

ОСОБЕННОСТИ ИСПАРЕНИЯ МИНЕРАЛОВ В МЕТОДЕ LA-ICP-MS

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

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Adamovich@igg.uran.ru

Многие аналитические лаборатории, работающие в области наук о Земле, оснащены масс- (эмиссионными) спектрометрами с индуктивно связанной плазмой и приставками для лазерной абляции проб типа Solis-500, LSX-500, UP-193FX и др. Однако две основные нерешенные проблемы сдерживают широкое использование этого метода для локального анализа 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 процесса лазерного испарения минералов как функции их состава, степени кристалличности, возраста, генезиса и развитие на этой основе методики масс-спектрометрического анализа их локального микроэлементного состава.

Объекты и методы исследования. Ряд силикатных (циркон, кварц и др.), фосфатных (монацит, апатит и др.) и сульфидных (галенит, пирит, молибденит, антимонит, сфалерит, халькопирит и др.) минералов. Экспериментальные исследования выполнены на масс-спектрометре ELAN 9000 с приставкой LSX-500 (лазер YAG:Nd, длина волны 266 нм, энергия 0.25–0.9 мДж, частота повторения импульсов 1–20 Гц, количество импульсов 50–200, диаметр пятна 50–200 мкм, длительность импульса < 10 нс). Микроизображения проб получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM6390LV.

Результаты и обсуждение. Получен и проанализирован большой объем экспериментальных данных по влиянию параметров лазерного излучения на ряд минералов и кварцевых стекол; начато формирование электронной базы данных и атласа кратеров испарения вещества пробы (рис. 1–4); проанализированы стереоизображения кратеров (рис. 5), изучена их форма и размеры с использованием программного продукта Mex 5.1, рассчитана масса испаренного вещества (рис. 6).

Установлено, 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. Проанализированы особенности испарения минералов – степень оплавления краев, разбрызгивание, растрескивание проб и др. при вариациях параметров лазерного излучения – частоты повторения импульсов, энергии и др. Отмечено, что

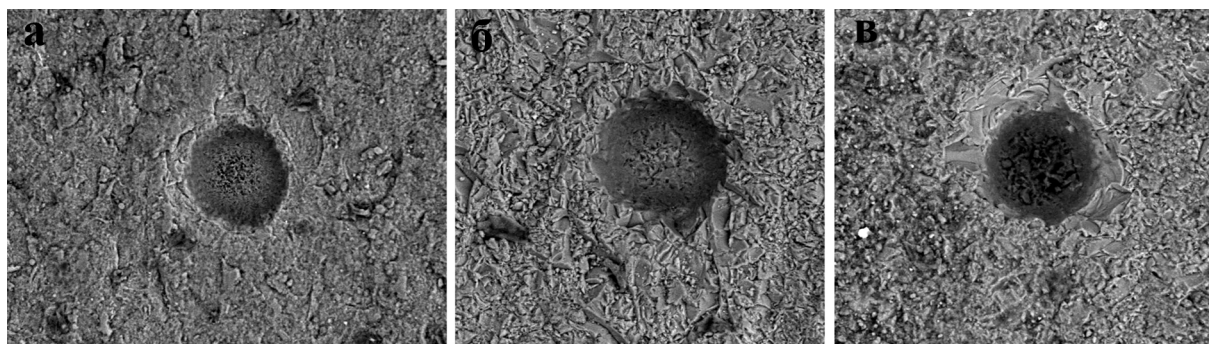


Рис. 1. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции в природном кварце различной степени кристалличности (в халцедоне (а), молочно-белом кварце (б) из месторождения г. Хрустальная, Средний Урал) и в синтетическом кварце (в). Мощность лазера 0.675 мДж. Данные СЭМ.

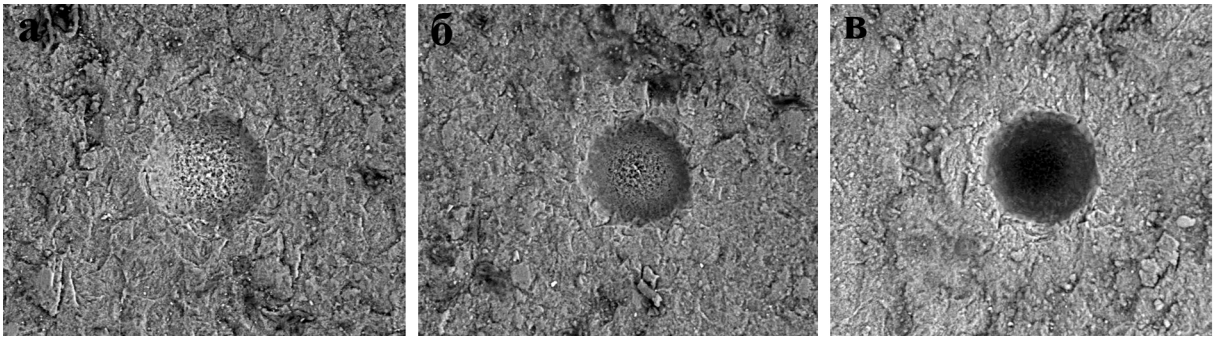


Рис. 2. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции в халцедоне при использовании 50 (а), 100 (б) и 200 лазерных импульсов (в). Данные СЭМ.

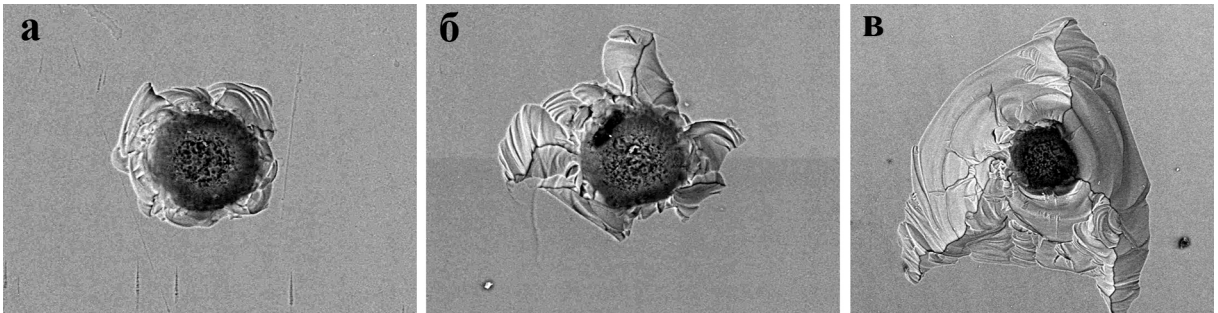


Рис. 3. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции в кварцевом стекле при различной частоте лазерных импульсов – 1 (а), 10 (б) и 20 Гц (в). Данные СЭМ.

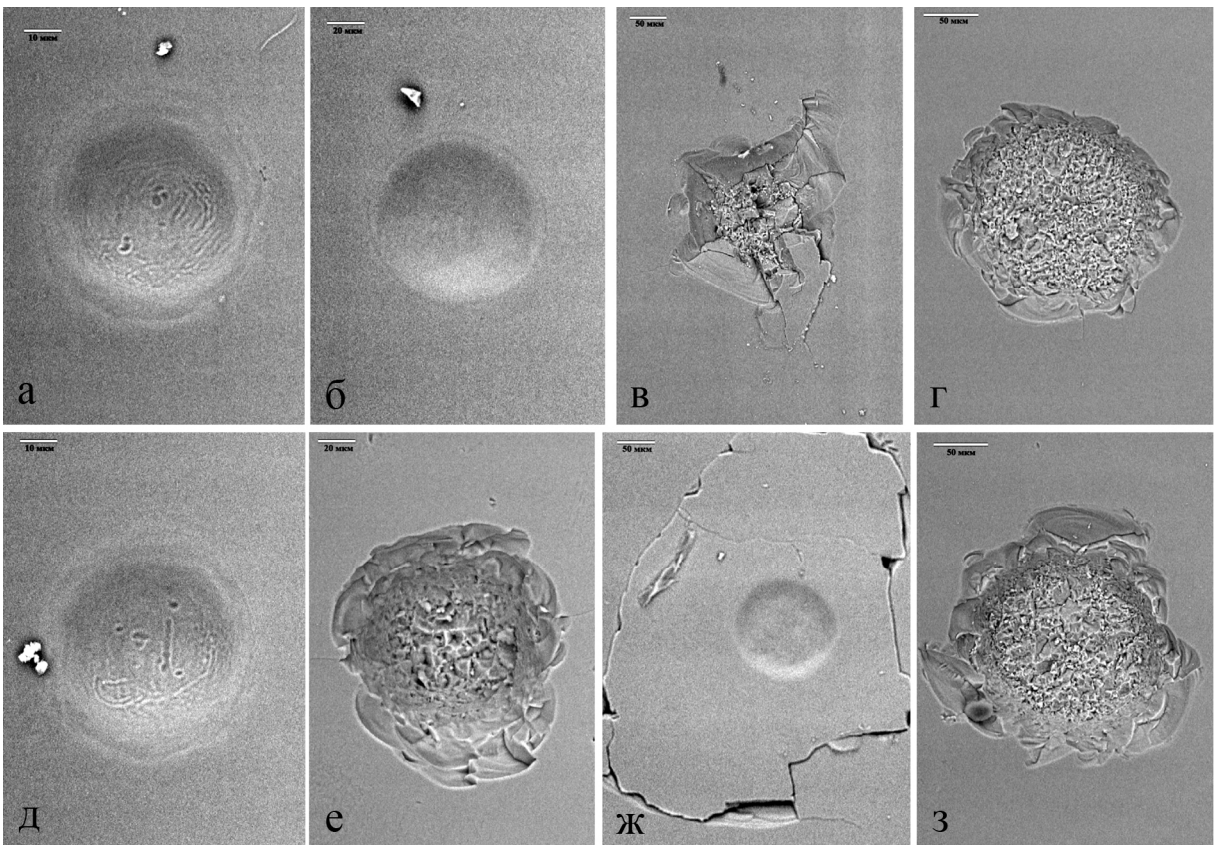


Рис. 4. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции в монокристалле синтетического кварца. Частота повторения импульсов 5 Гц; число импульсов 50; диаметр лазерного пучка 50 (а, д), 100 (б, е), 150 (в, ж) и 200 мкм (г, з); мощность 0.9 мДж. По вертикали – результаты повторных экспериментов. Данные СЭМ.

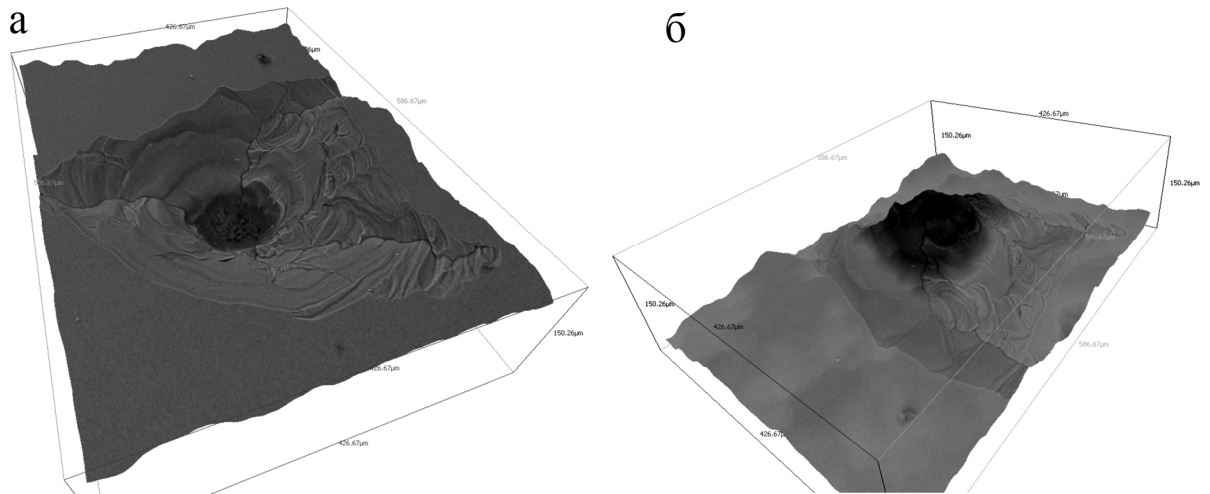


Рис. 5. Стереорезультаты изображения кратера, полученного при лазерной абляции в кварцевом стекле при частоте лазерных импульсов 20 Гц, построенные с использованием программного пакета Mex 5.1 по данным растровой электронной микроскопии.

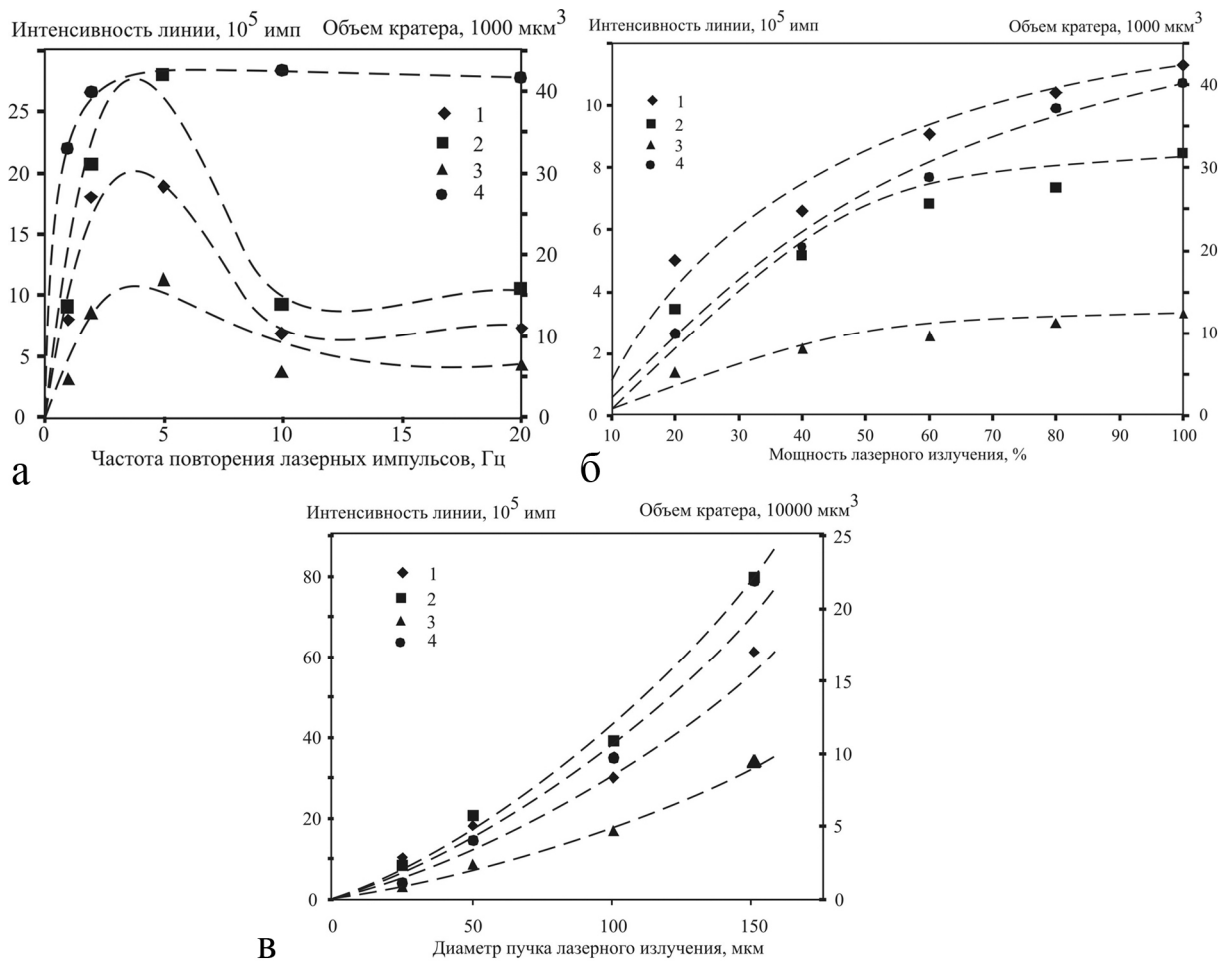


Рис. 6. Типичные зависимости относительных интенсивностей линий изотопов серы ^{34}S , железа ^{54}Fe , ^{57}Fe и объема кратера в пирите от частоты повторения лазерных импульсов (а), мощности лазерного излучения (б) и диаметра лазерного пучка (в). Диаметр лазерного пучка 50 мкм, число импульсов 50, 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).

разбрызгивание и оплавление пробы значительно ухудшают аналитические характеристики методики – точность и воспроизводимость результатов (для ряда проб, в частности, синтетического кварца процесса испарения характеризуется плохой воспроизводимостью формы кратера, рис. 4). Важен выбор оптимальной частоты повторения импульсов; при низкой частоте абляции не удается получить стабильный аналитический сигнал; при высокой – происходит потеря «аналита» вследствие разбрызгивания пробы. Зависимость получаемого на выходе масс-спектрометра сигнала от мощности и диаметра пучка лазерного излучения является прогнозируемой – сигнал пропорционально увеличивается с ростом этих параметров (рис. 6). 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.

Работа выполнена в рамках программ РАН № 23 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов», № 20 фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов», а также в рамках интеграционной программы УрО РАН «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах», при поддержке грантов РФФИ № 09-05-00513 и 10-05-00326.