

# PRACOVIŠTĚ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE A MIKROANALÝZY: VYTVÁŘENÍ SPOLEČNÝCH PRACOVIŠŤ – CESTA K INTEGRACI VÝZKUMU, VÝUKY A PRAXE

Centre of Electron Microscopy and Microanalysis: establishing of joint laboratories as a way to integration of education, basic and applied research

**Petr Sulovský, Renata Čopjaková, Radek Škoda**

Pracoviště elektronové mikroskopie a mikroanalýzy – společné zařízení PŘF MU a ČGS, Kotlářská 2, 61137 Brno;  
e-mail: sulovsky@sci.muni.cz, copjakova@cgu.cz, rskoda@sci.muni.cz

**Key words:** joint laboratory, electron microprobe, electron microscopy, analytical capabilities

## Abstract

The article describes the analytical capabilities of a new microanalytical facility, established jointly by the Masaryk University in Brno and the Czech Geological Service. The core instrument of the Centre of Electron Microscopy and Microanalysis is an electron microprobe CAMECA SX100, equipped with 5 WD spectrometers (two of them with large LIF and PET crystals, three with layered crystals for light element analysis), an ED analysis system PGT, SE, BSE detectors, CL camera, and a built-in optical polarizing microscope).

## Úvod

Jednou z cest ke zvyšování úrovně základního i aplikovaného výzkumu je za současné ekonomické situace vytváření společných pracovišť, která vznikají spojením finančních prostředků i lidského potenciálu více organizací, zabývajících se výzkumem v podobných či shodných oborech. Jako příklad takové spolupráce můžeme uvést realizaci společných pracovišť Přírodovědecké fakulty a České geologické služby. Po vzniku společné Laboratoře migrace polutantů (2001) na jaře roku 2003 vzniklo na půdě PŘF MU Pracoviště elektronové mikroskopie a mikroanalýzy jako další společné pracoviště Přírodovědecké fakulty Masarykovy University a České geologické služby. Jeho stěžejním vybavením je ze společných prostředků zakoupená nová elektronová mikrosonda CAMECA; ze staršího vybavení Ústavu geologických věd na ně byl

dále převeden řádkovací elektronový mikroskop CamScan 4DV s analyzátory Link a Microspec a zařízení na napařování a naprašování vzorků.

## Vybavenost mikrosondy

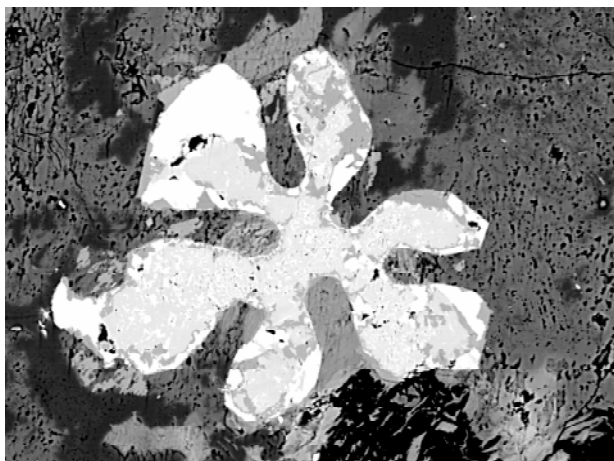
Elektronová mikrosonda CAMECA SX100 je vybavena pěti krystalovými (WD) spektrometry a energiově disperzním (ED) analyzátorem. Každý WD spektrometr je osazen dvěma nebo čtyřmi krystaly, jejichž vhodnou kombinací lze optimalizovat dobu trvání měření pro různé typy analýz. Vedle běžných krystalů (TAP, LIF, PET), umožňujících analýzu základních prvků jsou k dispozici i speciální vrstvené krystaly pro analýzu lehkých prvků (PC0 pro Na - N, PC1 pro F - C, PC2 pro O - B). Dva ze spektrometrů jsou osazeny velkoplošnými krystaly LLIF a LPET s citlivostí několikanásobně vyšší než klasické



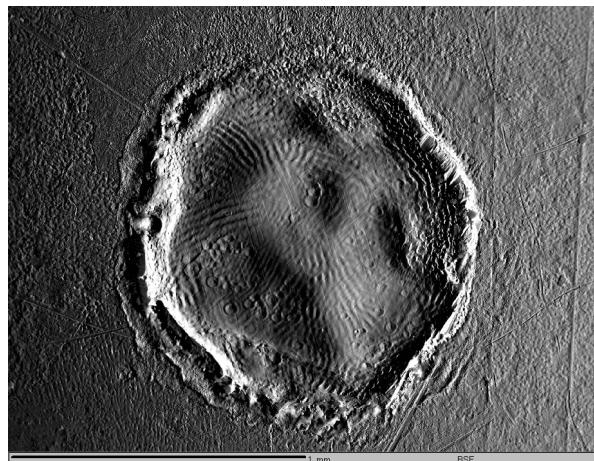
Obr. 1 – Snímek netopýřích chlupů ze Zbrašovských aragonitových jeskyní. Snímek v sekundárních elektronech.  
Fig. 1 – Secondary electron image of bat's hair from Zbrašov Aragonite Caves.



Obr. 2 – BSE fotografie zirkonu, používaná při zařazování v Pupinově typologii zirkonů. Vzorek D. Wilimského.  
Fig. 2 – Backscattered electron image of zircon, used to classify its morphology after Pupin. Sample of D. Wilimský.



Obr. 3 – BSE obraz améboidního agregátu ilmenitu (bílý), rutilu (středně šedý) a titanitu (tmavě šedý) v těšínitu. Materiál A. Trundové. Delší hrana fotografie je 200  $\mu\text{m}$ .  
 Fig. 3 – Backscattered electron image of amoeboid aggregate of ilmenite (white), rutile (medium grey) and titanite (dark grey) in teschenite. Sample of A. Trundová. The longer dimension of the photograph is 200  $\mu\text{m}$ .



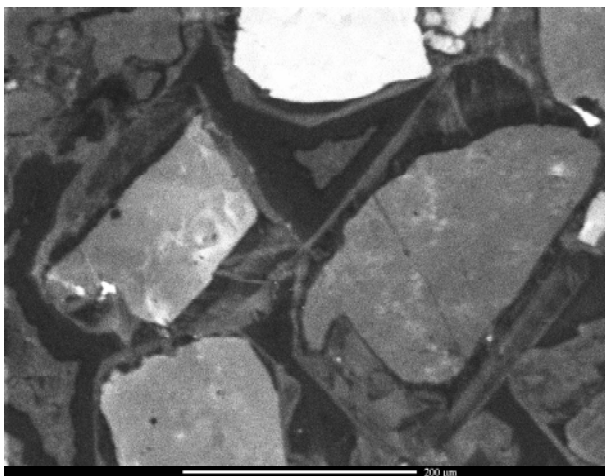
Obr. 4 – Modulární struktury vzniklé redepozicí laserem odtaveného zinku na pozinkovaném plechu, zobrazené v modu BSE-T. Materiál A. Hrdličky.  
 Fig. 4 – Modular structures formed by redeposition of zinc ablated by laser from zinc-coated iron sheet, displayed in BSE-T mode. Material of A. Hrdlička.

krystaly LIF a PET. Součástí přístroje je i optický polarizační mikroskop napojený na CCD kameru, umožňující pozorovat vzorek v procházejícím (výbrusy) nebo odraženém světle a kamera zachycující záření katodové luminiscence (CL). Urychlovací napětí lze nastavit v rozsahu od několika set V do 40 kV a proudy od 0,3 nA do 300 nA (bez automatické regulace až 30  $\mu\text{A}$ ). Zpětnovazebná regulace proudu zajišťuje jeho dlouhodobou stabilitu řádově 0,1 %. Posun stolku s držákem vzorků na určené souřadnice je s přesností mikrometru.

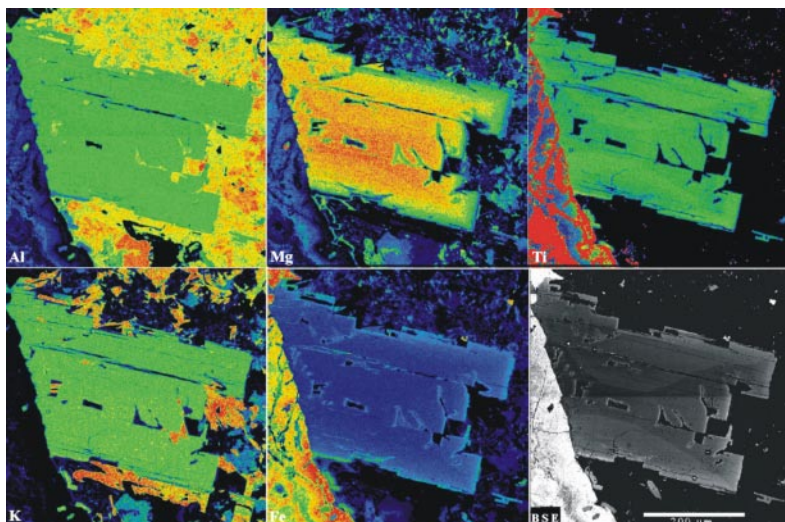
#### Nároky na kvalitu a charakter vzorků

Na kvalitu povrchu vzorků jsou při WD analýze, jež je hlavním analytickým nástrojem využívaným na naší mikrosondě, kladeny mnohem vyšší nároky, než je tomu u ED analýzy. Rozhodující je především podmínka kolmosti analyzovaného povrchu vzorku vůči elektronovému svazku. Jejím dodržení by měla napomáhat konstrukce držáků vzorků s takzvaným systémem „top reference“ (svrchní referenční roviny), který zároveň slouží k zajištění vodivého spojení uhlíkem napařeného povrchu preparátu se stolcem mikrosondy. Tento systém ovšem bezchybně funguje s takovými druhy preparátů, pro které je konstruován, tj. pro válcovité nábrusy s průměrem co nejblíže 1 palci (25,4 mm) a/nebo petrografické výbrusy o standardních rozměrech 25 x 37 x 1,5 mm. K dispozici jsou tři držáky vzorků: držák pro 6 válcovitých nábrusů o průměru 25,4 mm a výšce max. 20 mm, držák na dva válcovité nábrusy téže velikosti + dva výbrusy, a držák na čtyři výbrusy. Při výměně vzorku trvá obnovení vakua v komoře mikrosondy jen cca 5 – 8 minut, u porézniích a plynujících preparátů je optimálního vakua dosaženo až za hodinu i déle, proto je vhodné takové vzorky dobře prosytit pryskyřicí.

Pro získání kvalitních, přesných kvantitativních analýz je také potřeba, aby tloušťka napařené vrstvy uhlíku byla na celém preparátu konstantní a stejná jako tloušťka uhlíkové vrstvy na použitých standardech, tj. cca 250 nm. Na našem pracovišti je k dispozici vakuová napařovačka SemCarb, a nově repasované klasické vakuové napařovací zařízení Edwards s rotací vzorků. První z nich sice umožňuje napařit 1 várku preparátů (3 výbrusy nebo 6 – 8 nábrusů, eventuálně jejich kombinaci) za poměrně krátkou dobu (do 20 minut), ale tloušťka napařené vrstvy je obtížně regulovatelná a také nemusí být zcela rovnoměrná. Rovnoměrně silného napaření standardní tloušťky lze dosáhnout v napařovačce Edwards, i když celá procedura vzhledem k mnohem většímu vakuovému objemu je časově náročnější (2 – 2,5 hodiny).



Obr. 5 – Katodoluminiscenční obraz výbrusu ze silicitu dobře dokumentuje autigenní dorůstání křemene a zonálnost výplně pórů. Vzorek K. Malého.  
 Fig. 5 – Cathodoluminescence image of a polished thin section of silicite documents the authigenic overgrowing of quartz and zonality of pore fillings. Sample of K. Malý.



Obr. 6 – Příklad souboru distribucí prvků v zrně biotitu s kombinací klasické (Mg, Fe) a přesýpátkové (Ti) zonálnosti. Těšínit; vzorek A. Trundové.

Fig. 6 – Example of a set of elemental X-ray maps in a biotite grain with a combination of classical (Mg, Fe) and hourglass zoning. Analcime gabbro (teschenite); sample of A. Trundová.

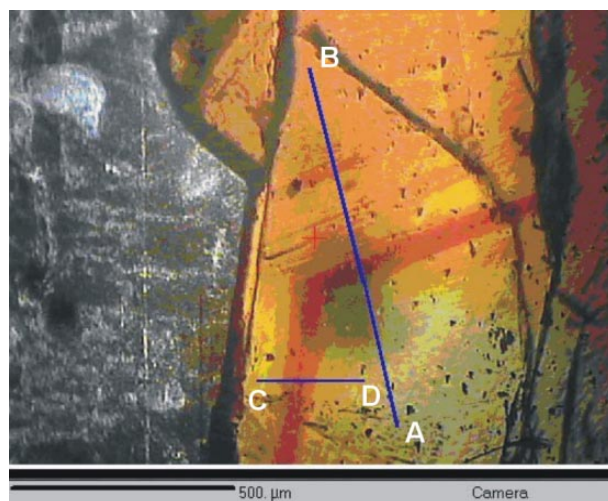
### Způsoby zobrazení

Povrch vzorku lze zobrazovat tradičně v sekundárních (SE) a zpětně odražených (BSE) elektronech. SE umožňují zobrazení morfologie (obr. 1) – zobrazení prostorových vztahů mezi fázemi, přesné určování typologie zirkonů podle Pupina (obr. 2), studium mikrofosilií aj. V BSE zobrazení jsou pozorovatelné rozdíly v chemickém složení menší než 0,1 protonového čísla Z (obr. 3). Vhodnou kombinací tří z šesti segmentů BSE detektorů lze dosáhnout tzv. topografického BSE obrazu (obr. 4). Zařízení snímající katodovou luminiscenci umožňuje zobrazení pouze v odstínech šedé, přesto lze toto zobrazení velmi dobře využít např. k rozlišení různých generací křemene (obr. 5) či karbonátů a jednotlivých růstových zón vhodných minerálů (monazit, apatit, zirkon, živce, křemen aj.). Barevný odstín luminiscence lze pozorovat na stínítku barevného TV monitoru. Barevné snímky z optického mikroskopu lze ukládat přímo na disk (obr. 7).

Grafický výstup z elektronové mikrosondy představují také RTG distribuce prvků („prvkové mapy“) a koncentrační profily. V obou případech může být zobrazován signálem bud signál z WD, nebo z ED spektrometru, avšak ED spektrometr má mnohem horší spektrální rozlišení. Tato nevýhoda může být někdy vyvážena skutečností, že na ED mapách se ani při minimálním dosažitelném zvětšení neprojevuje nerovnoměrnost v intenzitě signálu, s jakou se naopak běžně setkáváme u WD (tzv. defokusace). Při mapování větších zorných polí (nad 100 x 100 µm) je vhodný pomalý pohyb vzorkem při stacionárním, kolmo na něj dopadajícím svazku. Délka trvání plošné distribuce je významně závislá na požadovaném rozlišení a délce setrvání svazku na jednom obrazovém elementu (pixelu). K získání dobře prokreslené distribuce stopového prvku (např. Y v granátu) je potřeba i šesti hodin; většinou však postačuje na jednu distribuci včetně snímání pozadí 3 – 5 hodin (obr. 6). V podstatě všechny zmíněné vlastnosti jako plošné distribuce mají i liniové skeny. Čas potřebný k načtení profilu je mnohonásobně kratší. Z toho důvodu je mnohdy – např.

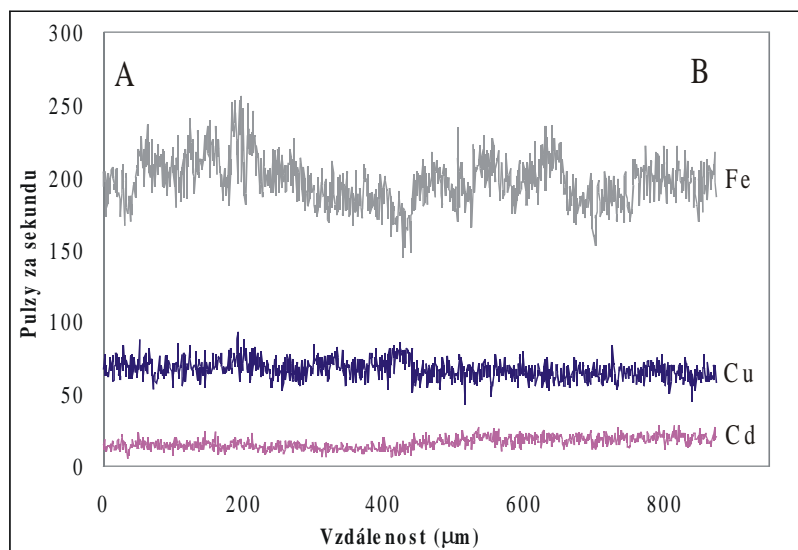
při studiu zonálnosti zrn (obr. 7) či jevů difuze na rozhraní dvou fází vhodnější liniový sken (obr. 8), který lze získat u stopových prvků v dostatečné kvalitě za 15 – 30 minut. Jak plošné distribuce, tak koncentrační profily lze i kvantifikovat, takže stupnice k nim přiřazené jsou ve váhových %. Plošné distribuce (nejlépe i s načteným pozadím) lze také použít i ke zhotovení modální analýzy, která má oproti klasické modální analýze stanovené bodovou integrací v optickém mikroskopu výhodu větší přesnosti v určování jednotlivých fází (rozlišování živců aj); časová náročnost je u jemnozrnných hornin u obou metod srovnatelná, u porfyrických hornin je větší na mikrosondě.

Intenzita BSE signálu je přímo úměrná střednímu protonovému číslu snímaného místa, čehož lze využít při analýze obrazu pomocí některého volně dostupného či komerčního programu na analýzu obrazu (v našem případě



Obr. 7 – Zonálnost v zrně sfaleritu (Kučera et al., 2004). Snímek z CCD kamery, procházející světlo. Úsečkami jsou vyznačeny linie koncentračních profilů z obr. 8 a 9.

Fig. 7 – Zoning in a sphalerite grain (Kučera et al., 2004). Image captured from CCD camera, transmitted light. The abscissas delineate the concentration profiles from fig. 8 and 9.



Obr. 8 – Liniová analýza přes zrno zonálního sfaleritu (linie A-B na obr.7) – 1024 kroků, dwell time 0,9 s, délka analýzy 30 minut.

Fig. 8 – Linescan through the grain of zoned sphalerite (line A-B on fig.7) – 1024 steps, dwell time 0,9 s, analysis time 30 minutes.

SigmaScan), čímž lze při vhodně zvoleném kontrastu a jasů získat např. údaje o plošném zastoupení vybrané(-ných) fáze(-i), eventuálně i tvaru či orientaci jejich zrn.

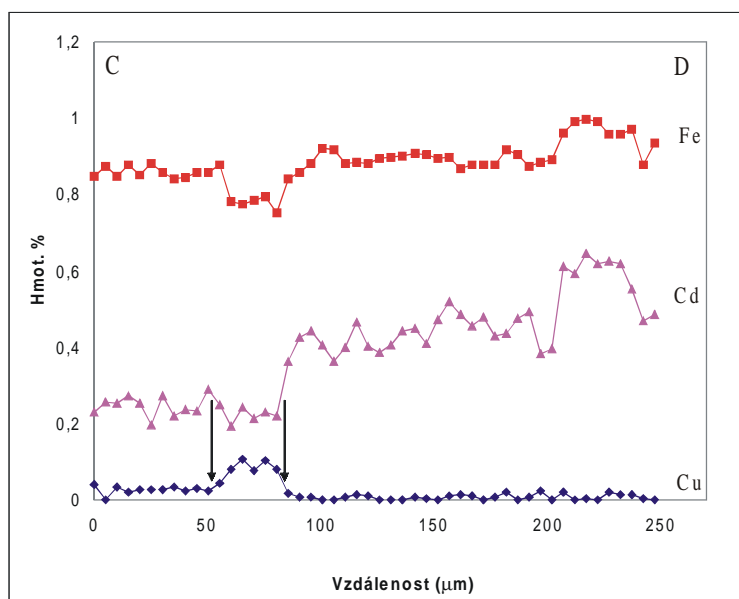
#### Kvalitativní analýza

Ke kvalitativní bodové analýze lze využít buď ED analyzátoru, nebo krystalových spektrometrů. Většinou dáváme přednost ED spektru, protože k jeho získání postačuje několik málo vteřin; načtení úhlového skenu postačujícího k určení hlavních i minoritních prvků trvá 2–10 minut; používáme jej tam, kde na základě ED spektra nelze spolehlivě rozhodnout některé koincidence, nebo pro ověření přítomnosti lehkých prvků.

#### Kvantitativní analýza

Ke kvantitativní analýze používáme vlnově disperzní analýzu. Z hlediska efektivity využití přístroje je významná skutečnost, že naše mikrosonda umožňuje měřit až pět prvků

najednou. Přesto je důležité, aby si každý uživatel předem stanovil priority, podle kterých se následně volí kombinace analytických čar a časů načítání – zda je pro něj důležitější větší počet analýz při menší citlivosti, nebo menší počet analýz, ale se stanovenými obsahy stopových příměsí. Volba analytické čáry se řídí možnými koincencemi (P na TAP nebo na PET podle obsahu Ca) a požadovanou citlivostí (pro vyloučení koincidence je někdy nutné volit méně citlivou čáru). Délka trvání analýzy kromě počtu analyzovaných prvků a jejich rozložení mezi jednotlivé spektrometry závisí na tom, s jakou citlivostí a přesností je požadováno stanovení zejména stopových prvků. Analýza běžných horninotvorných silikátů včetně 2–3 nejvýznamnějších minoritních prvků trvá 2,5–3,5 minuty. Pokud je vyžadováno i stanovení některých prvků, které „obsadí“ některý spektrometr na celou dobu analýzy (F na PC1), může se analýza protáhnout na 4 minuty. U analýzy akcesorických minerálů hraje mnohdy významnou roli stanovení většího počtu stopových prvků, což může čas potřebný k jedné analýze protáhnout až na 30 minut (allanit



Obr. 9 – Koncentrační profily vybraných prvků, sestavené z výsledků kvantitativních analýz, zhotovených s krokem 5 μm (úsek C-D na obr. 7). Šipky vyznačují tmavší zónu na obr. 7, na dolní ose jsou vzdálenosti v mikrometrech.

Fig. 9 – Concentration profiles of chosen elements, drawn up from results of quantitative spot analyses, taken with 5 mm step (line C-D on fig. 7). Arrows mark the darker zone in fig. 7; distances on the x-axis are in microns.

živce	Si, Al, K, Na, Ca, P, Fe, Ba ± Sr
amfiboly, pyroxeny, slidy	Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Cr ± F, Cl, V, Ba
granáty	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Mn, Cr, Ti, P, Y, Na, K ± REE, V, Ni, Zn
minerály sk. epidotu	Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Cr, ± REE
monazit, xenotim	P, Si, Al, U, Th, Pb, Ca, Y, Sc, REE
apatit	Ca, P, Si, Fe, Mn, V, Sr, Th, F, Cl, Y, REE
zirkon	Si, Zr, Hf, Al, P, U, Th, Pb, Ca, Fe, Sc, Y, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Ti
titanit	Ti, Si, Ca, Al, Nb, Ta, V, Fe, Mn, Mg, Zr, Sn ± REE, F, Sb
rutil	Ti, Nb, Ta, Fe, Mn, Zr, Sn, Si, Y, Ca, Cr, V
staurolit	Al, Si, Fe, Ti, Mg, Mn, Ca, Co, Zn, F
minerály sk. columbitu	Nb, Ta, Ti, W, Fe, Mn, Ca, Zr, Si, Mg, Y, Sn, U, Bi, Sc
karbonáty	Ca, Fe, Mn, Mg, Sr, Ba P, Si, Al, S,
turalíny	Si, Al, Fe, Mg, Mn, Na, Ca, K, Ti, P, Cr, F
spinelidy	Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Zn, V, Ti, Si, Ni
sírany, arsenáty, vanadáty, fosfáty	S, V, P, As, Si, Al, K, Mg, Fe, Ca, Cu, Pb, Zn, Ag, Bi, Co, Ni
sulfosoli, galenit (při 25 kV)	Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Pb, Bi, Sb, As, S, Se

Tab. 1 – Přehled nepoužívanějších sestav pro analýzu jednotlivých minerálů.

Tab. 1 – Overview of the most used setups for analysis of individual mineral species.

– 23 prvků včetně F). Výsledky bodových analýz, zhotovených na linii s pravidelným krokem lze rovněž prezentovat formou koncentračních profilů (obr. 9).

Řada minerálů, které jsou analyzovány na mikrosondě, obsahuje složky, které mohou během analýzy v důsledku ohřevu elektronovým svazkem tékat (H<sub>2</sub>O, Na, F aj). Aby se tento únik minimalizoval, používá se defokusovaný svazek, jehož energie je rozložena na větší plochu (obvykle 2 – 20 mikrometrů, u fází obsahujících velké množství slabě vázané vody i 20 – 50 mikrometrů). Defokusace lze vhodně využít i k získání průměrné analýzy z větší plochy, která se pokryje sítí částečně se překrývajících kruhových plošek defokusovaného svazku (náhrada silikátové analýzy celé horniny), která je vhodnější než načítání signálu vybuzeného svazkem rastrujícím větší plochu, neboť v tom případě v místech vzdálených od středu skenovaného pole není splněna difrakční podmínka ve větší míře, než je tomu na okraji kužele defokusovaného svazku.

Přehled nepoužívanějších sestav pro analýzu jednotlivých minerálů či skupin minerálů je uveden v tab. 1; (zahrnují i specializované sestavy pro řešení specifických úloh – tzv. chemického datování monazitu (Pertoldová et al. 2004), termo(bar)metrie, oxidimetrie). Soubor sestav se průběžně podle požadavků zákazníků rozšiřuje.

#### Literatura:

- Kučera, J. – Slobodník, M. – Sulovský, P. (2004): Chemické složení sfaleritů z kulmu Nížkého Jeseníku a kry Maleníku. Čas. Mor. Zem. Muzea, (v tisku)
- Pertoldová, J. – Breiter, K. – Sulovský, P. (2004): Granity v oblasti trojmezí České republiky, Rakouska a Bavorska. – Zpr. geol. Výzk. v R. 2003, ČGS Praha (v tisku).

#### Využití mikrosondy Cameca SX100

Součástí programového vybavení mikrosondy je automatizační program na zřetězování analýz (i různého typu) do větších bloků. Díky důslednému využívání této možnosti je naše mikrosonda prakticky v téměř nepřetržitém provozu. Mikrosonda je v pravidelném provozu od poloviny září 2003 a na jejím využití se zhruba stejnou mírou podílí Masarykova univerzita a Česká geologická služba. Pomocí elektronové mikrosondy není ovšem řešena jen čistě mineralogicko-petrologická problematika. Tento přístroj je využíván i k výzkumu v jiných oborech, za něž uvádíme např.:

- studium polychromie, určování technik zlacení a barevných pigmentů v restaurátorské praxi,
- zjišťování příčin vad materiálů (tzv. failure analysis),
- zjišťování složení nespalitelného zbytku plastických hmot,
- zjišťování forem výskytu anorganických kontaminantů,
- biodegradace betonu,
- zjišťování produktů zvětrávání stavebních a dekoračních kamenů a hmot,
- karsologie.