

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ИСПАРЕНИЯ СИЛИКАТОВ, ФОСФАТОВ И СУЛЬФИДОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТОДИК ЛОКАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА В МЕТОДЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

© 2013 г. Н. Н. Адамович, С. П. Главатских, С. Л. Вотяков

В настоящее время большинство геохимических исследований в значительной степени базируется на масс-спектрометрических данных, причем наиболее широко используются приборы с возбуждением масс-спектра проб в индуктивно-связанной плазме (ИСП). ИСП-масс-спектрометрия (МС) является современным высокочувствительным методом анализа, позволяющим проводить одновременное определение большого числа элементов с низкими и ультранизкими пределами обнаружения. Появление лазеров высокой мощности решило проблему прямого микроэлементного анализа твердофазных объектов, в том числе и природных минералов, стекол и др. с локальностью определения до 10–20 мкм методом ИСП-МС с лазерной абляцией (ЛА) материала. ИСП-МС-ЛА метод позволяет проводить анализ разнообразных пород, минералов, металлов, стекол и других твердофазных веществ, в том числе и порошкообразных в виде таблеток со связующим реагентом с чувствительностью до единиц ppb–ppt. Однако метод ИСП-МС-ЛА в приложении к разным группам минералов требует детальной проработки в первую очередь на начальной стадии анализа – испарения пробы и формирования аэрозоля частиц для плазменной горелки с минимизацией эффектов элементного фракционирования пробы с целью улучшения воспроизводимости и правильности результатов анализа.

Цель работы. Исследование особенностей испарения силикатов, фосфатов и сульфидов при выборе оптимальных условий лазерного излучения 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; формирование и дополнение 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 количества испаренного вещества; формулировка рекомендаций по выбору параметров лазерного излучения относительно испарения опре-

деленных видов образцов (силикатов, фосфатов, сульфидов).

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, 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 программного продукта 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.

Экспериментальные исследования влияния параметров лазерного излучения на испарение минералов. В настоящее время в ЛА-приставках используются, как правило, твердотельные импульсные наносекундные лазеры на основе Nd:YAG с излучением 266 или 213 нм и в меньшей степени ArF эксимерные лазеры с излучением 213 или 193 нм (последние достаточно сложны в эксплуатации и дорогостоящи); дальнейшие перспективы ЛА-ИСП-МС-анализа связаны с использованием фемтосекундных лазеров с импульсом 10–15 с. При взаимодействии лазерного излучения с непрозрачными твердыми телами (минералами) выделяется три стадии процесса – нагревание без изменения фазового состояния (1), плавление и испарение с проявлением эффектов элементного фракционирования пробы (2), ионизация вещества и образование плазмы (3) [1]. Процесс лазерного плавления и испарения определяется как параметрами излучения (длиной волны, мощностью, плотностью энергии на пробе, частотой, количеством импульсов и др.), так и строением, химическим составом минералов, их оптической прозрачностью, свойствами поверхности, степенью кристалличности матрицы и др. [5]). При анализе минерального вещества эти общие качественные представления требуют строго количественного “наполнения”. “Качество” и воспроизводимость получаемых кратеров, а, сле-

довательно, и прецизионность результатов анализа в значительной степени зависит от оптимизации выбора параметров лазера, их соответствия характеристикам пробы (под термином “качество” понимается степень оплавления краев кратера, степень разбрызгивания и растрескивания материала проб, повторяемость топологии кратера). В публикациях, посвященных методическим вопросам ЛА минерального вещества, образование кратеров рассматривалось достаточно подробно [4, 9–11 и др.]. Однако в цитированных работах вид кратера оценивался лишь чисто визуально на основе его двумерного изображения.

Ранее [2] нами были опубликованы исследования взаимодействия лазерного излучения с различными геологическими образцами, основанные на новых электронно-микроскопических технологиях, которые позволяют оперировать количественными топологическими параметрами микрообъекта, в частности, глубиной, объемом, формой кратера, полученными на основе его трехмерного изображения при специальном режиме съемки и обработки данных. Использованное нами излучение с длиной волны 266 нм эффективно поглощается в исследованных минералах, вызывая в них испарение материала. Нами получены систематические экспериментальные данные для ряда силикатов, фосфатов и сульфидов – электронный атлас 3D-изображений кратеров, демонстрирующий влияние параметров излучения лазера на качество и воспроизводимость их характеристик.

Продолжая работу в этом направлении, мы, во-первых, расширили ряд исследуемых образцов с целью получения новых систематических экспериментальных данных по влиянию параметров лазерного излучения на геологические образцы различного состава, формирования и дополнения ранее созданной базы данных. Во-вторых, особое внимание уделили выбору специальных условий съемки кратеров в образцах на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM6390LV и последующем построением 3D-изображений, позволяющих адекватно рассчитывать объемы испаренного вещества. В-третьих, сформулировали конкретные рекомендации при создании методик микроэлементного анализа геологических образцов (силикатов, фосфатов, сульфидов) для метода ИСП-МС-ЛА.

Проведенные ранее исследования однозначно доказали тот факт, что ЛА-процессу в каждом зерне минерала присущи достаточно индивидуальные черты; качество и повторяемость формы и объема кратера, а также их связь с интенсивностями аналитических линий требуют детального изучения, что позволяет оптимизировать условия и улучшить чувствительность и воспроизводимость данных. Выявить строгие количественные связи особенностей испарения минерального вещества, его ионизации в горелке масс-спектрометра, интенсив-

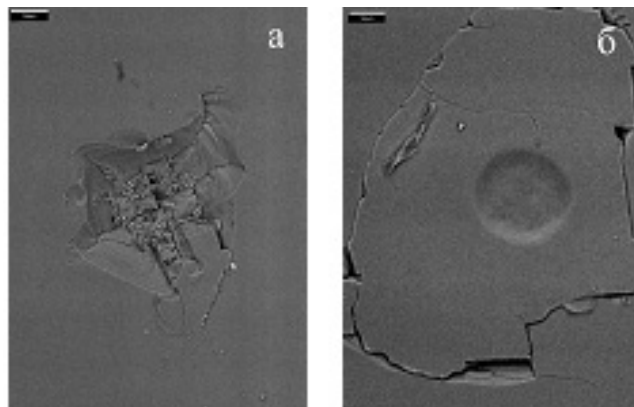


Рис. 1. Двумерные изображения кратеров, полученные в результате повторных экспериментов по ЛА синтетического кварца при частоте лазерных импульсов 5 Гц и мощности 0.9 мДж, диаметре пучка 150 мкм и числе импульсов 50.

ности аналитического сигнала с особенностями локальной кристаллохимии минерала (его строением и химическим составом, свойствами поверхности и др.) в общем случае, по-видимому, не представляется возможным.

Воспроизводимость результатов для сульфидных и ряда силикатных образцов оказалась неудовлетворительной. Установлено, что, например, для сульфидных образцов (галенит, пирит, молибденит, антимонит, сфалерит, халькопирит) использование высокой (20 Гц) частоты повторения импульсов ведет к значительному неконтролируемому разбрызгиванию пробы, в то время, как при частоте лазерного излучения в 5 Гц этот эффект незначителен. Отмечено, что разбрызгивание и оплавление пробы существенно ухудшают аналитические характеристики ИСП-МС-ЛА-анализа – его точность и воспроизводимость результатов, поэтому важен выбор оптимальной частоты повторения импульсов. То же самое относится и к выбору мощности лазерного пучка. При низких энергиях нам не удавалось испарить достаточное количество пробы для анализа на масс-спектрометре, в то время, как использование больших энергий является иногда слишком грубым воздействием на исследуемый объект, что не позволяет нам работать с малыми зернами образца.

Для некоторых проб минералов при использовании излучения с длиной волны 266 нм не удается добиться необходимой воспроизводимости процесса испарения. На рис. 1 представлены кратеры, полученные в монокристалле синтетического низкопримесного (низкодефектного) кварца, оптически прозрачного и достаточно однородного по составу и свойствам; показано, что при одинаковых условиях процесс испарения остается неконтролируемым и сопровождается растрескиванием пробы; каких-либо закономерностей в образовании кратеров обнаружить не удается. Только исполь-

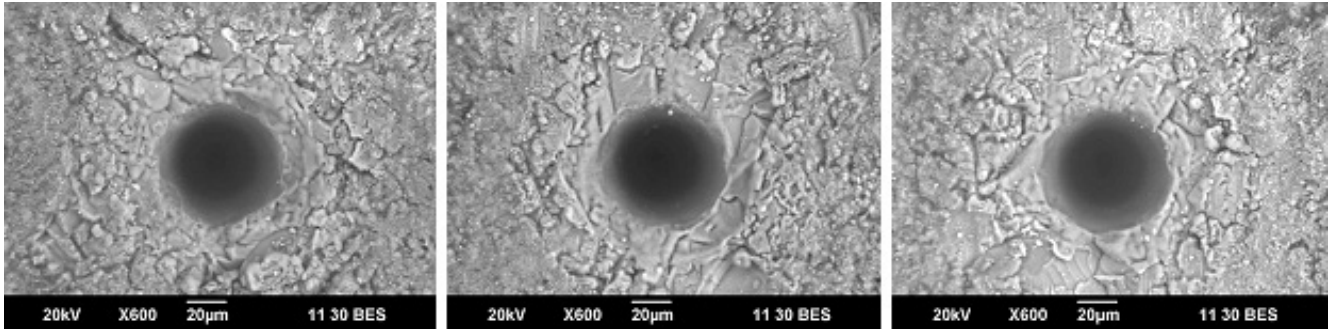


Рис. 2. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции силиката (CO NIST-612).

Результаты трех параллельных измерений. Частота повторения импульсов 20 Гц; число импульсов 200; диаметр лазерного пучка 50 мкм; мощность 0.9 мДж.

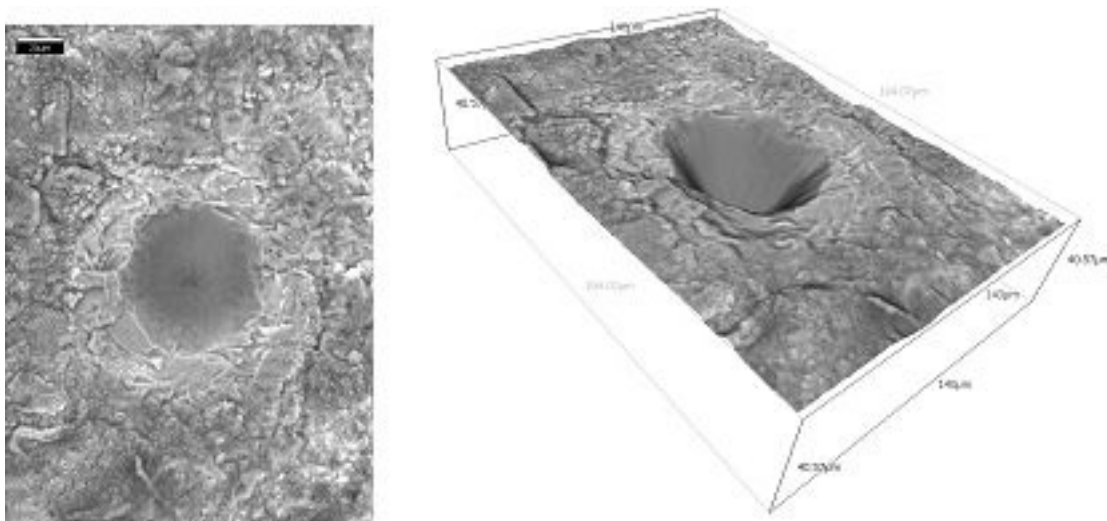


Рис. 3. Типичное двумерное (а) и трехмерное (б) изображение кратера, полученного при ЛА силиката (CO NIST-612) при частоте лазерных импульсов 5 Гц, диаметре лазерного пучка 50 мкм и мощности 0.9 мДж.

зование более коротковолнового излучения с длиной волны 213 нм уменьшает вероятность образования трещин и разбрызгивание материала. Заметим при этом, что в пробах менее прозрачного кварца, имеющего более низкую степень кристалличности и более высокое содержание примесных и собственных дефектов структуры, использование излучения с длиной 266 нм дает вполне удовлетворительные результаты: оплавления, резких сколов и выброса частей материала не наблюдается. Ранее [3, 6, 7] отмечались преимущества использования коротковолнового излучения с длиной волны менее 266 нм для испарения прозрачных материалов, в частности, кальцита, прозрачного силикатного стекла и др.; при этом удавалось свести к минимуму количество крупных частиц микронного размера, фиксируемых в аэрозоле.

Исследования силикатного стандартного образца (СО) NIST-612 показали прекрасную воспроизводимость результатов, основанную на визуальном сравнении фотографий кратеров, обра-

зуемых при ЛА (рис. 2); на рассчитанных при помощи программного продукта Mex 5.1 (рис. 3), а также зафиксированных при этом аналитических сигналов элементов. В данном случае выбор максимальной частоты лазерных импульсов (20 Гц) и мощности 0.9 мДж более обоснован. То же самое можно сказать и о таких фосфатных образцах, как апатиты (рис. 4).

Как уже говорилось ранее, особую роль в исследованиях изучения взаимодействия лазера с различными типами геологических объектов несет в себе возможность оперировать не только визуальными (фотографии), но и расчетными данными (объем кратера). Полученные 3D-изображения кратеров (рис. 3) использованы для оценки их топологии, глубины и объема, а также для расчета количества испаренного вещества. Однако, для получения достоверной информации стоит обратить и особое внимание на выбор специальных условий съемки получаемых в методе ИСП-МС-ЛА кратеров на микроскопе JEOL. Показано, что это игра-

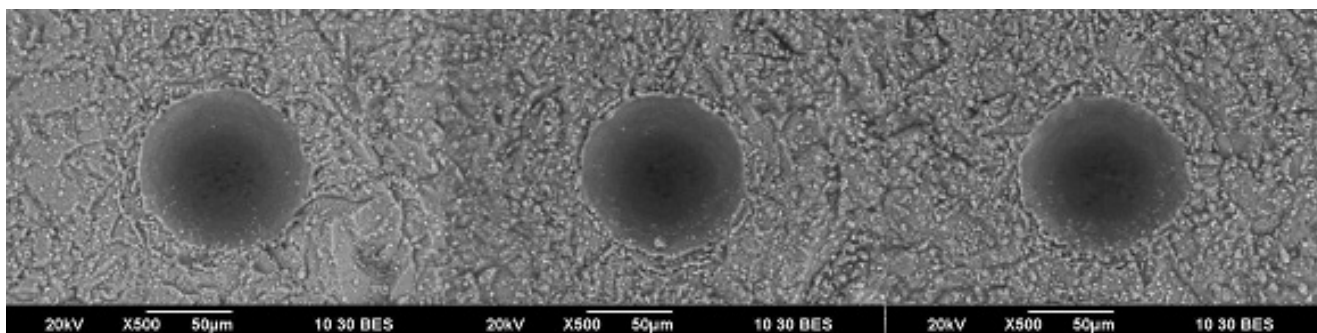


Рис. 4. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции апатита.

Результаты трех параллельных измерений. Частота повторения импульсов 20 Гц, число импульсов 200, диаметр лазерного пучка 100 мкм, мощность 0.9 мДж.

ет огромное значение при получении качественных 3D-изображений. Нами были проведены эксперименты по варьированию угла съемки с целью выбора и разработки универсальной для всех типов объектов методики. Поскольку глубина кратеров для исследования может варьировать в широких пределах и иногда достигать сотню микрон, то наиболее показательной в данном случае является возможность получать качественные 3D-изображения глубоких кратеров. Таким образом, мы рекомендуем использовать построение трехмерных изображений, получаемых в результате обработки одновременно трех изображений, снятых под разными углами (-5° , 0° , 5°) поворота предметного столика с образцом, что позволяет нам, в отличие от съемки с двух углов (0° и 12°), достигать дна глубоких кратеров, получаемых в результате того, что время измерения образца (которое составляет порядка 10–15 с. в зависимости от числа анализируемых элементов) увеличивается за счет необходимой задержки считывания сигнала, в течение которой проба испаряется под воздействием лазера, формируется аэрозоль, переносится в горелку масс-спектрометра, а сигнал выходит на насыщение. Данная величина была определена эмпирически. На рис. 5 представлены кривые зависимостей интенсивности элементов во времени при абляции силикатного образца NIST-612, где стрелками обозначены моменты включения и выключения лазера.

В итоге, оценивая все полученные нами данные, можно сформулировать несколько общих рекомендаций для создания методик микроэлементного анализа геологических образцов методом ИСП-СМ-ЛА.

В первую очередь создание методики зависит от конкретной аналитической задачи. При анализе мелких зерен и включений необходимо адекватно оценить возможности метода и выбрать оптимальные параметры лазера. При этом для большинства элементов зависимость получаемого на выходе масс-спектрометра сигнала от мощности, частоты повторения импульсов и диаметра пучка лазерного излучения является прогнозируемой – сиг-

нал пропорционально увеличивается с ростом этих параметров. Однако при этом увеличение сигнала находится в противоречии с требованием повышения локальности анализа с диаметром лазерного пучка не выше 50 мкм. Также снижение мощности увеличивает локальность анализа, но при низкой мощности не удается испарить достаточное количество пробы для выполнения анализа на масс-спектрометре. Повышение мощности вызывает увеличение аналитического сигнала; однако во многих случаях использование повышенной мощ-

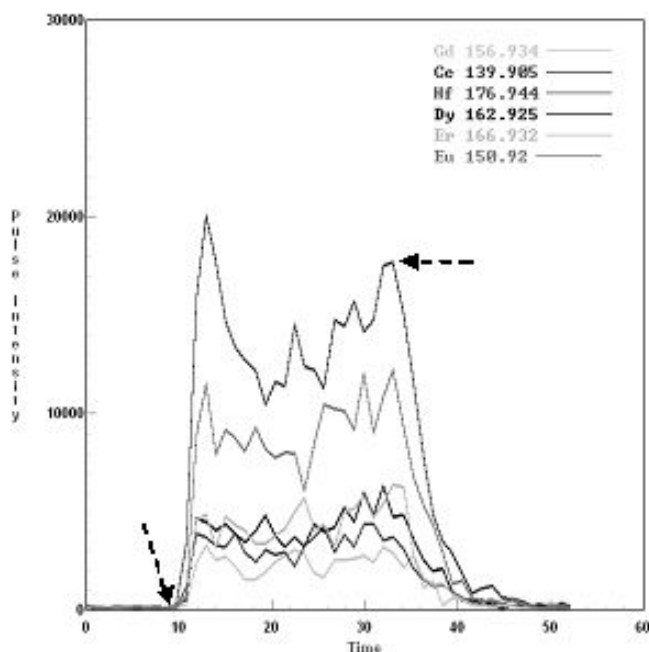


Рис. 5. Интенсивности по некоторым элементам, получаемые в реальном времени при абляции силикатного образца NIST-612 (National Institute of Standards and Technology).

Стрелками обозначены моменты включения и выключения лазера. Параметры лазерного излучения: частота повторения импульсов 20 Гц, диаметр лазерного пучка 50 мкм, мощность 0.9 мДж.

ности недопустимо из-за малого размера зерен минералов (их существенной зональности, микрогетерогенности).

При анализе многих силикатных и фосфатных минералов следует выбирать максимально доступную при данных условиях аналитической задачи частоту повторения импульсов, мощность и диаметр пучка. Показано, что в большинстве случаев результаты повторных экспериментов при этом хорошо воспроизводимы и увеличение этих параметров позволит (порой в значительной степени) увеличить чувствительность метода.

При анализе сульфидных минералов снижение частоты импульсов при ЛА приводит к уменьшению стабильности аналитического сигнала и снижению отношения сигнал/шум; при повышении частоты происходит потеря "аналита" вследствие разбрызгивания или сколов частей пробы. Ранее отмечалось [8], что для предотвращения трещин и сколов кратеров при ЛА соотношение его глубины к ширине должно быть порядка 1:1 или меньше, что обеспечивается при частоте повторения лазерных импульсов в 2–5 Гц.

Также при разработке методики стоит обратить внимание на общее время измерения. Оно будет зависеть от количества определяемых элементов, а также будет увеличиваться за счет необходимой задержки считывания сигнала. В среднем, общее время локального микроэлементного анализа в точке составляет 20–25 с, что вносит свои ограничения на размер анализируемых зерен.

При необходимости локального анализа включений микронного размера (50–100 мкм) возникает необходимость уменьшения диаметра лазера менее 50 мкм, частоты импульсов (5–10 Гц) и мощности лазера, что порой снижает пределы обнаружения вплоть до сотых долей процентов (0.0n%).

Выводы. Получены систематические экспериментальные данные по влиянию параметров лазерного излучения на приставке LSX-500 с лазером YAG:Nd на ряд силикатных (циркон, кварц и др.), фосфатных (монацит, апатит и др.) и сульфидных (галенит, пирит, молибденит, антимонит, сфалерит, халькопирит и др.) минералов и кварцевых стекол. Дополнена база данных и атлас кратеров испарения вещества пробы с использованием электронной сканирующей микроскопии; выбраны оптимальные условия съемки образцов на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM6390LV с последующей их обработкой и построением 3D-изображений с использованием программного продукта Mex 5.1; выполнен анализ стереоизображений кратеров, изучена их форма и размеры, проведен расчет количества испаренного вещества. Сформулированы рекомендации по выбору параметров лазерного излучения относительно испарения определенных видов образцов (силикатов, фосфатов, сульфидов), а также

созданию методик микроэлементного анализа различных геологических объектов.

Автор благодарит за предоставленные образцы В.П. Молошага, Е.С. Шагалова, Ю.В. Ерохина (ИГТ УрО РАН), Е.В. Бурлакова (УГГА).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ для молодых ученых № 12-03-31468 мол а и гранта молодых ученых УрО РАН (проект № 13-5-НП-472) в Центре коллективного пользования УрО РАН "Геоаналитик".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М: Энергоатомиздат, 1985. 128 с.
2. Вотяков С.Л., Адамович Н.Н. О процессах лазерного испарения и использовании водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов // Литосфера. 2011. № 4. С. 56–69.
3. Guillong M., Horn I., Gunther D. A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP MS // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2003. 18. P. 1224–1230.
4. Gunther D., Koch J. Formation of aerosols generated by laser ablation and their impact on elemental fractionation in LA-ICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues (P. Sylvester, ed.) // Mineal. Assoc. Can. Short Course Series. 2008. 40. P. 19–34.
5. Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Reviews in mineralogy and geochemistry. ZIRCON // Mineralogical society of America. 2003. V. 53.
6. Horn I., Gunther D., Guillong M. Evaluation and design of a solid state 193 nm OPO Nd:YAG laser ablation system // Spectrochim. Acta B. 2003. 58. P. 1837–1846.
7. Jeffries T.E., Jeckson S.E., Longerich H.P. Application of a frequency quintupled Nd:YAG source ($\lambda = 213$ nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals // J. Analyt. Atom. Spectrom. 1998. 13. P. 935–940.
8. Kosler J. Laser ablation sampling strategies for concentration and isotope ratio analyses by ICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues (P. Sylvester, ed.) // Mineal. Assoc. Can. Short Course Series. 2008. 40. P. 79–92.
9. Seydoux-Guillaume A.-M., Freyrier R., Poitras F. et al. Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite // Eur. J. Mineral. 2010. 22. P. 235–244.
10. Sylvester P.J. A practical guide to platinum-group element analysis of sulfides by laser-ablation ICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and applications (P. Sylvester, ed.) // Mineal. Assoc. Can. Short Course Series. 2001. 29. P. 203–212.
11. Walting J.R., Herbert H.K., Abell I.D. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of selected sulphide minerals // Chemical Geology. 1995. V. 124. P. 67–81.