

ROMANO RINALDI *

LA MICROANALISI ELETTRONICA: STRUMENTAZIONE ED APPLICAZIONI MINERALOGICO-PETROGRAFICHE

RIASSUNTO. — La strumentazione tipica di un sistema completo per la microanalisi elettronica comprende: un complesso elettro-ottico per la generazione e collimazione degli elettroni, un microscopio ottico, una serie di spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda che comprenda le righe di emissione X di tutti gli elementi analizzabili (dal boro in su), un sistema di scansione degli elettroni, un sistema di rivelazione degli elettroni secondari, un calcolatore in linea per il controllo delle funzioni meccaniche e per il calcolo delle concentrazioni. In alternativa agli spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda si può avere uno spettrometro a dispersione di energia, ma coi limiti analitici che tale sistema comporta. Quest'ultimo difatti è meglio utilizzato come ampliamento di un sistema analitico a dispersione di lunghezza d'onda piuttosto che in sostituzione di questo.

La microanalisi elettronica è strumento indispensabile alle indagini mineralogico-petrografiche per le quali sia richiesta la conoscenza della composizione chimica di fasi complesse in volumi molto piccoli ($> 1 \mu\text{m}^3$). Esempi tipici dell'utilizzazione del metodo nelle scienze della terra sono: la caratterizzazione di nuove fasi, lo studio delle variazioni chimiche all'interno di una fase, l'analisi completa di molti minerali della stessa specie per lo studio delle condizioni di cristallizzazione.

Introduzione

Per microsonda elettronica si intende uno strumento che utilizza un fascio di elettroni finemente focalizzato per eccitare nel campione radiazioni X la cui analisi spettrale fornisce i dati di base per l'analisi chimica quantitativa su volumi dell'ordine di $1-10 \mu\text{m}^3$. Esistono due modalità di analisi spettrale: dispersione di lunghezza d'onda (WDS) e dispersione di energia (EDS). In modalità WDS si determinano tutti gli elementi dal numero atomico 5 in su in concentrazioni minime comprese tra $\sim 0,05\%$ per B e $\sim 0,005\%$ per U. Nella modalità EDS non si determinano in genere elementi al di sotto del numero atomico 11 e comunque con una risoluzione spettrale molto inferiore che in WDS e con una minore attendibilità quantitativa ma con un costo inferiore ed in un tempo generalmente più breve.

In questo articolo viene trattata solamente la strumentazione caratteristica della microanalisi WDS prescindendo dai principi di funzionamento. Per una trattazione completa dell'argomento si rimanda il lettore al libro « Microscopia Elettronica a Scansione e Microanalisi » di prossima pubblicazione e del cui Capitolo 6 sarà parte il presente articolo.

* Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Univ. di Modena, Via S. Eufemia 19, 41100 Modena

Il disegno base di una microsonda è abbastanza simile a quello di un microscopio elettronico a scansione (SEM) almeno per quanto riguarda il sistema elettro ottico. Inoltre recenti sviluppi della microanalisi EDS permettono l'adozione di tale sistema analitico come accessorio di qualsiasi SEM in commercio. Ci sono però dei requisiti tipici della microanalisi WDS che sono in conflitto con quelli propri di un SEM e viceversa. In generale un buon sistema microanalitico (EPMA = microsonda) comprende l'analisi WDS, oltre alla più facilmente ottenibile EDS, ed anche discrete capacità SEM, mentre un buon microscopio a scansione presenta notevoli limitazioni di capacità microanalitica WDS.

Tra i fattori strumentali tipici di una microsonda particolare attenzione deve essere rivolta alle caratteristiche costruttive fondamentali quali l'angolo di incidenza del fascio sul campione, l'angolo di emergenza dei raggi-X, la geometria degli spettrometri e la loro disposizione attorno al punto d'analisi. Altre caratteristiche tecniche che determinano la bontà di un sistema microanalitico comprendono: il tipo e la qualità del microscopio ottico, il meccanismo di posizionamento del campione e le dimensioni massime dei campioni, il grado di automazione e la modularità dello strumento nel complesso, l'affidabilità della meccanica e la stabilità dell'elettronica associate.

Le capacità di questo metodo analitico sono sfruttate con grande vantaggio nella soluzione di problemi analitici tipici di rocce e minerali. Alcuni esempi illustrati in questo articolo sono: la caratterizzazione di nuovi minerali, l'analisi dei minerali zonati, gli studi geotermometrici e geobarometrici.

Strumentazione

La generazione e la collimazione del fascio di elettroni in una microsonda sono ottenute secondo i medesimi principi adottati in un microscopio elettronico a scansione, tuttavia lo scopo principale per il quale viene utilizzato il fascio di elettroni nei due strumenti impone scelte costruttive diverse e in qualche misura antitetiche nell'uno o nell'altro dei due casi.

Per esempio, la necessità di disporre di un microscopio ottico, funzionante anche in luce trasmessa, e che sia possibilmente coassiale con quello elettronico, è imprescindibile in una microsonda soprattutto se dedicata allo studio di minerali e rocce. Questo impone che il diaframma finale del sistema elettro ottico non possa trovarsi nella sua posizione ideale, sul piano della lente obiettivo, come invece normalmente avviene per un microscopio elettronico a scansione. Così pure la necessità di avere almeno tre spettrometri WDS disposti attorno al punto sonda con angolo di «take-off» alto ($> 40^\circ$) impone limitazioni al disegno costruttivo della parte finale del sistema elettro ottico. Per non entrare nel merito delle particolari utilizzazioni analitiche cui lo strumento viene dedicato e relativi adattamenti necessari.

Il microscopio ottico

L'osservazione del punto analisi ad alto ingrandimento è di vitale importanza nella microsonda sia per il posizionamento del fascio elettronico con una precisione dello stesso ordine di grandezza del fascio stesso (1-10 μm), sia per portare la superficie del campione a contenere i punti focali dell'ottica X degli spettrometri WDS e dell'ottica elettronica.

Un microscopio a 300 x serve perfettamente lo scopo in quanto ha una focalizzazione inferiore a $\pm 1 \mu\text{m}$ e può fornire il livello di riferimento per mettere a fuoco le due ottiche. È inoltre necessario disporre di un ingrandimento medio-piccolo (attorno a 20 x) per poter selezionare diversi campioni e per riconoscere le aree di interesse. Questo dovrà avere un'ampiezza di campo di circa 1 cm per servire bene allo scopo.

Il microscopio ottico serve per tre tipi di osservazioni:

- 1) osservazioni in luce riflessa. Queste permettono la valutazione della qualità della superficie del campione e quindi un'accurata selezione del punto-analisi per evitare il più possibile problemi di assorbimento. Inoltre il contrasto permette di identificare i bordi tra le fasi e la morfologia dei grani. La messa a fuoco del campione viene fatta di norma in questa modalità. Questo tipo di osservazioni è di solito integrato da immagini SEM sia degli elettroni secondari che di quelli retrodiffusi;
- 2) osservazioni in luce trasmessa. Sono irrinunciabili nel caso la microsonda venga utilizzata per scopi mineralogico-petrografici e sono di grande utilità quando si abbiano preparati comunque trasparenti alla luce. Va tenuto presente che, nel caso di un sistema ottico a riflessione come si vedrà oltre, queste osservazioni sono di qualità necessariamente inferiore a quanto ottenibile con un convenzionale microscopio da mineralogia. Quest'ultimo sarà quindi sempre insostituibile strumento di ricerca ottica propedeutica alle analisi alla microsonda;
- 3) osservazioni di catodoluminescenza. Possono essere di due tipi: qualitative o quantitative ovvero per osservazione visiva o per mezzo di un rivelatore. Nel primo caso l'osservazione diretta del punto-sonda è resa possibile dall'eccitazione di radiazioni del visibile da parte del fascio di elettroni. Le variazioni di colore e di intensità della catodoluminescenza forniscono un validissimo metodo di identificazione e di giudizio sull'omogeneità chimica del campione su aree delle stesse dimensioni del raggio utilizzato (fino a circa 300 μm^2 nel caso di raggio defocalizzato). Queste osservazioni sono inoltre utilissime per una messa a fuoco del campione molto precisa e meno soggettiva della messa a fuoco basata sul contrasto in luce riflessa. Nel secondo caso l'utilizzazione di uno speciale accessorio per la rivelazione e la valutazione quantitativa della radiazione di catodoluminescenza (comprendente anche le lunghezze d'onda non visibili) emessa dal campione, fornisce un dato sia qualitativo che quantitativo per concentrazioni di elementi in tracce. Esistono molti dispositivi di questo tipo con caratteristiche variabili secondo l'impiego e lo strumento sul quale sono montati. Un metodo conveniente consiste nell'utilizzare l'obiettivo a riflessione del micro-

scopio ottico come collettore della radiazione di catodoluminescenza. Questa viene convogliata da uno specchio piano in uno spettrometro a prisma o a reticolo di dispersione fornito di un fotomoltiplicatore e relativa catena elettronica di conteggio come schematizzato in figura 1. Per una più completa descrizione del metodo e della strumentazione si rimanda a trattati specifici.

Caratteristiche ideali del sistema ottico visivo sono: *a)* osservazione del campione dallo stesso punto di vista della sorgente di elettroni e *b)* osservazione simultanea del campione durante il bombardamento elettronico. Per ottemperare a tali

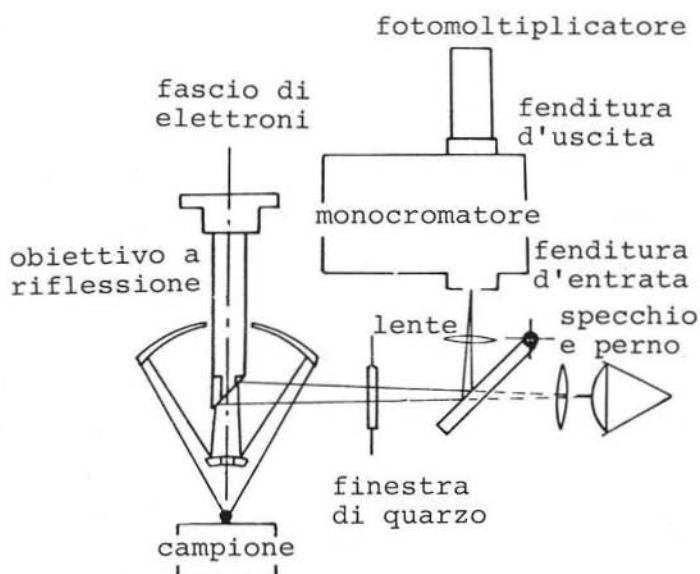


Fig. 1. — Tipico dispositivo per catodoluminescenza.

condizioni il sistema ottico deve essere coassiale col sistema elettro ottico e il suo asse deve essere perpendicolare alla superficie del campione. Queste caratteristiche sono ottenibili solo mediante un microscopio che utilizza un obiettivo costituito da un sistema di specchi simile a quello di un telescopio di Cassegrain ma dove gli specchi concavo e convesso, che fungono da lenti dell'obiettivo, sono forati nel mezzo per permettere il passaggio degli elettroni come schematizzato in figura 2. La necessità di usare tale sistema al posto di un normale sistema di lenti a rifrazione sta nel fatto che l'esistenza di un foro assiale in quest'ultimo tipo di lenti le renderebbe pressochè inservibili mentre è tollerabile nel caso di specchi sferici o parabolici per quanto anche in questo caso la qualità dell'immagine soffre per la mancanza dei raggi assiali. Il sistema è costituito da tre specchi forati, uno concavo (obiettivo), uno convesso che raccoglie l'immagine e uno a 45° che la riflette nell'oculare. Dato che questo insieme si deve trovare a breve distanza dal punto-sonda

ed almeno parti di esso trovano alloggio all'interno delle espansioni polari della lente obiettivo, esso richiede un'alta precisione costruttiva per dare risultati soddisfacenti.

L'utilizzazione di un normale microscopio a rifrazione non è esclusa in una microsonda ma in questo caso si deve rinunciare o all'osservazione del punto analisi durante il bombardamento elettronico o alla coassialità dei due sistemi di ottica visiva ed elettronica il che naturalmente comporta l'osservazione e/o il bombardamento del campione con un angolo diverso dalla normale alla superficie. Entrambe queste rinunce pur comportando i vantaggi di bontà dell'immagine, semplicità costruttiva e costo inferiore, rappresentano una perdita di capacità analitica, che deve essere valutata attentamente in relazione a quanto richiesto allo strumento.

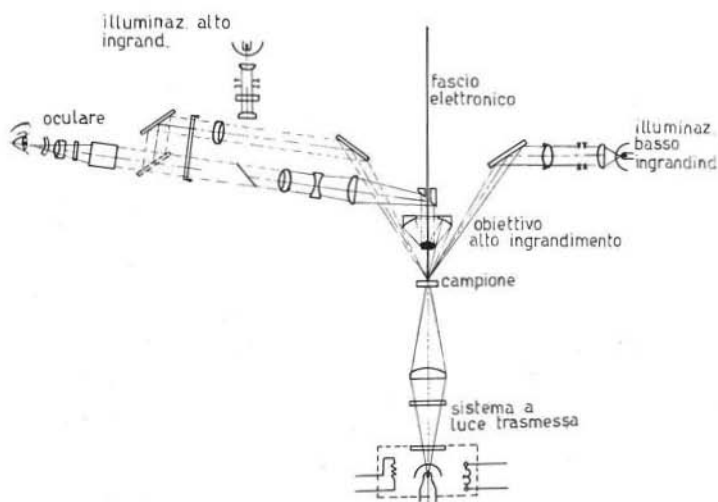


Fig. 2. — Schema di tipico sistema ottico visivo a riflessione (A.R.L. SEMQ).

Nel caso sia inclinato il campione (o il fascio elettronico) l'asse del microscopio può essere mantenuto normale alla superficie del campione coi vantaggi di ottima immagine, focalizzazione e osservazione del punto-sonda durante il bombardamento, ma con gli svantaggi derivanti dalla non perpendicolarità tra superficie del campione e fascio di elettroni. Questi derivano dal fatto che il volume di eccitazione risulta asimmetrico rispetto al punto in cui gli elettroni colpiscono la superficie del campione. A questo modo gli spettrometri disposti attorno al punto-sonda ricevono segnali X che hanno compiuto cammini di assorbimento necessariamente diversi tra loro. I relativi effetti negativi sulle capacità analitiche dello strumento sono paradossalmente contenuti solo limitando il numero degli spettrometri (WDS) che infatti non è mai superiore a tre negli strumenti che adottano questo principio. Un altro svantaggio di questo sistema è rappresentato dalla limitazione imposta all'angolo di «take-off» che risulta relativamente basso rispetto agli angoli ottenibili adottando un sistema ottico a riflessione.

Ciascuna soluzione rappresenta dunque un'approssimazione alla configurazione ideale e tutti i fattori presi in considerazione, oltre ad altri, dettati da esigenze speciali, dovranno aiutare nella scelta di una configurazione ottimale. In sintesi si dovrà tener presente che esiste incompatibilità tra: *a)* alta qualità dell'ottica visiva (ottica a rifrazione) e incidenza normale degli elettroni od osservazione simultanea del campione e *b)* alto angolo di «take-off» e ottica a rifrazione. Esiste poi il problema, anche se non grave, di ottenere buona qualità dell'osservazione in luce trasmessa con un sistema ottico a riflessione soprattutto quando si voglia utilizzare

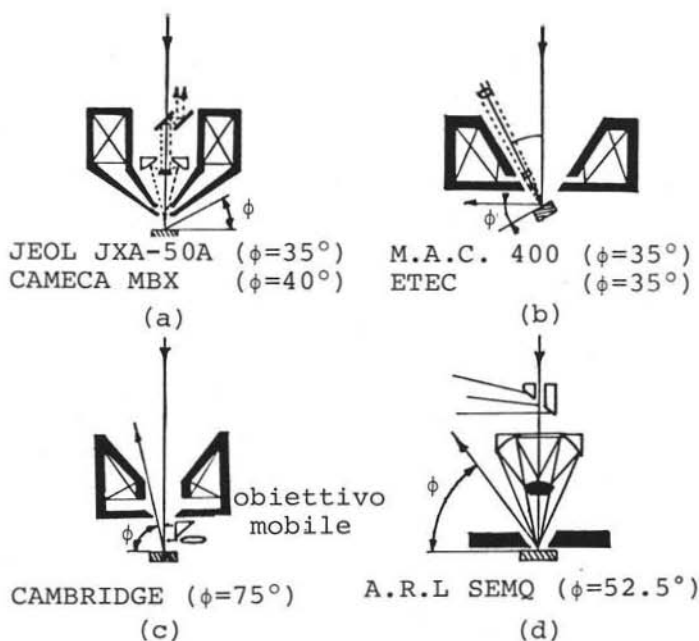


Fig. 3. — Configurazioni di lenti obiettivo, incidenze del fascio elettronico e tipi di ottica visiva adottati in vari modelli di microsonda (Jeol, Cameca, A.R.L., Etec, Cambridge).

luce polarizzata, per l'ovvia difficoltà di mantenere una data polarizzazione nelle riflessioni ad opera degli specchi.

In figura 3 sono rappresentate schematicamente le configurazioni adottate nelle microsonde a più vasta diffusione.

Spettrometri WDS

Lo spettrometro WDS consiste in un sistema meccanico che porta il cristallo e il rivelatore nelle varie posizioni, relative tra i due, che sono imposte dalla geometria della diffrazione (riflessione) dei raggi X secondo la legge di Bragg $2d \sin \vartheta = n\lambda$. Dove d è la distanza tra i piani «riflettenti» del cristallo, λ è la lunghezza d'onda dei raggi X emessi dal campione, n l'ordine della diffrazione

e ϑ l'angolo sotto il quale i piani del cristallo «riflettono» una data lunghezza d'onda. I limiti per la diffrazione si hanno per $d > \lambda/2$ e $0 \leq \vartheta \leq 90^\circ$, in pratica però le limitazioni meccaniche permettono di coprire una zona di lunghezze

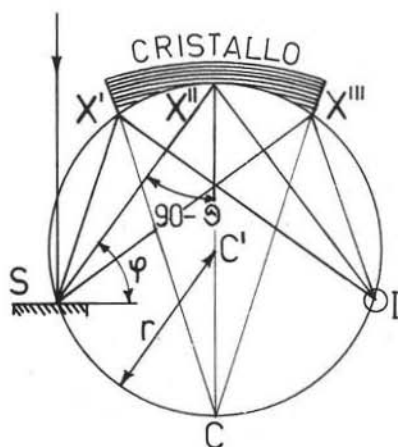


Fig. 4. — Schema di spettrometro focalizzante a geometria Johansson.

sorgente viene focalizzata nel rivelatore secondo lo schema mostrato in fig. 4. I raggi che escono divergenti dalla sorgente in S sono riflessi e fatti convergere in I dal cristallo.

d'onda molto più limitata per ciascun cristallo ed è quindi auspicabile che ciascun sistema meccanico sia dotato di due o più cristalli facilmente intercambiabili possibilmente senza dover interrompere le analisi.

I cristalli sono invariabilmente curvi per limitare la defocalizzazione dei raggi X e l'ottica relativa può essere di due tipi: a cristallo semifocalizzante (geometria Johann) o a cristallo completamente focalizzante (geometria Johansson) (CHANDLER, 1977).

La geometria Johansson è senza dubbio la più largamente utilizzata dato che in questo caso l'immagine X della

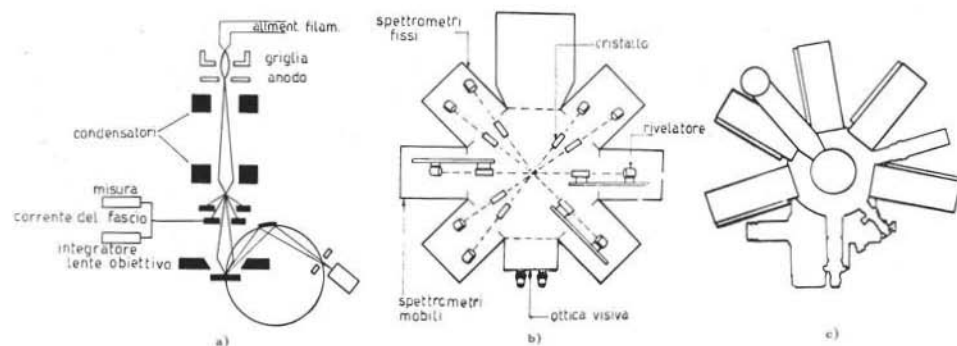


Fig. 5. — a) Schema dell'ottica elettronica e dei raggi-X con disposizione verticale dei cerchi di Rowland; b) disposizione radiale di spettrometri verticali nella microsonda ARL SEMQ e c) nella Jeol 733.

Con questo tipo di geometria si ha sicuramente il rendimento migliore, però la posizione della sorgente rispetto al cerchio di Rowland è molto critica e si ha il massimo effetto di defocalizzazione quando la sorgente si muove in una direzione contenuta nel piano del cerchio di Rowland e perpendicolare a SX'' . La defocalizzazione minima si ha invece per movimenti della sorgente normali al piano contenente il cerchio di Rowland perchè questi sono compensati dalla larghezza del cristallo e della finestra del rivelatore parallela alla linea focale in I .

TABELLA 1
Cristalli più comunemente utilizzati negli spettrometri WDS

Cristallo	Simbolo (hkl)	d(Å)	λ (Å)	K α	L α	Caratteristiche
Pb lignocerato	PBLIG -	65.0	32.5 - 111.0	C - B	Ca	bassa risoluz.
Pb stearato	PBSD -	50.15	23.7 - 95.2	N - B	Ti - Ca	" "
K-ftalato acido	KAP (100)	13.32	6.57 - 24.8	Si - O	Sr - V	potere riflett. medio - alto
Rb- " "	RAP (100)	13.06	6.55 - 24.8	Si - O	Sr - V	" "
Tl- " "	TAP (100)	12.95	6.44 - 24.4	Si - O	Sr - V	alto pot. riflett.
Muscovite	MICA (002)	9.92	4.95 - 18.5	S - F	Mo - Fe	potere riflett. medio - alto
Fosfato di ammonio di-idrogenato	ADP (101)	5.32	2.66 - 10.1	Ti - Mg	Be - As	pot. riflett. medio
Etilendiamin-D-tartrato	EDDT (020)	4.404	2.20 - 8.37	Cr - Si	Pm - Kr	" " "
Pentaeritritolo	PET (002)	4.365	2.18 - 8.30	Cr - Si	Pm - Kr	alto pot. riflett. termo-sensibile
Quarzo- α	SiO ₂ (100)	3.344	1.67 - 6.26	Co - P	Tm - Zr	pot. riflett. buono fluorescenza
Germanio	Ge (111)	3.266	1.63 - 6.18	Ni - S	Yb - Zr	alto pot. riflett. assente 2° ordine
Fluoruro di Li	LiF (200)	2.014	1.00 - 3.83	Br - K	Bi - Sn	alto pot. riflett. esente da fuoresc.

In uno strumento a più spettrometri la disposizione ideale è quella radiale e con i cerchi focali verticali come negli schemi di fig. 5, tuttavia in questo caso, come accennato nel paragrafo riguardante il microscopio ottico, gli spostamenti verticali del campione hanno una considerevole componente nella direzione di massima defocalizzazione e grande cura deve essere dedicata alla focalizzazione con il microscopio ottico per evitare variazioni della posizione di *S* tra standard e campione e tra punti diversi dello stesso campione.

Nella tabella 1 sono riportati i cristalli più comunemente usati nella microanalisi WDS. L'ambito di utilizzazione di ciascun cristallo tiene conto delle limitazioni imposte dalla meccanica del sistema. Come si vede, le diversità tra cristalli non sono limitate alle distanze interplanari dei piani riflettenti. Molte altre caratteristiche dovranno aiutare nella scelta del cristallo più opportuno per l'analisi di ciascun elemento; tra queste si rammentino l'efficienza di riflessione (data dal rapporto tra intensità diffratta e intensità incidente), il grado di mosaicità del cristallo (che influisce sulla risoluzione), la sua stabilità termica ecc.. Inoltre la radiazione di fluorescenza eccitata negli elementi che compongono il cristallo può incrementare la radiazione di fondo; per questo motivo si cercherà di evitare l'uso di

certi cristalli per determinate righe ad esempio $PK\alpha$ con cristallo ADP per la fluorescenza $PK\alpha$ nel cristallo. Per questo si preferiscono cristalli di elementi leggeri come il LiF. Però il potere riflettente maggiore di cristalli contenenti elementi pesanti a volte può compensare le perdite dovute a fluorescenza. Questo è il motivo della recente affermazione di cristalli di ftalati acidi di elementi alcalini di peso atomico crescente, dal capostipite KAP al RAP ed ultimamente al TAP (tabella 1). Questi cristalli danno buoni rendimenti per elementi leggeri di notevole importanza geologica come F, Na, Mg, le intensità delle cui righe $K\alpha$ soffrono delle molte cause di assorbimento di radiazioni così poco penetranti.

TABELLA 2
*Alcuni tipi di rivelatori
comunemente usati in WDS*

Gas	Tipo	Finestra	λ (Å)
Xe	sigill.	Be	1.0 - 2.2
Ar	"	"	1.5 - 3.8
Ar	"	Be 8/1000"	1.5 - 11.9
Ne	"	Be	3.8 - 8.0
Ne	"	Al	8.0 e oltre
* P-10	flusso	poliprop.	1.0 e oltre

* Miscela 90 % Ar, 10 % CH_4 .

La rivelazione e la misura della radiazione riflessa dal cristallo è affidata a un contatore proporzionale.

Sul mercato sono disponibili molti tipi di rivelatori proporzionali le cui caratteristiche variano secondo il gas e la finestra impiegati. Nella tabella 2 compaiono alcuni tipi di rivelatori con le relative regioni ottimali di utilizzazione.

Data la loro alta efficienza nella regione di lunghezza d'onda di interesse, il contatore ad Ar, insieme con il contatore a flusso, sono i più largamente impiegati nell'analisi di minerali e rocce.

La ricerca della riga analitica viene fatta su uno standard di riferimento facendo compiere allo spettrometro una traversa in ϑ ; la posizione del picco di intensità viene annotata e lo spettrometro riposizionato su di essa giungendovi dal medesimo verso per annullare i giochi meccanici. Nella modalità automatica questo procedimento viene eseguito mediante un programma di ricerca del picco che è parte di qualsiasi « software » esecutivo.

La stessa procedura si applicherà poi per la ricerca della riga sul campione per compensare eventuali spostamenti dovuti a differenza di legame chimico dell'elemento analizzato tra campione e standard. Questo effetto è prevalente per le lunghezze d'onda che comportano transizioni tra livelli elettronici vicini alla banda di valenza cioè $Z = 18$ per $K\alpha_{1,2}$ e $Z = 48$ per $L\alpha_1$. Il massimo spostamento (wavelength shift) si ha quando si usano metalli puri come standards nell'analisi di composti ionici degli stessi elementi. In questo caso l'errore di misura dell'intensità può essere fino del 20 %. Il medesimo effetto può anche essere utilizzato come tecnica analitica nello studio della struttura elettronica e dello stato chimico dei solidi ed è stato utilizzato per esempio per determinare lo stato di ossidazione dei metalli (BAUN and FISHER, 1965). Un lavoro completo sull'argomento è stato pubblicato da WHITE (1973).

Dispersione di lunghezza d'onda (WDS) e dispersione di energia (EDS)

Come visto nell'Introduzione, è sempre possibile dotare un microscopio elettronico a scansione di uno spettrometro EDS, a maggior ragione lo stesso vale per una microsonda (EPMA). Infatti l'adozione di un sistema EDS su una microsonda a spettrometri WDS è sicuramente un felice accostamento. Questo permette la raccolta di uno spettro pressochè completo in un breve tempo così da guidare

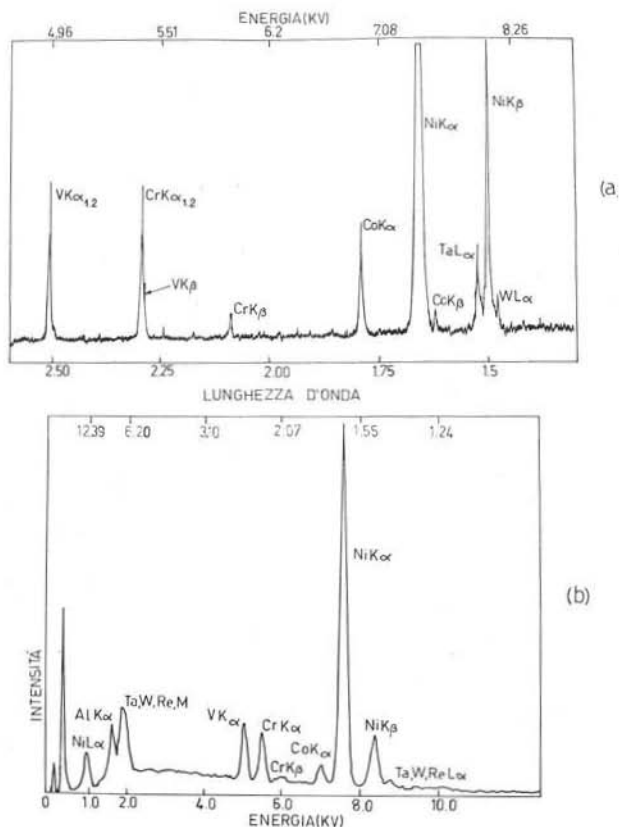


Fig. 6. — Confronto di risoluzione spettrale tra WDS e EDS; spettri ottenuti da una lega complessa a base di Ni con: *a*) spettrometro WDS a cristallo di LiF; *b*) spettrometro EDS Si(Li).

nella scelta delle condizioni per l'analisi completa in modalità WDS. Inoltre, dato che l'intensità di sonda richiesta per l'analisi EDS è molto inferiore che in WDS, un sistema EDS è particolarmente vantaggioso sia per composti biologici, sia per composti abiologici poco resistenti al bombardamento elettronico (vetri, zeoliti, ecc.). Tale sistema è quindi auspicabile in laboratori che incontrino frequentemente il problema della caratterizzazione di materiali nuovi o in parte sconosciuti ed è sicuramente consigliabile nel caso della mineralogia/petrografia per la complessità delle fasi incontrate.

Recentemente la combinazione EDS + WDS ha fornito ottimi risultati in si-

TABELLA 3

Analisi a molti elementi di whitlockite lunare ottenuta con WDS+EDS

Misurati in WDS		Misurati in EDS	
La ₂ O ₃	0.82	CaO	42.12
Ce ₂ O ₃	1.99	P ₂ O ₅	45.50
Pr ₂ O ₃	0.35	FeO	1.67
Nd ₂ O ₃	1.17	MgO	3.10
Sm ₂ O ₃	0.35	Na ₂ O	0.72
Gd ₂ O ₃	0.23	Cl	0.10
Tb ₂ O ₃	0.11	Y ₂ O ₃	2.17
Dy ₂ O ₃	0.11		
Ho ₂ O ₃	0.22	TOTALE	100.92
Er ₂ O ₃	0.002	Condizioni di operazione:	
Tm ₂ O ₃	0.11	Tempo di conteggio WDS	30 sec/el.
Yb ₂ O ₃	0.05	" " " EDS	60 "
Lu ₂ O ₃	0.03	Corrente campione (SC)	0.05 µA
		E _o	15 kV
		Tempo raccolta dati	12'
		" calcolo	25'
		" totale	37'

Adattata da MCCARTHY, CHRISTENSON, FRIEL (1977).

stemi quantitativi automatici ibridi per la determinazione di fasi a molti componenti (MCCARTHY, CHRISTENSON and FRIEL, 1977). La tabella 3 mostra un esempio di risultato ottenuto con tale sistema.

I benefici derivati dalla combinazione dei due sistemi emergono in gran parte dal fatto che i due sistemi WDS e EDS sono in buona misura complementari quando messi a confronto con un ipotetico sistema « ideale » (tabella 4). Tra i vantaggi ottenuti va annotata la maggiore rapidità di analisi che si può ottenere riducendo o addirittura eliminando la necessità di cambiare cristalli negli spettrometri WDS per ciascun ciclo di analisi.

Molto lavoro è stato fatto con l'intento di mettere a confronto i due sistemi EDS e WDS come antagonisti l'uno dell'altro; in effetti i parametri da tenere in considerazione sono molti e in alcuni casi fanno capo ad esigenze talmente inconciliabili di strumentazione, da far assumere a tale confronto il carattere di sofisma accademico.

La differenza in risoluzione tra i due tipi di spettrometro è evidenziata dal confronto tra le figure 6a e 6b.

TABELLA 4
Confronto tra spettrometri EDS, WDS e «Ideale»

Caratteristiche	WDS	EDS	"Ideale"
Risoluzione	< 10eV	150eV	< 10eV
Angolo Solido	~ 0.001 SR	~ 0.01 SR	> 0.01 SR
Efficienza	< 30%	~ 100%	100%
Intensità (CPS/nA)	~ 1k	~ 10k	> 10k
Rapporto picco/fondo	500-100	~ 20	Infinito
Meccanica	Complessa	Semplice	Semplice
Elementi analizzati	$Z \geq 4$	$Z \geq 11$	$Z \geq 4$
Tempo di analisi	Minuti - ore	Minuti	Secondi

Posizionamento del campione

Una microsonda dedicata all'analisi quantitativa soprattutto se utilizzabile in modo automatico, deve essere provvista di un buon sistema di posizionamento del campione. Logicamente anche in questo caso, come per il posizionamento degli spettrometri, è necessario operare in modo da annullare l'effetto dei giochi meccanici. La precisione e la riproducibilità del posizionamento devono avere lo stesso ordine di grandezza della risoluzione spaziale dei raggi-X cioè circa 1 μm . Questo deve valere per il posizionamento x - y e a maggior ragione per il posizionamento sull'asse verticale z che, come noto influisce sulla messa a fuoco dell'ottica X.

In una microsonda automatica la precisione di riposizionamento (riproducibilità) è alla base dell'operazione quando si vogliano eseguire molte analisi senza il continuo intervento dell'operatore. Questa esigenza è sentita in tutti i settori di applicazione e soprattutto in mineralogia e petrologia dove si hanno piccoli volumi di fasi anche molto diverse tra loro in stretta correlazione spaziale.

Derive strumentali

L'accuratezza dell'analisi quantitativa è affetta dalle derive dello strumento. La più comune di queste è la deriva nella corrente del fascio elettronico causata da spostamenti del punto di emissione sul filamento dovuti alla ricristallizzazione dello stesso o quale risultato della dilatazione termica delle varie parti che compongono il cannone elettronico.

Il metodo più seguito per limitare gli effetti di questa deriva consiste nel registrare un valore di corrente del flusso elettronico campionato lungo il suo percorso mediante un'apposita apertura (figura 5 a). Il valore così ottenuto può facilmente essere inserito in un calcolo di correzione lineare sui valori dei rapporti-K. Nel caso la microsonda sia automatica la correzione per deriva è apportata nella prima fase di riduzione dati.

Il campione di corrente del flusso elettronico viene normalmente chiamato corrente di sonda o corrente del fascio (Beam Current). Essa è in effetti tipica di ciascuno strumento e non può essere utilizzata come valore di riferimento assoluto. Un valore assoluto della corrente di sonda può essere ottenuto solo mediante l'utilizzazione di un pozzo di Faraday che assorba totalmente il flusso di elettroni che vi entra. In questo caso la misura ottenuta può essere utilizzata per confrontare le prestazioni di strumenti diversi. Alternativamente tale confronto può essere fatto mediante la misura della corrente di campione (Sample Current) su un campione di riferimento. Questa è la corrente di sonda « vera » meno le correnti di elettroni secondari e retrodiffusi.

Un apparente effetto di deriva si può anche avere in conseguenza del tempo morto dei rivelatori. Se non viene applicata una correzione che ne tenga conto l'effetto sarà quello dell'apparente maggior concentrazione nei campioni se confrontati con uno standard a concentrazione più elevata. L'errore può essere considerevole (fino al 20 % relativo). Una correzione anche solo approssimativa riduce l'errore a circa il 2 % quando il numero di conteggi per secondo è mantenuto al di sotto del valore $10/\tau$, dove τ è il tempo morto.

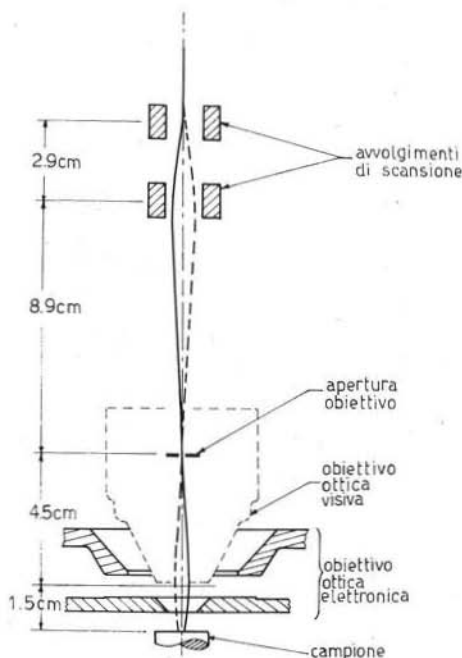


Fig. 7. — Schema del sistema di scansione adottato nella microsonda ARL Mod. SEMQ.

elettromagnetici siano posti a una buona distanza dal traferro delle lenti altrimenti le correnti indotte nei pezzi polari causerebbero distorsioni. Per mantenere il fuoco durante la scansione è necessario che gli elettroni passino attraverso la lente obiettivo in prossimità dell'asse ottico. A questo scopo si usano sistemi a doppia defles-

Sistema di scansione

Nelle microsonde vengono impiegati vari tipi di sistemi di scansione. La deflessione massima sul campione è di circa 2 mm nelle due direzioni x e y ; questa è di norma ottenuta con una serie di avvolgimenti elettromagnetici.

Il sistema di scansione può prendere posto all'interno della lente finale (obiettivo) oppure in posizione superiore o inferiore a questa. La massima versatilità si ha mediante un doppio sistema di deflessione posto tra l'ultimo condensatore e la lente obiettivo. Questo sistema consente la modalità di scansione rapida (TV) e minimizza gli effetti di defocalizzazione del raggio nell'ambito di scansione.

Per ottenere rapide sequenze di scansione è necessario che gli avvolgimenti

sione come nel caso di figura 7 relativa al sistema adottato nella ARL SEMQ. In un SEM tipico il punto di intersezione dei cammini elettronici (crossover) del sistema a deflessione doppia viene fatto coincidere col punto nodale della lente obiettivo. Invece in una microsonda fornita di sistema ottico visivo coassiale, l'apertura finale del sistema ottico elettronico non può essere posta al punto nodale della lente obiettivo perchè ciò limiterebbe troppo il campo del microscopio ottico. In questo caso il punto di intersezione del sistema a doppia deflessione deve essere portato in coincidenza con l'apertura, la quale è posta alcuni centimetri sopra il piano delle lenti. Questo permette di mantenere un discreto campo al microscopio ottico insieme con buone capacità SEM.

Automazione

Dei vari componenti di una microsonda, moltissimi, se non tutti, possono essere operati sotto qualche forma di controllo automatico.

L'analisi alla microsonda tende ad essere o di tipo ripetitivo, dove un gran numero di analisi vengono fatte su materiali simili come ad esempio negli studi petrologici, oppure di tipo affatto originale su materiali che vengono studiati per la prima volta e forse per l'unica volta. Nell'ultimo caso l'operatore deve essere esperto e deve dedicare al problema la massima cura mentre nel primo caso il lavoro di routine può essere condotto da una persona con meno esperienza e/o tanto meglio sotto controllo automatico di un calcolatore che tende a fare meno errori e non soffre di tedio.

Difatto la complessità di una microsonda elettronica a più spettrometri WDS rende imperativo l'uso di quanti più automatismi si possano avere per permettere all'operatore di dedicare la massima parte del tempo alla ricerca da compiere sui campioni piuttosto che al funzionamento dell'apparecchio.

All'automazione dei vari sistemi meccanici ed elettronici si associa l'automazione dell'analisi quantitativa mediante programmi di riduzione dati «on-line» in modo da garantire l'ormai irrinunciabile vantaggio di ottenere risposte analitiche in «tempo reale» o quanto meno col minor ritardo possibile sì da fornire all'operatore la possibilità di modificare la strategia di lavoro alla luce dei risultati ottenuti nel giro di pochi minuti.

A queste due necessità di automazione si sopperisce agevolmente mediante l'uso di un calcolatore dedicato di piccole dimensioni (16-28 K). Il costo di tali sistemi è oggi ampiamente ripagato dalle possibilità offerte rispetto al collegamento diretto o indiretto a un calcolatore medio-grande, soluzione quest'ultima decisamente obsoleta. Inoltre il rapido sviluppo della tecnologia dei componenti elettronici ed in particolare dei microprocessori, ad esempio con la recente introduzione del microprocessore a 16 bits, renderà presto possibile l'adozione di un microcalcolatore per il controllo di tutte le funzioni operative di una microsonda o di strumenti di analoga complessità.

Applicazioni mineralogico-petrografiche

È senza dubbio nelle Scienze della Terra che la comparsa, negli ultimi 30 anni, di un metodo fisico che permette l'analisi chimica locale dei solidi, ha avuto l'impatto più profondo. L'estrema diversità e la complessità delle fasi mineralogiche contenute in un campione di roccia ne fanno l'oggetto ideale per l'applicazione di un'analisi « puntuale ». Concepita per la soluzione di problemi metallurgici, la microanalisi elettronica si è affermata nelle Scienze della Terra quale insostituibile mezzo d'indagine per dosare « in situ » gli elementi presenti in volumi dell'ordine del μm^3 . Dalle prime analisi mineralogiche quantitative effettuate su meteoriti alla fine degli anni 50, si passa ad una sessantina di pubblicazioni relative all'uso della microsonda in mineralogia nel 1964 contro più di 600 lavori già nel 1971. Da allora la microsonda elettronica è divenuto uno dei mezzi di ricerca principali in mineralogia, petrologia e geochimica e si può affermare che l'influsso di questo metodo di indagine sulle Scienze della Terra è paragonabile a quello che ebbe, più di un secolo fa, l'introduzione del microscopio polarizzante.

Già nel 1973 oltre 100 specie di nuovi minerali erano state scoperte grazie all'uso della microsonda elettronica. Il successo del metodo è da ricercare nella semplicità dell'interpretazione dei risultati almeno in prima approssimazione. Infatti secondo la legge di Castaing, il rapporto tra l'intensità dei raggi-X caratteristici generati dal medesimo bombardamento di elettroni nel campione e nello standard per ionizzazione diretta, rapporto che può essere dedotto dai semplici rapporti di intensità forniti dallo spettrometro, previa sottrazione del fondo e degli effetti di fluorescenza secondaria e assorbimento nel campione e nello standard, è uguale in prima approssimazione al rapporto delle concentrazioni di massa dell'elemento emettitore nel campione e nello standard. Questo prende il nome di rapporto K ed è già un dato sufficiente nel caso si desideri conoscere la distribuzione relativa di un elemento in un campione.

Tuttavia nel caso dell'analisi quantitativa precisa si deve fare ricorso a procedure di correzione complesse; queste, che pur sono abbastanza semplici nel caso di composti e leghe binarie, assumono forme veramente laboriose e complesse nell'analisi dei minerali. Notevoli difficoltà insorgono poi per il grande numero degli elementi presenti, tra i quali la maggior parte sono elementi leggeri più difficilmente analizzabili, e per le piccole dimensioni delle varie fasi da cui possono derivare effetti di fluorescenza dovuti a fasi vicine. A queste complicazioni si aggiungono le difficoltà tecniche legate al fatto che in massima parte i minerali sono isolanti elettrici e termici e devono essere ricoperti da un sottile strato conduttore per evitare la migrazione erratica del fascio di elettroni, per quanto senza poter eliminare completamente il problema della decomposizione termica e della migrazione ionica sotto l'impatto della sonda ed aggiungendo un fattore di assorbimento dello strato conduttore stesso.

È abbastanza interessante notare che l'applicazione della microanalisi elettronica alle Scienze della Terra ha preso sviluppo dallo studio dei materiali extra-terrestri.

Come si è accennato, i primi lavori furono fatti su materiali meteoritici, ma è senz'altro con le recenti missioni lunari che si è avuto il massimo sviluppo. I campioni riportati a terra sono stati analizzati nei minimi dettagli con la massima accuratezza in modo da poterne trarre tutte le indicazioni possibili. Uno studio così dettagliato, che non era mai stato intrapreso su materiali terrestri, ha messo in evidenza fatti fino allora sconosciuti e che, se in un primo tempo furono in gran parte attribuiti a peculiari caratteristiche lunari, vennero ben presto riconosciuti anche nelle rocce vulcaniche della terra. A questo modo la microsonda ha contribuito ad accelerare il processo di conoscenza mineralogico-petrografica.

La microsonda elettronica è così ormai divenuto uno strumento di routine nei laboratori di analisi mineralogica. Attraverso l'automazione la microsonda elettronica è inoltre divenuto uno strumento di grande produzione analitica alla stregua di altri mezzi come, per esempio, la spettrometria ad emissione ottica. Questo è di grande importanza in petrologia dove molti dei problemi possono essere risolti mediante un trattamento statistico di dati chimici esatti. È possibile così ottenere informazioni sulla chimica di una roccia mediante un gran numero di analisi su tutti i suoi minerali in una serie completa di campioni.

TABELLA 5

Analisi alla microsonda e rapporti atomici di merlinoite e phillipsite di Cupello (Rieti)

	Merlinoite	Phillipsite	
		tipo 1	tipo 2
SiO ₂	51.82	46.93	45.89
Al ₂ O ₃	18.04	20.81	22.28
Fe ₂ O ₃	0.72	0.17	0.09
CaO	3.18	3.56	6.86
BaO	2.49	2.44	0.82
K ₂ O	7.53	9.79	7.80
Na ₂ O	0.65	0.30	0.25
H ₂ O	15.57	16.00	16.00
Si	22.68	21.13	20.38
Al	9.31	11.05	11.66
Fe ⁺³	0.24	0.06	0.03
Ca	1.49	1.72	3.26
Ba	0.43	0.43	0.14
K	4.21	5.62	4.42
Na	0.55	0.26	0.22
O	64.00	64.00	64.00
H ₂ O	22.74	24.03	23.69
Si			
Si+Al	0.709	0.657	0.636
Na+K			
Na+K+Ca+Ba	0.713	0.732	0.577

Il trattamento statistico dei dati non deve tuttavia far dimenticare la precisione originaria delle misure. Infatti lo studio delle variazioni stechiometriche di alcuni minerali è alla base di molti studi geotermometrici e geobarometrici sia teorici che sperimentali (sintesi di laboratorio) e quindi la precisione delle analisi deve essere all'interno di 1 % per sistemi contenenti molti elementi diversi per numero atomico e concentrazioni.

Tra le innumerevoli applicazioni mineralogico-petrografiche sono riportati, di seguito, alcuni esempi scelti tra gli studi più recenti compiuti con l'ausilio della microsonda automatica WDS funzionante presso l'Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena.

Nuovi minerali

Negli ultimi due anni sono stati caratterizzati chimicamente due nuovi minerali appartenenti alla famiglia delle

zeoliti oltre ad almeno altre cinque nuove fasi appartenenti a specie diverse. Le due nuove zeoliti sono merlinoite (PASSAGLIA, PONGILUPPI, RINALDI, 1977)

e amicite (ALBERTI, HENTSCHEL, VEZZALINI, 1979). Le quantità estremamente esigue (pochi minutissimi cristalli) di materiale disponibile e l'intima associazione con altre specie chimicamente affini, hanno costituito un esempio tipico dell'utilizzazione della microsonda elettronica nella determinazione quantitativa completa della composizione chimica. Nel caso di merlinoite immagini preliminari SEM sulla stessa microsonda ne hanno permesso la caratterizzazione morfologica e la distinzione dalla phillipsite coesistente (figura 8). Le analisi chimiche e i rapporti atomici delle fasi coesistenti sono mostrati in tabella 5. Il contenuto in

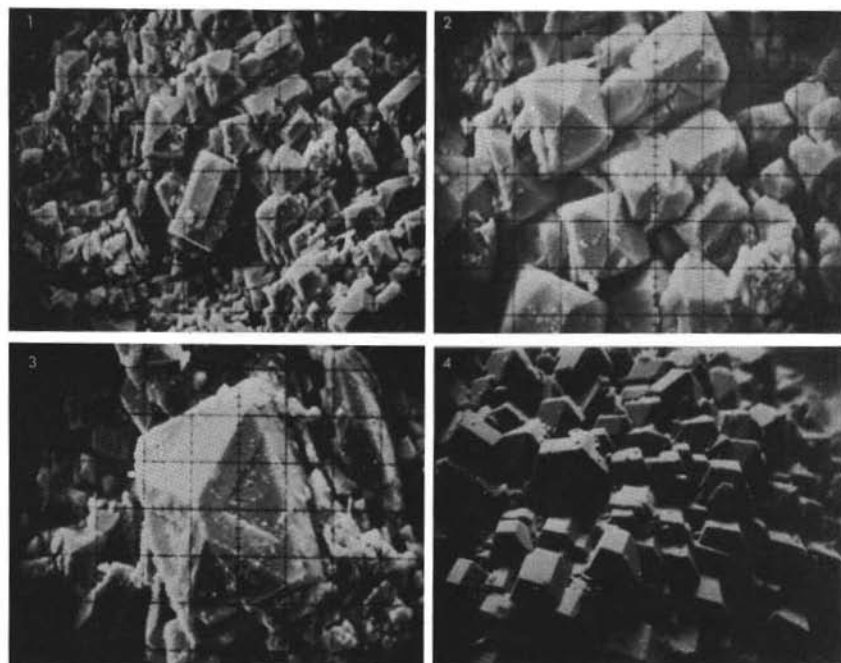


Fig. 8. — 1, 2, 3: aggregati e cristalli di merlinoite a ingrandimenti di 500 x, 1000 e 2500 rispettivamente. Spaziatura del reticolo in $3 \sim 2,5 \mu\text{m}$; 4: aggregati di phillipsite (x 250).

acqua è stato determinato per altro mezzo, tuttavia la differenza a 100 del totale anidro ricavato dalle misure alla microsonda può fornire buone indicazioni sul contenuto in acqua di minerali idrati quando si adottino certe precauzioni.

Le analisi di tabella 5 sono state eseguite in modalità WDS su sezioni lucide.

A prescindere dall'interesse puramente scientifico, il ritrovamento e la completa caratterizzazione chimica di zeoliti naturali sia nuove che già note, costituisce un dato molto importante per la sua utilità anche nella tecnologia di sintesi di questi materiali ampiamente utilizzati in processi di scambio ionico, catalisi eterogenea, disidratazione, ecc..

Minerali zonati

Fenocristalli di feldspati provenienti da rocce effusive Medio-Triassiche delle Dolomiti mostrano zonature concentriche con composizioni completamente atipiche

per fasi coesistenti. Uno studio dettagliato dei fenocristalli mediante immagini di scansione dei raggi-X (figura 9) ed analisi puntuali sulle zone da queste rivelate (tabella 6) ed anche su percorsi trasversali alla zonatura (figura 10 e tabella 7) hanno rivelato composizioni del plagioclasio intermedie tra labradorite e andesina (An 45-70 %) e composizioni del feldspato potassico molto ricche in K (Or 95-96 %) e corrispondentemente povere in molecola albitica (Ab 3-4 %).

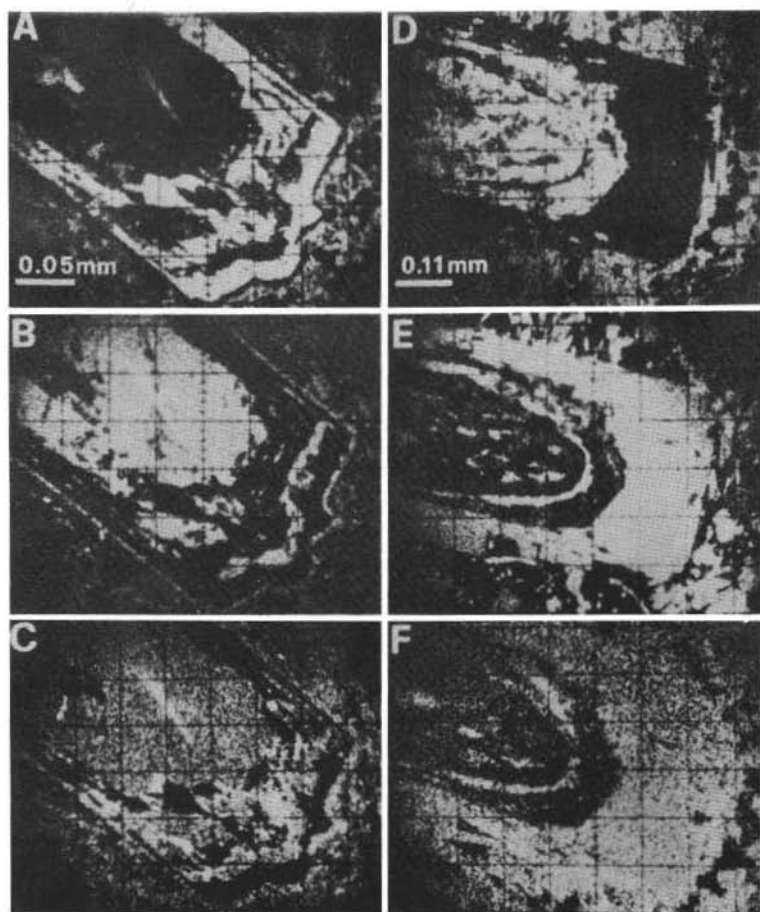


Fig. 9. — A) B) e C): mappe a raggi-X delle radiazioni K, Ca e Na rispettivamente, campione X45. D), E) e F): mappe analoghe per il campione Σ5.

Queste composizioni rendono difficile stabilire un modello di crescita dei fenocristalli. Durante la cristallizzazione si sono probabilmente avute notevoli variazioni delle condizioni di pressione di vapore d'acqua in risposta alla complessa dinamica delle effusioni seguite da mutamenti delle condizioni chimico-fisiche della roccia ospite durante la sua lunga storia postmagmatica (ROSSI, RINALDI, SIMBOLI, 1979).

TABELLA 6

*Composizioni e rapporti atomici dei tre tipi di zonature dei feldspati
dei due tipi di roccia: X45 e Σ5*

	X45			Σ5		
	Plag. inter.	Plag. ester.	K-felds.	Plag. inter.	Plag. ester.	K-felds.
SiO ₂	53.6	56.6	65.4	49.3	51.3	64.1
Al ₂ O ₃	28.5	26.3	17.4	30.6	29.6	18.8
FeO*	0.6	0.9	0.1	0.9	1.0	0.3
MgO	0.1	0.1	0.0	0.2	0.2	0.3
SrO	0.3	N.D.	0.0	N.D.	N.D.	N.D.
BaO	N.D.	0.0	0.0	N.D.	N.D.	N.D.
CaO	12.1	9.5	0.0	14.7	13.4	0.1
Na ₂ O	4.4	5.1	0.3	2.9	3.4	0.4
K ₂ O	0.6	1.7	16.4	0.5	0.6	15.9
Totale	100.2	100.2	99.6	99.1	99.5	99.9
Si	2.4	2.6	3.0	2.3	2.4	3.0
Al	1.5	1.4	1.0	1.7	1.6	1.0
Ca	0.6	0.5	0.0	0.7	0.7	0.0
Na	0.4	0.4	0.0	0.3	0.3	0.0
K	0.0	0.1	1.0	0.0	0.0	0.9

* Fe totale calcolato come FeO.

TABELLA 7

Composizioni dei punti di figura 10

Punti	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	53.3	65.0	65.3	64.8	63.8	68.3	68.7	55.1	54.6	55.9	55.9	58.0
Al ₂ O ₃	29.0	17.9	17.7	17.9	17.9	18.7	18.4	26.1	26.5	27.0	26.1	25.5
FeO ²⁺	0.0	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	0.7	0.7	0.9	1.0	0.8
MgO	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CaO	12.7	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	9.8	11.0	10.3	8.5	8.9
Na ₂ O	4.0	0.4	0.1	0.1	0.8	7.1	1.3	4.4	4.7	4.9	4.9	5.6
K ₂ O	0.6	15.9	16.2	16.4	14.5	6.0	10.4	1.2	1.0	1.7	2.4	1.8
Totali	99.7	99.3	99.5	99.4	97.4	100.6	99.0	97.4	98.6	100.8	99.2	100.7

Geotermometria e Geobarometria

Nella formazione basica Ivrea-Verbanò (Alpi Occidentali) sono distinguibili due unità principali: la peridotite di Balmuccia, interpretata come residuo di fusione parziale del mantello e la serie stratiforme, interpretata come risultato della differenziazione gravitativa del magma originato dalla fusione del mantello.

La geochimica delle rocce in toto è stata definita in una serie di lavori preliminari. Gli studi analitici sui minerali componenti le rocce per mezzo della microsonda elettronica hanno consentito di definirne i campi di composizione e

quindi studiarne le variazioni attraverso la serie stratiforme. Questo ha permesso, mediante opportuni modelli chimici e attraverso un notevole numero di analisi, di ricostruire le condizioni di pressione e temperatura di formazione delle rocce.

I risultati dello studio condotto con largo uso di metodi statistici (GARUTI, RIVALENTI, ROSSI, SINIGOI, 1979 e RIVALENTI, GARUTI, ROSSI, SINIGOI, 1979) mostrano che le varie unità si sono formate a temperature intorno a 1050°-1200° C e hanno subito un successivo riequilibrio a circa 950° C dovuto al raffreddamento piuttosto che ad azione metamorfica. Le determinazioni geobarometriche su opportune paragenesi mostrano una pressione di formazione per il complesso stratiforme di circa 8-10 Kbar mentre per le peridotiti del mantello si tratta di una facies lertzolitica a spinello con pressioni di 12-25 Kbar.

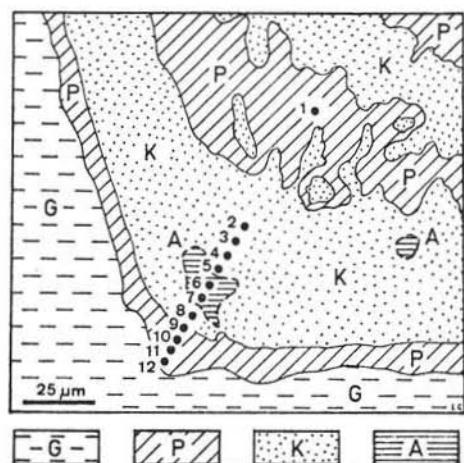


Fig. 10. — Schema della zonatura e punti di analisi riportati in Tabella 7. - G: pasta di fondo; P: zone a plagioclasio; K: zone a feldspato potassico; A: plaghe con composizione anortoclasica.

I numeri si riferiscono alle analisi di Tabella 7; i punti segnano la posizione e le dimensioni approssimative del fascio per ciascuna analisi.

BIBLIOGRAFIA

- AUTORI VARI - *Microscopia elettronica a scansione e microanalisi*. Centro Stampa « Lo Scarabeo », Bologna, in corso di stampa.
- ALBERTI A., HENTSCHEL G., VEZZALINI G. (1979) - *Amicite, a new natural zeolite*. N. Jb. Miner. Mh., H. 11, 481-488.
- BAUN W.L., FISCHER D.W. (1965) - *Advances in X-Ray analysis*. Vol. III, Plenum Press, New York, p. 371.
- CHANDLER J.A. (1977) - *X-Ray microanalysis in the electron microscope*. In: *Practical methods in electron microscopy*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam.
- GARUTI G., RIVALENTI G., ROSSI A., SINIGOI S. (1979) - *Mineral equilibria as geotectonic indicators in the ultramafics and related rocks of the Ivrea-Verbano basic complex (Italian Western Alps): pyroxenes and olivine*. Memorie di Scienze Geologiche, Vol. 33, pp. 147-160.
- MCCARTHY J.J., CHRISTENSON J.J., FRIEL J.F. (1977) - *Automated X-Ray microanalysis with the electron microprobe and scanning electron microscope*. American Laboratory, sept. 1977 (Tracor Northern).
- PASSAGLIA E., PONGILUPPI D., RINALDI R. (1977) - *Merlinoite, a new mineral of the zeolite group*. N. Jb. Miner. Mh., H. 8, 355-364.
- RIVALENTI G., GARUTI G., ROSSI A., SINIGOI S. (1979) - *Spinel as petrogenic indicators in the Ivrea-Verbano basic complex (Italian Western Alps)*. Memorie di Scienze Geologiche, Vol. XXXIII, pp. 161-171.
- ROSSI P.L., RINALDI R., SIMBOLI G. (1979) - *Heterogeneous feldspars in the mid-triassic volcanic rocks of the Dolomites*. Canadian Mineralogist, Vol. 17, pp. 33-38.
- WHITE E.W. (1973) - *Applications of soft X-Ray spectroscopy to chemical bonding studies with the electron microprobe*. In: *Microprobe analysis*. Ed. C.A. Andersen, John Wiley and Sons, New York, pp. 349-369.