (а), 10 (б) и 20 Гц (в). Данные растровой электронной микроскопии.

зование больших энергий является иногда слишком грубым воздействием на исследуемый объект, что не позволяет нам работать с малыми зернами об-

разца. Таким образом, подбирая для каждого конкретного материала оптимальные условия воздействия лазера, мы можем постараться достигнуть хорошей воспроизводимости лазерного испарения (рис. 5) [3].

Однако стоит отметить, что для ряда материалов мы столкнулись с проблемой абсолютной невоспроизводимости процессов испарения. На рис. 6 представлены кратеры, полученные при лазерной абляции в монокристалле синтетического кварца, причем наиболее показательными являются результаты повторных экспериментов, где при одинаковых условиях мы делали несколько выстрелов (от 3 до 5), причем не смогли в данном случае обнаружить какую-либо закономерность в процессах испарения, учитывая даже то, что исследуемый образец синтетического кварца считается достаточно однородным по своему составу.

Интересными, на наш взгляд, являлись также исследования воздействия лазерного излучения на монацит до и после лабораторного α -облучения (рис. 7). В последнем случае, при прочих равных условиях, кратеры получались большей глубины, следовательно, в данном случае стоит рассчитывать и на больший аналитический сигнал при измерениях, что улучшает чувствительность метода.

Чтобы иметь возможность оперировать не только изображениями кратеров, полученными в различных материалах при варьировании параметров лазерного излучения, но в том или ином приближении и какими-то конкретными цифрами, нами были построены стереоизображения кратеров с использованием программного продукта Mex 5.1. На рис. 8 представлены типичные фото кратеров, полученные при лазерной абляции в синтетическом кварце при различных диаметрах лазерного пучка. Это позволило нам изучить их форму, рассчитать массу испаренного вещества, глубину и объем кратера. Полученные зависимости приведены на рис. 9. Это позволило нам сделать вывод о том, что зависимость получаемого на выходе масс-спектрометра сигнала от мощности и диаметра пучка лазерного излучения является прогнозируемой – сигнал пропорционально увеличивается с ростом этих параметров (рис. 9). Однако при этом увеличение сигнала находится в противоречии с требованием повышения локальности анализа с диаметром лазерного пучка не выше 50 мкм. Таким образом, изучение процессов испарения различных минералов позволяет оптимизировать условия и улучшить аналитические характеристики в методике ИСП-МС-ЛА.

ВЫВОДЫ

Получены систематические экспериментальные данные по влиянию параметров лазерного излучения (приставка LSX-500 с лазером YAG:Nd) на сигналы (циркон, кварц и др.), фосфаты (монацит,

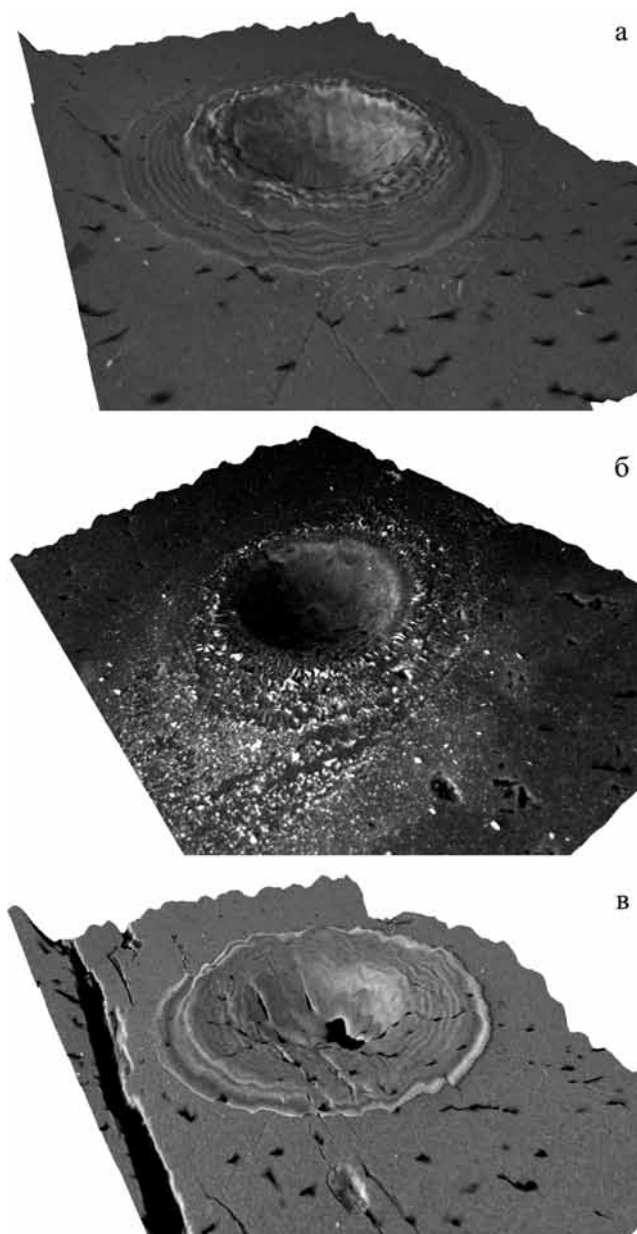


Рис. 5. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции галенита (а), пирита (б) и антимонита (в).

Мощность лазера 0.9 мДж, частота 10 Гц, 30 импульсов, диаметр лазерного пучка 100 мкм. Данные растровой электронной микроскопии.

апатит и др.) и сульфиды (галенит, пирит, молибденит, антимонит, сфалерит, халькопирит и др.) и кварцевые стекла.

С использованием электронной сканирующей микроскопии начато формирование электронной базы данных и атласа кратеров испарения вещества. Выполнен анализ стереоизображений кратеров, изучена их форма и размеры с использованием программного продукта Mex 5.1. Проведен расчет массы испаренного вещества.

Работа выполнена в рамках программ в рам-

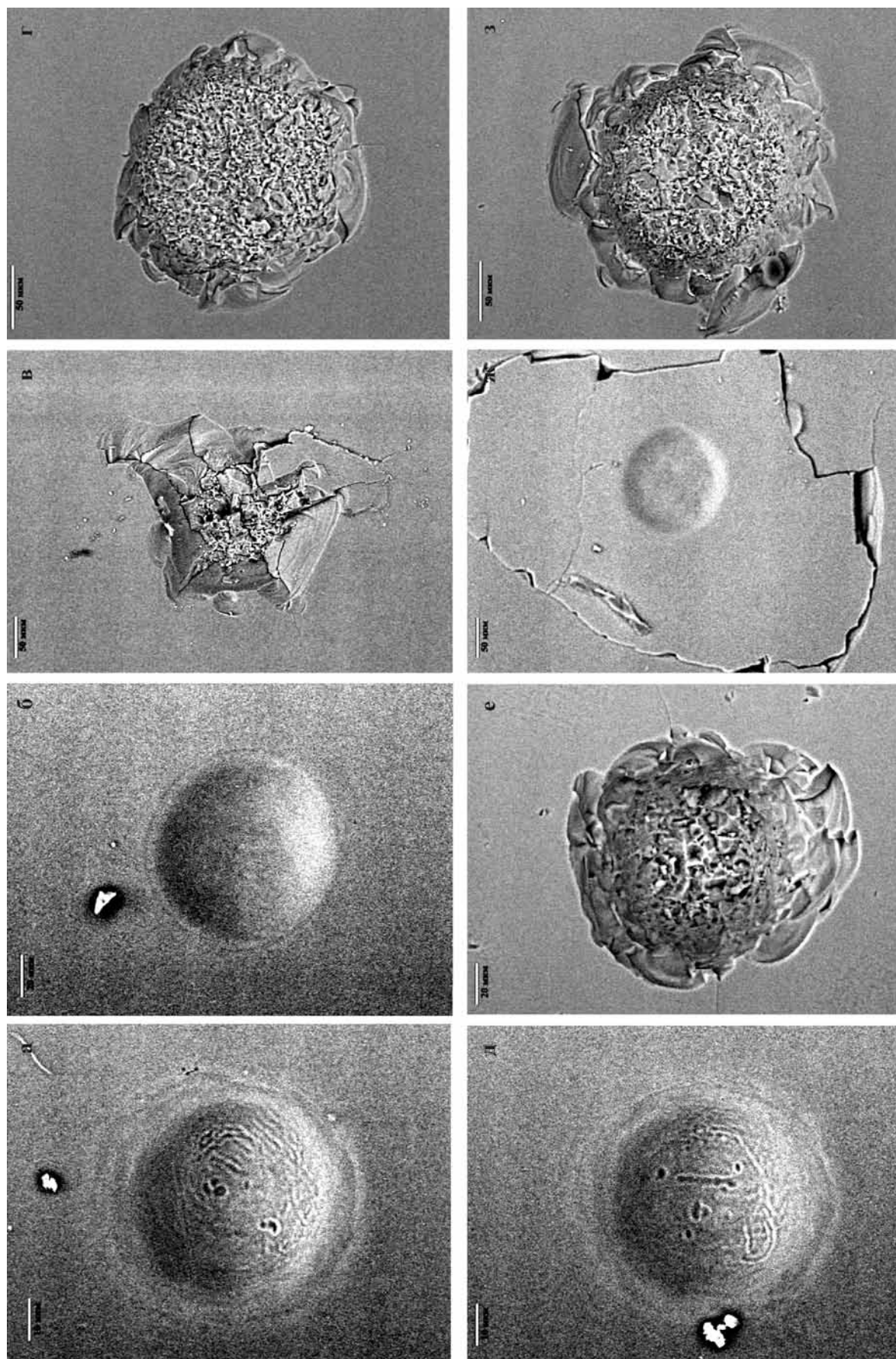


Рис. 6. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции в монокристалле синтетического кварца. Частота повторения импульсов 5 Гц; число импульсов 50; диаметр лазерного пучка 50 (а, д), 100 (б, е), 150 (в, ж) и 200 мкм (г, з); мощность 0,9 мДж. По вертикали – результаты повторных экспериментов. Данные растровой электронной микроскопии.

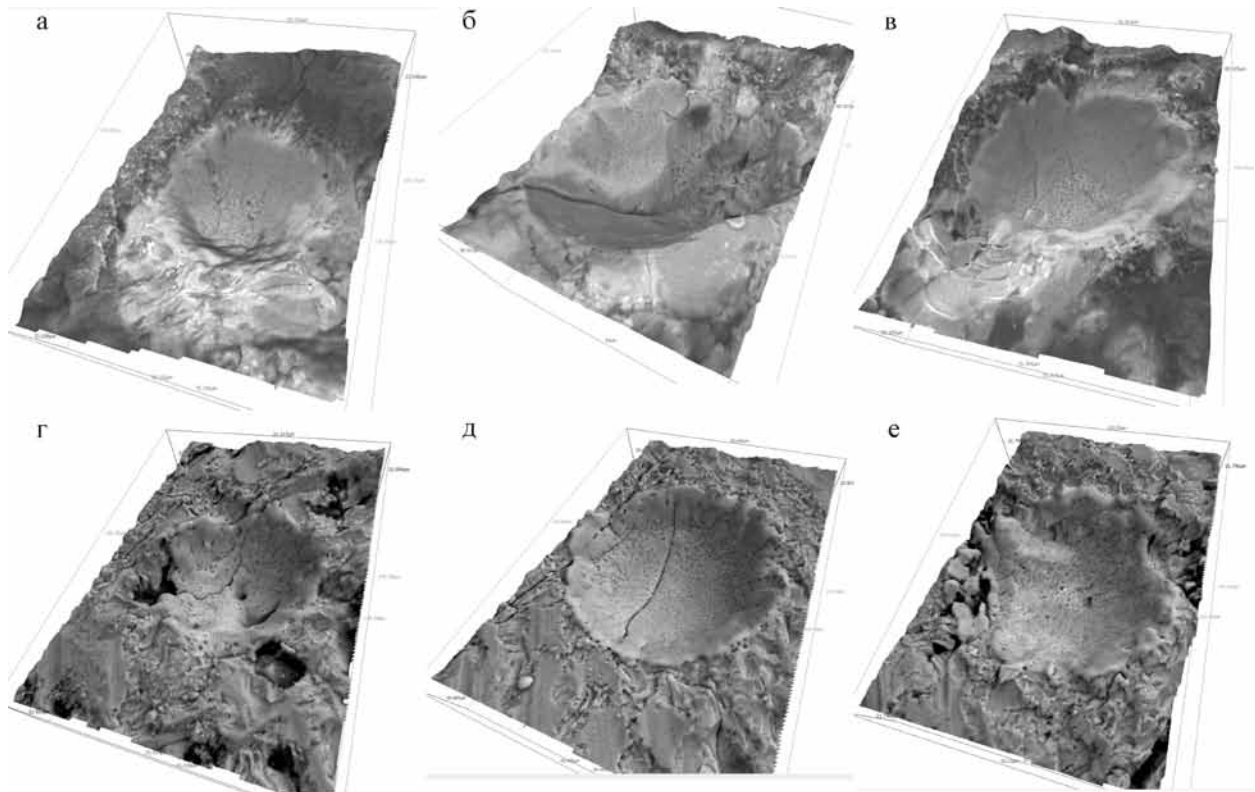


Рис. 7. Кратеры, полученные при лазерной абляции монацита в исходном состоянии (а–в) и после лабораторного α -облучения при различной мощности лазера 0.45 (а, г), 0.9 (б, в, д, е). Частота повторения импульсов 5 (а, б, г, д), и 20 гц (в, е), 50 импульсов, размер кратера 50 мкм. Данные растровой электронной микроскопии.

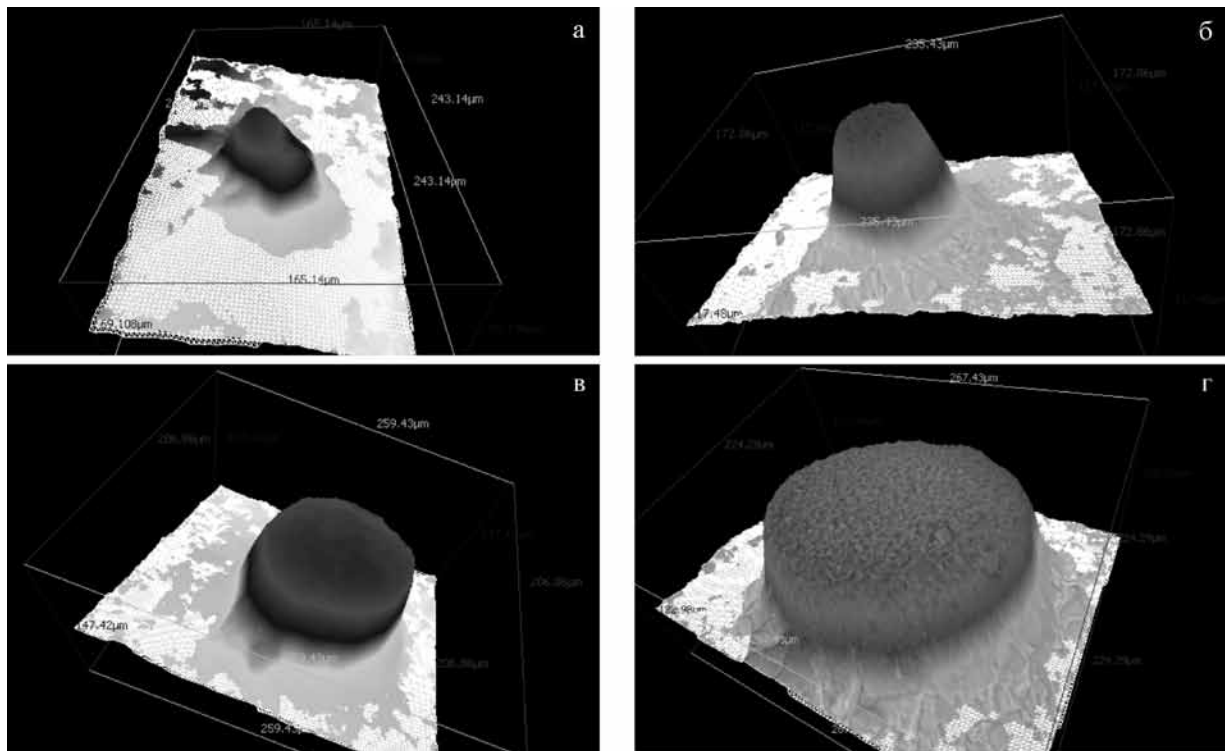


Рис. 8. Типичные стереоизображения кратеров в синтетическом кварце при диаметре лазерного пучка 50, 100, 150 и 200 мкм, построенные с использованием программного пакета Mex 5.1 по данным растровой электронной микроскопии.

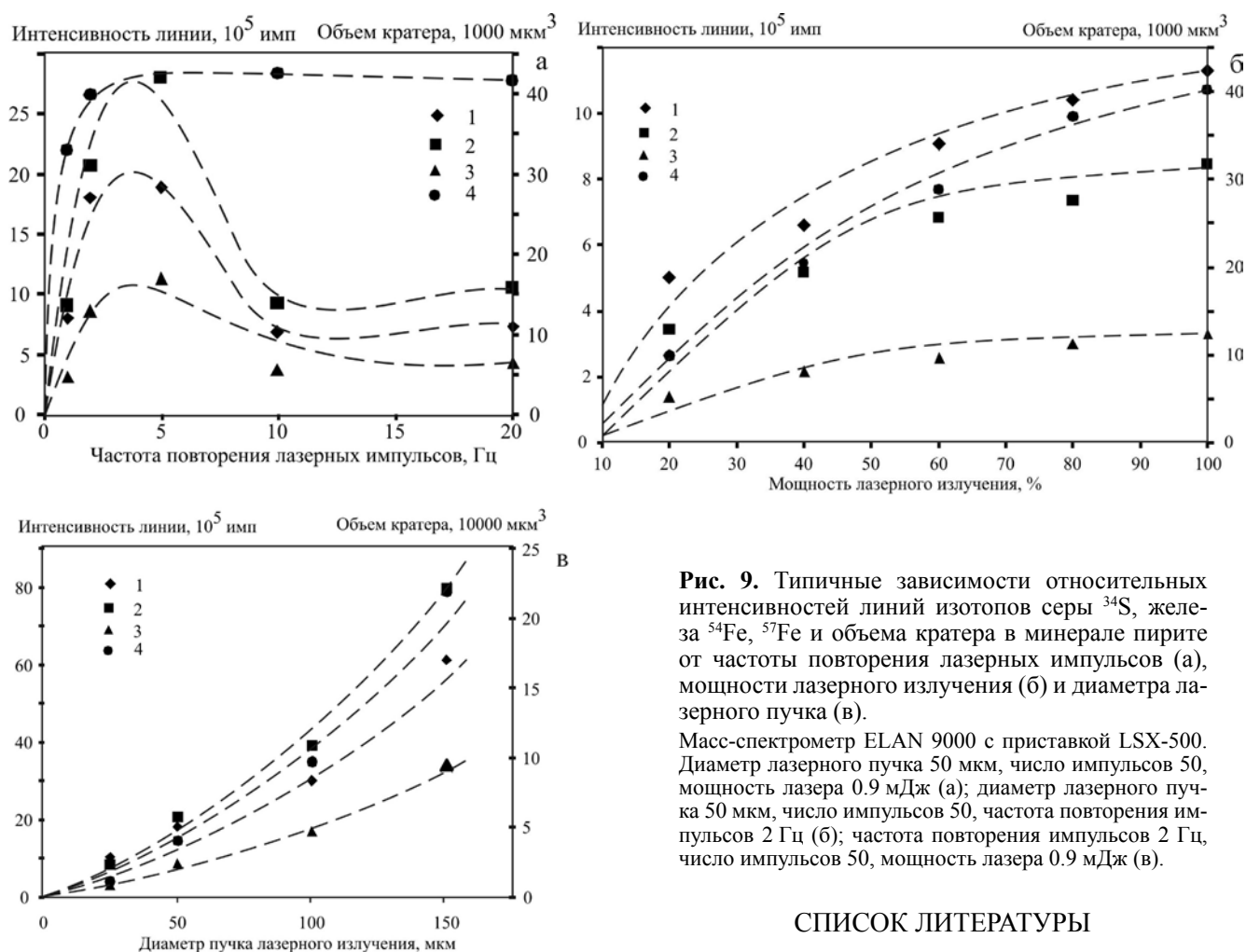


Рис. 9. Типичные зависимости относительных интенсивностей линий изотопов серы ^{34}S , железа ^{54}Fe , ^{57}Fe и объема кратера в минерале пирите от частоты повторения лазерных импульсов (а), мощности лазерного излучения (б) и диаметра лазерного пучка (в).

Масс-спектрометр ELAN 9000 с приставкой LSX-500. Диаметр лазерного пучка 50 мкм, число импульсов 50, мощность лазера 0.9 мДж (а); диаметр лазерного пучка 50 мкм, число импульсов 50, частота повторения импульсов 2 Гц (б); частота повторения импульсов 2 Гц, число импульсов 50, мощность лазера 0.9 мДж (в).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг. НИР по теме: "Геохимия, микроструктура и радиационные явления в минералах-концентраторах радиоактивных элементов как основа для петрогенетических, геохронологических и материаловедческих приложений" (госконтракт № 02.740.11.0727), а также Президиума РАН № 23 "Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов", № 20 "Создание и совершенствование методов химического анализа", а также в рамках программы УрО РАН "Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах как основа для геохронологических построений и создания материалов для утилизации высокоактивных долгоживущих радионуклидов" при поддержке гранта РФФИ № 09–05–00513 и гранта молодых ученых УрО РАН.

1. Адамович Н.Н., Вотяков С.Л. Возможности применения метода лазерной абляции в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для исследования природных объектов // Петрогенезис и рудообразование. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2009. С. 335–338.
2. Адамович Н.Н., Главатских С.П., Вотяков С.Л. К методике микроэлементного анализа минералов в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией // Современные проблемы геохимии. Иркутск: Институт географии СО РАН, 2009. С. 236–239.
3. Адамович Н.Н., Главатских С.П., Вотяков С.Л. Особенности испарения сульфидных минералов в методике лазерной абляции в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Петрогенезис и рудообразование. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2009. С. 338–340.
4. Вотяков С.Л., Адамович Н.Н., Киселева Д.В., Главатских С.П. Лазерная абляция как метод прямого микроэлементного анализа зерен минералов с масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Минералы: строение, свойства, методы исследования. Миасс: УрО РАН, 2009. С. 105–107.