

Microanalisi-X: recenti sviluppi e aspetti pratici

ROMANO RINALDI

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

RIASSUNTO. — Il ricorso sempre più frequente alla microscopia elettronica ad alta risoluzione (HRTEM) per la soluzione di problemi microstrutturali in mineralogia, impone un adeguato affinamento delle tecniche di microanalisi-X sia nel caso dell'accessorio EDS montato sul microscopio elettronico, che nel caso dello strumento dedicato (EPMA) per ottenere dati analitici quanto più possibile completi e con la massima risoluzione spaziale. Le più recenti innovazioni tecniche tendenti a fornire questo risultato riguardano la costruzione dello strumento nel suo insieme (sorgente, vuoto, lenti, rivelatori e spettrometri per elettroni), gli spettrometri-X e, soprattutto, l'automazione e il trattamento dei dati.

Il sistema analitico EDS è ormai un accessorio standard di qualsiasi strumento a fascio elettronico (SEM, S/TEM, EPMA) ed è cura del costruttore garantirne la massima compatibilità e capacità analitica riducendo al minimo gli artefatti e le interferenze strumentali, che l'operatore deve tuttavia ben conoscere ed eventualmente essere in grado di ovviare mediante l'adozione di accorgimenti tecnici e operativi. Lo spettrometro a finestra mobile (utilizzabile con più recenti sistemi per vuoto) rende accessibile l'analisi di elementi a basso numero atomico ($Z > 4$). Le tecniche di microdiffrazione e diffrazione da fascio convergente richiedono un adeguamento della tecnica analitica come valido completamento per la caratterizzazione completa di regioni limitate a pochi nm³ di volume.

L'argomento della risoluzione spaziale richiede trattamenti diversi nei due casi possibili di campione massivo e campione sottile ed anche in dipendenza del tipo di spettrometria impiegata e per effetto della diversa dose di radiazione primaria utilizzata. Il calcolo delle traiettorie degli elettroni all'interno del campione col metodo Monte Carlo fornisce modelli di simulazione molto utili per la soluzione di problemi analitici complessi in entrambi i casi.

Effetti di matrice normalmente trascurabili quali la fluorescenza caratteristica indotta, divengono molto importanti quando si lavora al limite della risoluzione spaziale dello strumento. La correzione di fluorescenza del continuo è altrettanto importante nell'analisi quantitativa accurata di materiali «leggeri» contenenti anche piccole concentrazioni di elementi pesanti.

I problemi relativi all'analisi quantitativa dei campioni sottili sono in via di soluzione anche se manca ancora il supporto teorico di alcuni comportamenti «anomali».

L'analisi degli elementi in tracce è ottenibile sia sui campioni massivi che sottili a patto che si conoscano sia i parametri statistici che quelli strumentali che determinano la concentrazione minima rivelabile.

Sistemi non convenzionali di microanalisi-X per la determinazione non distruttiva in situ di elementi in traccia (ppm ed eventualmente anche ppb), sono stati introdotti di recente facendo uso di radiazioni più energetiche o ad alta intensità quali protoni (PIXE) o fotoni X da luce di sincrotrone. In questi casi però il prezzo da pagare in termini di risoluzione spaziale (oltre che di costo della strumentazione) è ancora molto elevato.

Parole chiave: microanalisi elettronica, risoluzione spaziale, limite di rivelabilità, microsonda a protoni, microanalisi per fluorescenza da luce di sincrotrone.

X-RAY MICROANALYSIS: RECENT DEVELOPMENTS AND PRACTICAL ASPECTS

ABSTRACT. — The ever increasing application of high resolution electron microscopy (HRTEM) to the solution of microstructural problems in mineralogy calls for the refinement of the X-ray microanalytical techniques in order to obtain accurate quantitative data with high spatial resolution in both the case of an EDS spectrometer attached to the microscope and in the case of a dedicated analytical instrument (EPMA). The most recent technical innovations introduced in order to achieve this goal pertain to the overall instrument design (electron gun, vacuum system, electron detectors and spectrometers), the X-ray spectrometers and, predominantly, the automation and computerized data handling.

Energy dispersive spectrometry (EDS) is a standard analytical option for all up to date electron beam instruments (SEM, S/TEM, EPMA); the manufacturer tends to minimize artifacts and instrumental interferences however the operator must be aware of their possible existence and

eventually provide the necessary corrections. The so called windowless detector has extended the analytical range for EDS to low atomic number elements ($Z \geq 4$) although with stricter vacuum requirements which, in turn, can be met by the latest pumping systems. Microdiffraction and convergent beam diffraction techniques call for a comparable microanalytical technique in terms of spatial resolution for the complete characterization of the microvolume under observation (a few nm³).

The subject of spatial resolution lends itself to different treatments in the two possible cases of bulk and thin specimen and also when considering other instrumental conditions such as the kind of spectrometry in use and the primary radiation dosage. Electron trajectory simulation by the Monte Carlo technique yields very useful models for the solution of complex analytical problems in both cases.

Matrix effects normally disregarded, such as induced characteristic fluorescence (fluorescence uncertainty), become relevant when working near the spatial resolution limit of the technique. The continuum fluorescence correction is equally important in the quantitative analysis of light materials containing even small concentrations of heavy elements.

The problems relative to the quantitative standardless analysis of thin specimens are on their way to being solved although some uncertainties remain for the explanation of a few «anomalous» behaviours.

Trace element analysis can be obtained for both, bulk and thin specimens, when statistical and instrumental parameters controlling the minimum mass detectable are taken into consideration.

Non conventional X-ray microanalytical techniques have been recently introduced, by the use of higher energy particles such as protons (PIXE) and higher intensity radiation such as X-ray photons from storage rings, for non destructive in situ determination of trace elements (ppm and even ppb). Apart from the high cost of the instrumentation, a relatively low spatial resolution is still the main drawback of these techniques.

Key words: electron probe microanalysis, spatial resolution, detection limits, proton microprobe, synchrotron radiation XRF microprobe.

Introduzione

Nella mia prima relazione sulla microanalisi elettronica a questa Società (RINALDI, 1979), trattai argomenti e problemi di base data la relativa novità (almeno nel nostro paese) della utilizzazione routinaria della microanalisi elettronica nello studio di rocce e minerali. Da allora tutti o quasi i mineralisti e petrologi italiani sono venuti, direttamente o indirettamente, in contatto con tale tecnica analitica ed hanno potuto usufruirne per una gran mole di lavoro che tuttora viene portato avanti come elemento fondamentale

della maggior parte delle ricerche mineralogico-petrografiche. Non è altrettanto vero però che ognuno di noi abbia utilizzato questo metodo d'indagine col medesimo interesse e per trarne il massimo vantaggio, cosa che è del resto ben comprensibile: così come tutti siamo in grado di guidare un'automobile, non tutti saremmo in grado di ottenere buoni risultati in una competizione automobilistica. Tuttavia oggi, al di là del lavoro di produzione «di massa» e cioè l'analisi «a tappeto» delle sezioni petrografiche, è necessario scendere più in dettaglio e spingere il metodo verso il massimo ottenibile in termini di risoluzione spettrale e spaziale ed il minimo in termini di concentrazione rivelabile. Questa tendenza è esattamente corrispondente alla necessità di caratterizzare volumi sempre più piccoli di quelle entità omogenee dai confini fisici ben definiti (così da essere, almeno in teoria, separabili per mezzo di soli procedimenti fisici) che sono i minerali. Difatti la microscopia elettronica ad alta risoluzione (HRTEM) e la microscopia analitica (AEM) ci hanno fornito molte nuove conoscenze relative alla struttura fine dei minerali che, a partire da un primo lavoro di IJIMA et al. (1973) sulla tormalina, hanno contribuito a mettere spesso in discussione la definizione stessa di minerale (SADANAGA et al., 1978; WENK, 1978; RINALDI & WENK, 1979; RINALDI, 1982; BUSECK & COWLEY, 1983; MELLINI, 1985), ma non per questo rendendo i minerali meno interessanti; anzi, per dirla con BUSECK (1983), così come accade per le persone, sono proprio i loro difetti che li rendono più interessanti in quanto indicatori della loro storia evolutiva.

Per ottenere il risultato voluto è necessario conoscere bene le capacità e i limiti del metodo, sia teorici ma soprattutto pratici ed avere così una misura quanto più possibile corretta della bontà o affidabilità dei risultati. È quindi il caso di riscoprire, alla luce di più approfondite conoscenze sia della tecnica analitica che della natura dei minerali, anche tutte quelle analisi che spesso scartiamo perchè, come si usa dire, «non tornano» e accettare la sfida che ci propongono.

I mezzi a nostra disposizione per la microanalisi-X non sono più limitati ad uno strumento con fascio di elettroni stazionario e

microscopio ottico coassiale come nel modello ideato da Castaing nel 1951; i microanalizzatori a sonda elettronica (EPMA) a nostra disposizione oggi sono anche ottimi microscopi a scansione ed hanno la possibilità di sfruttare anche molti altri segnali analitici tra cui gli elettroni retrodiffusi (BSE) e la catodoluminescenza (CL) oltre naturalmente, agli elettroni secondari (SE). La microanalisi per eccitazione-X da sonda elettronica non è però solo appannaggio di questi strumenti anzi, lo sviluppo e la diffusione della spettrometria a dispersione di energia (EDS) come accessorio del microscopio elettronico a trasmissione (S/TEM) hanno contribuito (insieme con le altre tecniche spettrometriche e diffrattometriche) a trasformare quest'ultimo in un microscopio analitico (AEM) per la completa caratterizzazione fisica e chimica del piccolissimo volume di interazione tra elettroni e materia (poche centinaia di $\text{\AA}^3$) ottenibile con i più recenti strumenti. Questo nuovo aspetto della microanalisi-X merita dunque grande attenzione per una corretta valutazione del problema analitico alla luce di un confronto con l'analisi di campioni massivi per mezzo della microsonda elettronica.

Risoluzione spaziale e problemi microanalitici

L'oggetto delle osservazioni in microanalisi-X da sonda elettronica, è rappresentato dal volume di eccitazione dei raggi-X caratteristici che vengono emessi dall'interazione tra il fascio di elettroni e il materiale che costituisce il campione.

Nel caso di campioni massivi (fig. 1) questo volume, e quindi la risoluzione spaziale, è molto variabile essendo dipendente da diversi parametri sia fisici del campione (numero atomico medio, densità, orientazione) che strumentali (potenziale di accelerazione, diametro e densità di corrente del fascio, presenza o meno di aberrazioni), anche se per semplicità normalmente ci si limita alla considerazione di due soli parametri per la determinazione della risoluzione: il potenziale di accelerazione e la densità del materiale (vedi fig. 2). In realtà però è molto importante considerare anche altri fattori; per esempio la corrente del fascio utilizzato infatti, per un potenziale di accelerazione di

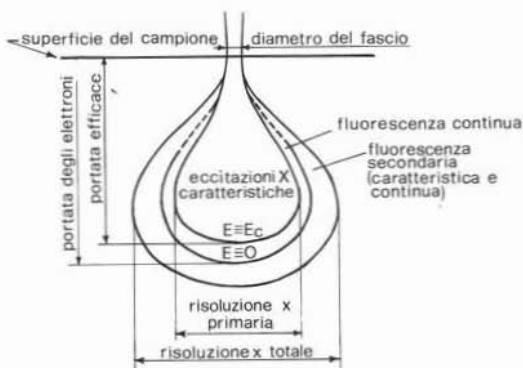


Fig. 1. — Rappresentazione schematica del volume interessato all'eccitazione di raggi-X da parte di un fascio di elettroni in un campione massivo di numero atomico medio intorno a 10 per un potenziale di accelerazione di 15 kV e un diametro del fascio incidente di circa 1 μm . — Schematic diagram of X-ray volume generated by electron excitation within a bulk specimen of mean atomic number near 10 with an accelerating potential of 15 kV and a beam diameter of approximately 1 μm .

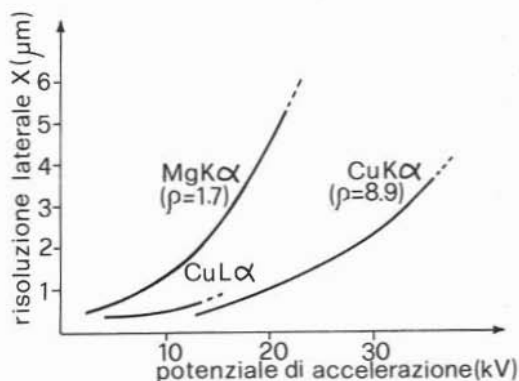


Fig. 2. — Relazione tra potenziale di accelerazione e risoluzione laterale dei raggi-X generati in campioni massivi di varia densità (ρ). — Relationship between accelerating potential and lateral resolution of the X-rays generated in bulk samples of different densities (ρ).

30 kV e una sorgente standard a filamento di tungsteno ed operando con un solo condensatore, si hanno valori del diametro del fascio sul campione di circa 0,06 μm per correnti dell'ordine di 10^{-9} A e di circa 0,7 μm per 10^{-6} A (RINALDI, 1981). Queste dimensioni sono chiaramente di gran lunga superiori alle dimensioni minime ottenibili del fascio sul campione che sono tipicamente di

70-100 Å ma che corrispondono a correnti elettroniche troppo deboli per generare intensità X sufficienti per scopi analitici.

Per ottenere correnti utili per la microanalisi con fasci di dimensioni laterali ridotte si può solo ricorrere a sorgenti a brillantezza più alta cioè in grado di produrre una più alta densità di corrente per unità di angolo solido ($A \cdot cm^{-1} \cdot sr^{-1}$). Una di queste sorgenti è rappresentata dal catodo di LaB_6 che, come mostrato in fig. 3, è ora disponibile anche in sostituzione del comune fila-

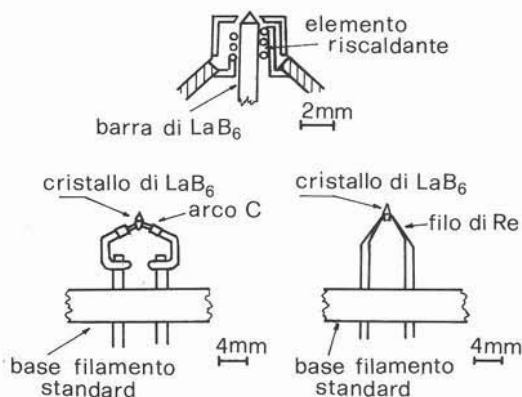


Fig. 3. — Varii tipi di catodo in LaB_6 disponibili in sostituzione del normale filamento di W per aumentare la brillantezza della sorgente. — Various designs of LaB_6 cathodes available for substitution to the standard W filament to increase gun brilliance.

mento di tungsteno senza dover apportare sostanziali modifiche allo strumento (MULVEY, 1984) a condizione di disporre di un vuoto di almeno 10^{-6} torr. Questa sorgente ha una brillantezza tipica di dieci volte superiore alla sorgente tradizionale che si traduce in una densità di corrente per unità di superficie sul campione altrettanto superiore (GOLDSTEIN et al., 1981).

In pratica però, oltre un certo limite, la diminuzione del diametro del fascio sul campione non comporta un miglioramento significativo della risoluzione in quanto gli elettroni che producono gli eventi di ionizzazione si propagano in tutte le direzioni all'interno del campione a partire dal punto di incidenza sulla superficie. La figura 4, ottenuta simulando le storie di 100 elettroni di 20 keV in un campione massivo di silicio col metodo Monte Carlo (ARMIGLIATO et al.,

1979), fornisce un'ottima descrizione qualitativa di questo comportamento per quanto riguarda la diffusione per eventi elastici. Gli eventi anelastici che danno origine al segnale analitico possono essere generati, in questo caso, all'interno di tutto il volume di interazione. Volumi analitici apprezzabilmente inferiori al volume interessato dalle traiettorie elettroniche possono essere ottenuti solo riducendo il potenziale di accelerazione a valori prossimi alla soglia di eccitazione della riga in esame.

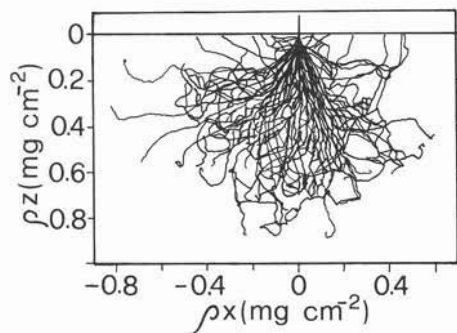


Fig. 4. — Simulazione col metodo Monte Carlo di 100 storie di elettroni di 20 keV in campione massivo di Si. Il cammino degli elettroni è riportato in unità di densità. — Monte Carlo simulation of 100 trajectories of 20 keV electrons in bulk Si. The electron paths are reported in density units.

Un altro fattore che viene spesso sottovalutato quando si considerano le dimensioni del volume di eccitazione è l'incertezza dovuta agli effetti di fluorescenza caratteristica indotta. Quando si analizzano materiali a composizione variabile su piccola scala (confrontabile con le dimensioni del volume di eccitazione) o addirittura in presenza di fasi diverse in stretta correlazione spaziale (bordi di grano, lamelle, precipitati, piccole inclusioni, ecc.), la fluorescenza indotta su queste fasi in prossimità ($10\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$) del volume di eccitazione, può essere considerevole, soprattutto quando si tratti di elementi medio-pesanti la cui radiazione è poco assorbita (REED, 1975). Naturalmente il calcolo della correzione per fluorescenza non può tener conto di questo effetto in quanto può solo presumere che la regione nella quale viene eccitata la radiazione di fluorescenza abbia la stessa composizione della regione in cui si origina la radiazione caratteristica. La

fig. 5 mostra questo effetto in modo diagrammatico; la probabilità di incorrere in errori analitici è molto elevata per materiali che mostrano eterogeneità su scala inferiore ai 50 μm . L'operatore accorto però dovrebbe essere in grado di distinguere questo « artefatto » da quanto potrebbe apparire come una « zonatura » ai bordi di grano, ed eventualmente porvi rimedio variando le condizioni operative.

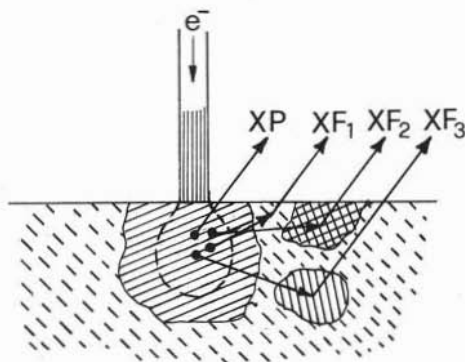


Fig. 5. — Rappresentazione schematica del fenomeno di fluorescenza caratteristica indotta riscontrabile in materiali eterogenei su piccola scala (< 50 μm). XP = radiazione-X primaria, XF_a = radiazione di fluorescenza caratteristica indotta proveniente da 3 diverse zone del campione. — Schematic diagram of the induced characteristic fluorescence effect (fluorescence uncertainty) found in materials with small scale (< 50 μm) heterogeneities. XP = primary X-rays; XF_a = induced characteristic fluorescence from three different materials within the sample.

Un esempio di questo fenomeno si ha nell'analisi di piccole mineralizzazioni (10-30 μm di diametro) di tellururi in matrice di solfuro (GARUTI & RINALDI, 1985). In questi campioni l'apparente presenza di Fe e S, spesso riportata anche in letteratura, è quasi sicuramente ascrivibile ad effetti di fluorescenza caratteristica indotta nella matrice come può apparire osservando la correlazione esistente tra concentrazione di questi elementi e posizione del punto-analisi nel grano analizzato (tab. 1 e fig. 6). Anche il « toccasana » dell'alto angolo di emergenza (take-off) si rivela in questo caso un fattore negativo contrariamente a quanto si verifica per tutti gli altri effetti « di matrice » legati all'assorbimento. Infatti in questo caso un basso angolo di emergenza e quindi un mag-

giore assorbimento ne attenuerebbe molto gli effetti, d'altra parte questo pressoché unico vantaggio non può favorire la scelta dello strumento a basso angolo.

TABELLA 1

Composizioni riscontrate nei punti riportati in fig. 6 — Compositions of the points reported in fig. 6

	1	2	3	4	5
Fe	0.51	0.49	0.96	0.46	0.23
S	0.13	0.19	0.18	0.09	0.06
Ni	14.64	14.47	14.72	14.70	14.73
Pd	5.85	5.98	6.34	5.91	6.05
Pt	1.01	0.70	0.91	0.99	0.97
Te	79.76	78.76	78.33	78.37	78.49
Tot.	101.90	100.59	101.44	100.52	100.53

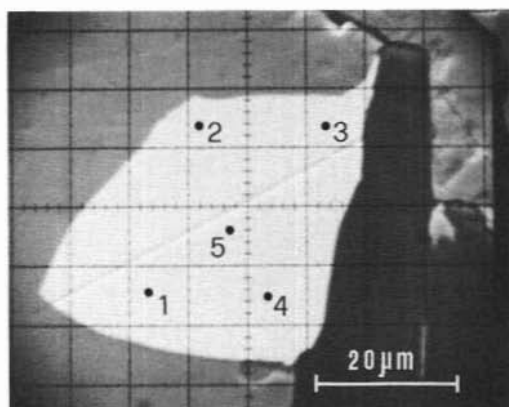


Fig. 6. — Immagine di elettroni secondari (SEI) di un grano di (Ni,Pd,Pt)Te₂ (palladian melonite). I punti da 1 a 5 corrispondono alle posizioni delle analisi riportate in tabella 1. — Secondary electron image (SEI) of a grain of (Ni,Pd,Pt)Te₂ (palladian melonite). Numbers refer to the positions of the analyses reported in table 1.

Rimanendo nell'ambito del problema fluorescenza è inoltre bene ricordare che normalmente i programmi di correzione non tengono conto della fluorescenza secondaria eccitata nel campione dalla radiazione continua (fluorescenza del continuo) in quanto questo effetto è normalmente trascurabile per numeri atomici inferiori a 18 per le righe

K e inferiori a 45 per le righe L ed il calcolo della formula (HENOC, 1968) rende il programma di correzione molto più voluminoso. Tuttavia, dall'andamento delle curve riportate in fig. 7 è facile vedere che, al di sopra dei limiti suddetti, la correzione diviene importante e dovrebbe essere inclusa nei programmi di elaborazione dei dati soprattutto ora che il costo della memoria degli elaboratori non è per certo un fattore rilevante (RAITERI e VILLA, 1981, p. 90 e seg.). L'effetto risulta cospicuo quando si analizza materiale con $f(\chi) \geq 0,95$, il che si verifica soprattutto per righe X di elementi pesanti in matrici leggere. Ad esempio la presenza di tracce di Zn in matrice di B può essere responsabile per la maggior parte dell'intensità X prodotta. Per questo motivo, per l'analisi di campioni contenenti anche piccole concentrazioni di elementi pesanti in matrici leggere, si dovranno scegliere, per gli elementi pesanti, le righe caratteristiche a minor energia.

Un incremento del diametro del fascio incidente sul campione è anche spesso dovuto all'aberrazione astigmatica. Anche in questo caso deve essere cura dell'operatore apportare le dovute correzioni strumentali per ottenere una migliore risoluzione spaziale.

Nel caso di campioni sottili, come quelli utilizzati di norma nel microscopio a trasmissione, il volume di eccitazione è molto inferiore, come risulta evidente dalla fig. 8, con grande vantaggio per la risoluzione spaziale. A questo vantaggio però fa riscontro lo svantaggio di una produzione molto inferiore di raggi- X a parità di corrente elettronica. Tuttavia, come vedremo in seguito a proposito del limite di rivelabilità, questa limitazione

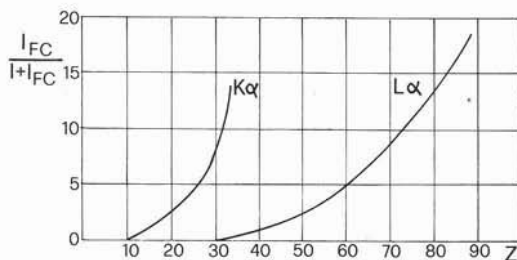


Fig. 7. — Intensità della fluorescenza del continuo (I_{FC}) espressa come percentuale dell'intensità totale riportata in funzione del numero atomico (Z). — Continuum fluorescence intensity (I_{FC}) expressed as percent of total intensity as a function of atomic number (Z).

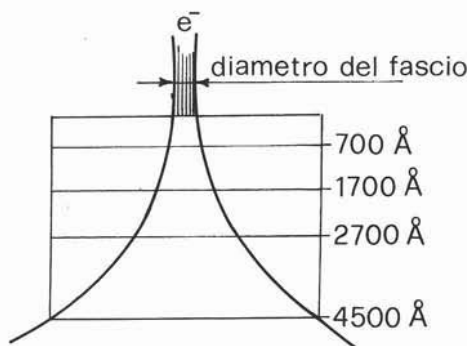


Fig. 8. — Rappresentazione schematica dell'allargamento del fascio per spessori crescenti in un campione sottile. L'allargamento è trascurabile nei primi 1000 Å di spessore. — Schematic diagram of beam broadening as a function of thickness in thin samples. Beam broadening is negligible for thicknesses of up to 1000 Å.

viene superata proprio dalla disponibilità di alti valori della corrente elettronica per unità di superficie sul campione, soprattutto quando il microscopio è dotato dell'accessorio per la scansione del fascio (STEM), il quale permette di ottenere diametri del fascio dell'ordine di 2-3 nm e quindi volumi di eccitazione corrispondentemente esigui. Un altro fattore che rende accessibile alla microanalisi- X volumi così piccoli è l'alta efficienza, sia in termini di rivelazione che di raccolta del segnale, di un sistema a dispersione di energia con rivelatore $Si(Li)$ che è normalmente disponibile su questo tipo di strumento.

In pratica quindi la risoluzione spaziale X è, in questo caso, almeno un ordine di grandezza migliore di quella ottenibile da un campione massivo e rientra nello stesso ordine di grandezza di gran parte delle microstrutture osservabili per immagini dirette. Calcoli di traiettoria col metodo Monte Carlo per vari modelli di sezione d'urto (MURATA et al., 1984) mostrano che per uno spessore d'oro di 1000 Å e un potenziale di accelerazione di 100 kV, il 75 % della intensità della riga $AuM\alpha$ proviene da una distanza radiale, dalla direzione del fascio incidente, di circa 100 Å normalizzata per l'intero spessore del campione (fig. 9 a)). Per un campione di ortopirosseno, CHAMPNESS et al. (1981) forniscono dati relativi all'allargamento del fascio nel campione che indicano co-

me, per spessori adatti all'osservazione al TEM, il diametro della sorgente X varia da 3 a 9 volte il diametro di un fascio di 75 Å (fig. 9 b)). L'allargamento del fascio (b) può essere calcolato, con una lieve sovrastima rispetto ai valori ottenuti sperimentalmente, mediante l'equazione proposta da GOLDSTEIN et al. (1977):

$$b = 0,25 \cdot 10^5 Z/E_0 (\rho/A)^{1/2} t^{3/2} \text{ cm}$$

dove Z è il numero atomico, E_0 il potenziale di accelerazione, ρ la densità, A il peso atomico e t lo spessore del campione.

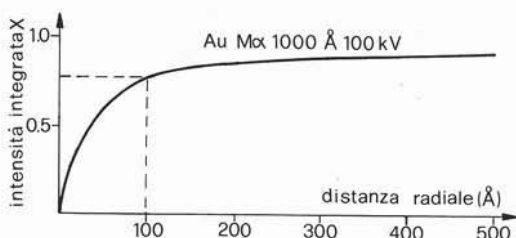


Fig. 9. — a): allargamento del fascio in un campione sottile di Au espresso come frazione dell'intensità-X in funzione della distanza dal punto d'impatto del fascio incidente. — a): beam broadening in a thin foil of Au expressed as fraction of the X-ray intensity plotted as a function of the distance from the point of impact of the beam.

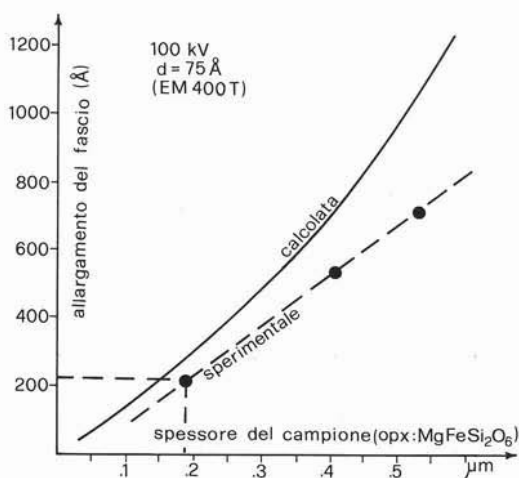


Fig. 9. — b): allargamento del fascio in funzione dello spessore di un campione di ortopirosseno. — b): beam broadening as a function of thickness in a sample of orthopyroxene.

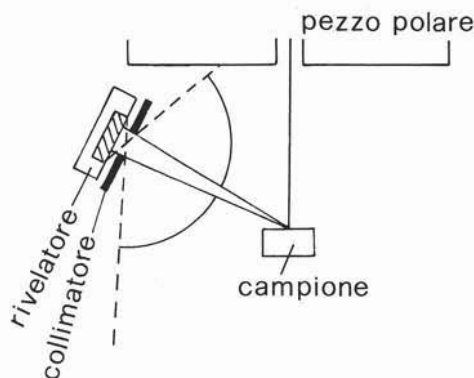


Fig. 10. — Angoli di raccolta dei raggi-X rispetto alla sorgente e rispetto al rivelatore in EDS. — X-ray solid angles with respect to the source and to the detector in EDS.

Le limitazioni sono principalmente quelle tipiche della spettrometria EDS riassumibili in: bassa risoluzione spettrale (≤ 145 eV); basso rapporto picco/fondo; inaccessibilità di elementi a basso numero atomico ($Z \leq 11$) per lo spettrometro di tipo convenzionale munito di finestra di Be. Spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) sono stati e vengono tuttora utilizzati su microscopi a trasmissione denominati EMMA (electron microscope microanalyser) (CHANDLER, 1977), tuttavia lo spettrometro EDS sta riscuotendo il favore dei costruttori e degli utenti per la sua semplicità costruttiva e poichè le minori esigenze di spazio del suo rivelatore a stato solido sono abbastanza compatibili con l'esiguità dello spazio a disposizione in prossimità del campione nel TEM. Volendo mantenere le caratteristiche del microscopio inalterate, lo spettrometro EDS rappresenta infatti la sola alternativa per ottenere anche informazioni analitiche dal segnale X generato nel campione. I problemi che emergono da questa associazione strumentale sono soprattutto relativi all'introduzione di artefatti nello spettro X a causa dell'alto angolo di raccolta (v. fig. 10), e dell'elevata efficienza del rivelatore (FIORI et al., 1981; WILLIAMS & GOLDSTEIN, 1981). Questi effetti strumentali possono tuttavia essere contenuti mediante opportune modifiche ed il loro contributo residuo può essere determinato sperimentalmente ed eliminato dal calcolo delle concentrazioni (GOLDSTEIN et al., 1981, p. 381). La figura

11 mostra il dispositivo proposto da NICHOLSON et al. (1982) per impedire l'ingresso nel rivelatore a radiazione spuria (raggi-X ed elettroni) proveniente dai vari componenti del microscopio e del portacampioni. Altre interessanti modifiche proposte dagli stessi autori riguardano la costruzione del portacampioni stesso e l'aggiunta di schermi a vari strati di materiale assorbente (Pb, Al, C) nelle zone circostanti il campione all'interno del microscopio.

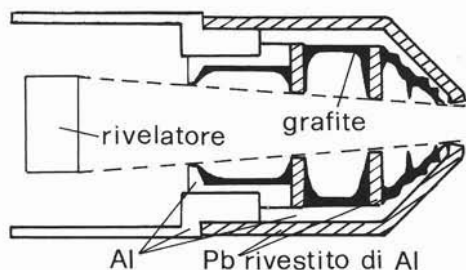


Fig. 11. — Schema di collimatore per rivelatore Si(Li) per limitare l'ingresso di radiazione spuria. — Schematics of collimator designed to prevent unwanted radiation from reaching the Si(Li) detector.

Per quanto riguarda l'analisi, un grande impegno è oggi dedicato al massimo sfruttamento dello spettrometro con l'intento di passare dall'analisi qualitativa all'analisi quantitativa. In pratica questo è quanto è già avvenuto, negli ultimi dieci anni, per la microanalisi a dispersione di energia dei campioni massivi a superficie piana e nulla sembra impedirne la realizzazione anche per i campioni sottili.

I procedimenti di correzione risultano notevolmente semplificati nel caso dei campioni sottili in quanto è possibile trascurare (almeno in prima approssimazione) sia gli effetti di assorbimento che quelli di fluorescenza (vedi fig. 12). Il metodo si avvale della conoscenza dei cosiddetti fattori k (o fattori di Cliff e Lorimer) che possono essere sia calcolati su base teorica (GOLDSTEIN et al., 1977) che ottenuti sperimentalmente (CLIFF & LORIMER, 1975) sulla base dei rapporti tra le intensità X di coppie di elementi abbastanza vicini tra loro, attraverso la relazione:

$$C_A/C_B = k_{AB}I_A/I_B$$

dove C sono le concentrazioni di due ele-

menti A e B e I le intensità degli X generati dai due elementi; k è una costante strumentale che esprime l'efficienza di rivelazione relativa per i due elementi in questione a parità di voltaggio di accelerazione ed è indipendente dallo spessore e composizione del campione. Una normalizzazione è naturalmente necessaria ($\Sigma C_n = 1$) per poter convertire i rapporti delle frazioni in peso in percentuali in peso degli elementi (CHAMPNESS et al., 1981).

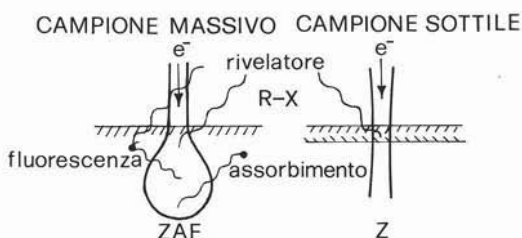


Fig. 12. — Rappresentazione schematica degli effetti di matrice riscontrati rispettivamente nei due casi di campione massivo e campione sottile. — Schematic diagrams of matrix effects in the two cases of bulk and thin specimen respectively.

Vi è però ancora un certo grado di controversia riguardo la determinazione, sia sperimentale che teorica, di accurati valori per questi fattori di sensibilità relativa per ciascun elemento che permettano di ottenere analisi quantitative senza l'uso di standards e con un buon grado di attendibilità (STATHAM, 1984; METCALFE & BROOMFIELD, 1984). Da un confronto dei dati tabulati fino ad oggi appare infatti che per alcuni elementi come ad esempio Cr e Ni, i valori di k_{XSi} ottenuti sperimentalmente da diversi autori presentano inspiegabili differenze del 15-20 % mentre per altri (Ti, Fe, Cu) i valori sono molto simili e per altri ancora (Na, Mg, Al, Mo e Ag) le differenze riscontrate sono apprezzabili ma anche imputabili a variazioni di efficienza del rivelatore.

È inoltre opportuno ricordare, a questo proposito, che parametri strumentali quali: lo spessore reale della finestra di berillio e dello strato d'oro sul rivelatore, l'energia dei raggi-X, l'angolo solido di raccolta, ed altre variabili « accidentali » quali: la scarsa accuratezza nella determinazione del profilo dei picchi a bassa energia, la contaminazione e/o il danno da radiazione sul campione, la

contaminazione sulla finestra del rivelatore, possono tutti variamente influire sulla determinazione di questi fattori sia che essa avvenga per via teorica che sperimentale. La determinazione sperimentale dei fattori k sullo stesso strumento utilizzato per l'analisi è una soluzione senz'altro auspicabile anche se può sembrare alquanto laboriosa oltre a richiedere la disponibilità di una serie completa di standards e condizioni di lavoro accuratamente controllate.

L'uso di standards durante l'analisi è poco praticabile soprattutto quando sia necessario operare con spessori uguali tra standard e campione ed è purtroppo praticamente impossibile disporre di molti standards nello stesso portacampioni. Il ricorso a standards massivi come descritto da ARMIGLIATO e BERGAMINI (1981), ha fornito buoni risultati nell'analisi di composti binari ma non sembra rappresentare la soluzione del problema soprattutto per campioni a molti componenti.

Come nel caso dei campioni massivi, molta attenzione deve essere rivolta, anche in questo caso, agli effetti che il bombardamento elettronico induce sul campione. La formula proposta da CASTAING (1951) per l'incremento di temperatura (ΔT) nel campione massivo al punto d'impatto degli elettroni è:

$$\Delta T = 4,8 (Ei/kd)$$

dove E è il potenziale di accelerazione in kV, i è l'intensità di corrente del fascio sul campione in μA , k è la conducibilità termica in $W/cm^\circ C$ e d è il diametro del fascio in μm . In realtà questa formula non tiene conto dell'eventuale conducibilità termica superficiale dello strato conduttore e può quindi fornire una leggera sovrastima. Tuttavia, se per un metallo ($k = 1$) in condizioni strumentali standard (20 kV, 0,1 μA , $d = 1 \mu m$) l'incremento è di soli $9,6^\circ C$; per bassi valori della conducibilità termica (es.: mica, $k = 5 \times 10^{-3}$) si ottengono facilmente temperature dell'ordine delle centinaia di gradi ($192^\circ C$) anche con correnti molto più deboli (0,01 μA).

Nei campioni sottili l'espressione analitica dell'incremento di temperatura dovrà tener conto della perdita d'energia degli elettroni nell'attraversamento del campione la quale è funzione della composizione oltre che dello spessore.

Alcuni dei problemi incontrati in minerali particolarmente sensibili sono ben noti (RIBBE & SMITH, 1966; RINALDI, 1981; RINALDI, 1984). Ma fenomeni anche più marcati con diffusione e ridistribuzione di elementi alquanto pesanti all'interno del volume di eccitazione, tali da simulare stechiometrie completamente diverse, sono stati riportati per minerali normalmente considerati stabili sotto bombardamento elettronico come nel caso riportato da RUCKLIDGE & STUMPF (1978) per petzite (Ag_3AuTe_2) ed anche in tellururi e PGM del gruppo della melonite che molto probabilmente hanno caratteristiche di semiconduttori (GARUTI & RINALDI, 1985). In composti del tipo GaAs, InSb ed anche Si, depositi su isolante, il fenomeno della ricristallizzazione indotta da bombardamento elettronico è oggi attivamente studiato (FAN & JOHNSON, 1984) per le implicazioni pratiche nella fabbricazione di dispositivi per l'industria elettronica.

Altri studi (TAKEYAMA et al., 1982) condotti ad alti potenziali di accelerazione (HVEM) hanno mostrato che, oltre al ben noto fenomeno della migrazione dei difetti, si possono riscontrare microsegregazioni di elementi lungo i contorni di grano in leghe binarie di Cu-Ni, Cu-Si e Ni-Si ed in prossimità dei pori creati dall'irraggiamento in un acciaio inossidabile. Fenomeni di migrazione atomica e di interazione tra gli atomi sono anche stati osservati in immagini dirette al TEM (HASHIMOTO, 1983).

La conoscenza di questi comportamenti è molto importante per una giusta valutazione dei risultati ottenuti in microanalisi e soprattutto per una corretta interpretazione di certi comportamenti « anomali ».

Limite di rivelabilità e analisi di elementi in tracce

Normalmente si definiscono elementi maggiori quelli presenti in un campione in concentrazioni uguali o superiori al 10 % in peso; elementi minori quelli presenti in concentrazioni comprese tra 10 % e 0,1 % ed elementi in tracce quelli con concentrazioni inferiori a 0,1 % (1000 ppm).

In microanalisi-X vengono in pratica considerate tracce le concentrazioni inferiori a 0,5 % dato che già a questo livello l'intensità del picco è soltanto di poco al di sopra

di quella del fondo. Inoltre, per righe poco energetiche (≤ 1 keV; e cioè $\leq \text{NaK}\alpha$ o $\leq \text{ZnL}\alpha$), questo valore può essere esteso fino a circa 1 % in peso.

Per la determinazione degli elementi in tracce in microanalisi-X si devono considerare sia i parametri statistici che i parametri strumentali che regolano la *concentrazione minima rivelabile*. Dalla statistica di conteggio il limite di rivelabilità di un dato elemento è semplicemente costituito dal segnale di quell'elemento che abbia un'intensità pari a tre volte la deviazione standard del fondo misurato sotto il picco (criterio del 3σ). Questo criterio garantisce la probabilità del 99,7 % che la radiazione rivelata non può essere dovuta al fondo (RINALDI, 1981). Basandoci solo su questo principio sembrerebbe di poter ridurre indefinitamente il limite di rivelabilità semplicemente aumentando il tempo di accumulo ma, nella pratica, si devono considerare fattori strumentali quali le fluttuazioni di corrente e gli errori sistematici introdotti dalla scarsa accuratezza della misura del fondo. Per esempio, considerando un fondo di 100 cps ed adottando il criterio del 3σ , occorrono tempi di raccolta di 1000 secondi per picco e fondo per poter (teoricamente) ottenere un limite di rivelabilità di 10 ppm (REED, 1975).

La concentrazione minima rivelabile è funzione anche di parametri strumentali (quali l'energia del fascio) ed anche caratteristiche del campione (quali la composizione della matrice in cui è presente l'elemento in esame). Le condizioni di lavoro più favorevoli consistono in un equilibrio tra la quantità di fotoni X generati per unità di tempo, con un determinato potenziale di accelerazione, e l'assorbimento nel loro cammino medio attraverso la matrice prima di emergere dalla superficie del campione. Nella pratica, dovendo misurare più di un elemento per volta, si stabiliscono condizioni di compromesso che risultano efficaci o nell'analisi degli elementi maggiori e minori oppure degli elementi in tracce. Tuttavia, l'introduzione di sistemi di automazione sempre più completi (RINALDI, 1981, 1983), dimostra la possibilità di operare a condizioni strumentali diverse per uno stesso ciclo di analisi.

Al momento, nella spettrometria WDS, la disponibilità di diversi tempi di raccolta

sia dei fondi che dei picchi e il controllo automatico di livello inferiore e finestra dei discriminatori, permettono già la scelta di condizioni favorevoli per aumentare la precisione statistica e l'accuratezza delle misure. Mediante la scansione passo-passo a bassa velocità degli spettrometri si possono quindi rivelare concentrazioni prossime al limite teorico. Programmi del tipo descritto da ARMIGLIATO et al. (1982) per la soluzione di classici problemi di interferenze spettrali (es.: $\text{NK}\alpha\text{-TiLl}$), possono poi essere agevolmente utilizzati anche per quantificare il segnale mediante il confronto con uno standard appropriato giungendo quindi alla determinazione quantitativa di elementi in tracce.

Nel caso dello spettrometro EDS esistono molti procedimenti automatici di elaborazione degli spettri che permettono la sottrazione del fondo, la deconvoluzione dei picchi, ecc., ed una valutazione del limite di rivelabilità dovrà tener conto anche di questi parametri oltre che dei parametri strumentali relativi all'energia del fascio utilizzato. Dati sperimentali recenti per elementi leggeri in EDS (BLOOMFIELD et al., 1984 a e 1984 b) mostrano valori delle concentrazioni minime rivelabili (C_{MR}) di 0,3 % in peso per C in SiC a 5 kV; 0,5 % per N in Si_3N_4 a 7 kV e 0,12 % per O in Al_2O_3 a 11 kV, ottenuti, con correnti di 0,5 nA e 200 secondi di accumulo, mediante nuovi metodi di sottrazione del fondo e correzione del tempo morto con rivelatore « senza finestra » (fig. 13). D'altro canto, il limite di rivelabilità ottenuto sperimentalmente in condizioni strumentali « standard » ha un significato pratico molto importante in quanto permette di stabilire l'applicabilità della tecnica ad un determinato problema analitico. A questo riguardo STATHAM (1984) fornisce una « guida generale » del limite di rivelabilità sulla base del criterio del 3σ riferito a condizioni strumentali atte a fornire, con un potenziale di 20 kV, un accumulo di 100.000 colpi per la riga $\text{CoK}\alpha$ su cobalto puro. La fig. 14 mostra l'andamento del limite di rivelabilità così ricavato per elementi compresi tra il numero atomico 4 e il 29, sia nel caso del rivelatore « senza finestra » che nel caso della finestra di Be.

Dai classici confronti tra i due tipi di spettrometria (GELLER, 1977) risulta che le concentrazioni minime rivelabili sono più basse

in EDS per piccoli valori della corrente sul campione (10^{-11} A) grazie all'alta efficienza del rivelatore, mentre sono di circa un ordine di grandezza a vantaggio della spettrometria WDS per correnti che ottimizzano il rapporto picco/fondo per entrambi. In questo caso la corrente utilizzata in WDS risulta molto maggiore (10^{-8} - 10^{-7} A) e quindi il confronto può essere riferito solo a campioni

to delle api, fa notare che con una massa minima rivelabile (MMD; data dal prodotto della massa della regione da cui proviene il segnale con la frazione di massa dell'elemento rivelato) di circa 10^{-18} g, le tecniche di microanalisi-X stanno diventando competitive coi sistemi biologici.

L'ultimo aspetto pratico, ma non il meno importante, da prendere in considerazione

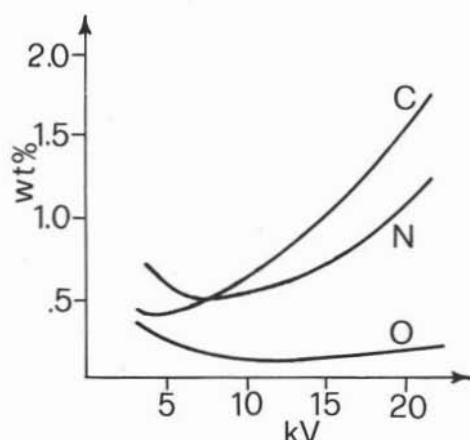


Fig. 13. — Concentrazioni minime rivelabili riscontrate in EDS con rivelatore «windowless» Si(Li) per elementi leggeri. — Minimum detectable concentrations obtained by windowless Si(Li) detector for light elements.

che siano insensibili alla maggior dose di radiazione. I valori di C_{MR} ottenuti per $AlK\alpha$ in matrice di 65 % diopside - 35 % jadeite sono 0,069 % (690 ppm) in EDS e 0,008 % (80 ppm) in WDS mentre per $NaK\alpha$ sono rispettivamente 0,195 % (1950 ppm) e 0,021 % (210 ppm).

A questi livelli di sensibilità diviene importante considerare anche gli eventuali artefatti causati soprattutto dalla contaminazione del campione nella preparazione. Ricerche condotte su campioni di solfuri mediante spettrometria di elettroni Auger (AES) (REMOND et al., 1983) hanno mostrato che la contaminazione può provenire dagli abrasivi usati nella lucidatura, dalla matrice nella quale è immerso il grano in esame e dalla formazione di strati di ossidazione.

In una recente analisi sulle prospettive future dei metodi microanalitici (WITTRY (1980), prendendo come riferimento l'olfat-

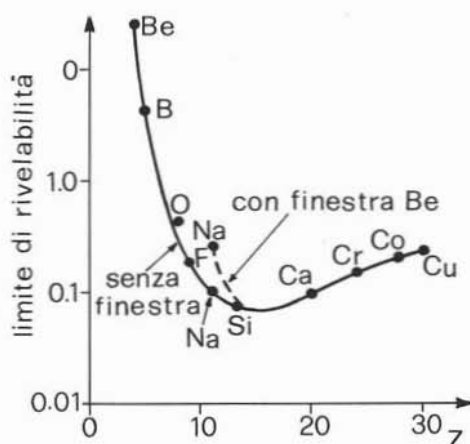


Fig. 14. — Limiti di rivelabilità per vari elementi ottenuti sperimentalmente alle condizioni strumentali indicate nel testo per il rivelatore Si(Li). — Detectability limits experimentally obtained for various elements by Si(Li) detector at the operating conditions described in the text.

quando si vogliono ottenere buoni risultati in microanalisi-X fa capo all'operatore. La qualità dell'operatore dipende in gran parte dalla dimestichezza che egli ha con: la natura del campione; gli effetti della preparazione e del bombardamento elettronico sul campione; gli effetti delle condizioni operative (potenziale di accelerazione, corrente e diametro del fascio, ecc.) e strumentali (contaminazione, vuoto, aberrazioni, danno da radiazione, ecc.) sui dati X; i parametri fisici e strumentali che determinano il funzionamento dei rivelatori e le caratteristiche fisico-matematiche della produzione e rivelazione dei raggi-X; nonché i procedimenti matematici di elaborazione dei dati per l'analisi quantitativa. A tutto questo si deve naturalmente aggiungere una buona familiarità con lo strumento e tutte le sue parti e col problema che egli intende risolvere mediante la microanalisi.

La difficoltà maggiore che ancora si incontra in questo campo consiste certamente nella rarità di tali individui.

Nuove tecniche di microanalisi-X

Meritano un cenno a parte altre due tecniche d'indagine che pur facendo capo a due strumenti che hanno ben poco a che fare col microscopio elettronico, rientrano nella microanalisi-X: la microanalisi-X per eccitazione da particelle (MICRO PIXE) e la microanalisi per fluorescenza-X da luce di sincrotrone.

Nella prima, detta anche *microanalisi nucleare*, si possono avere diverse modalità di operazione a seconda della sorgente utilizzata e della reazione indotta che viene rivelata (BOSCH et al., 1980; CHEN et al., 1981; NOBILING, 1983; HECK, 1984). L'eccitazione X prodotta da un fascio focalizzato e finemente collimato da ioni ad alta energia (alcuni MeV) prodotti da un acceleratore (solitamente un Van de Graaff), viene rivelata da uno spettrometro EDS. A differenza degli elettroni, i protoni producono uno spettro X con un alto rapporto tra intensità della radiazione caratteristica e del continuo che si traduce in limiti di rivelabilità di due o tre ordini di grandezza migliori che con gli elettroni e cioè di 1-10 ppm per elementi con $Z \geq 11$. Gli altri segnali originati dall'interazione anelastica che possono essere utilizzati per scopi analitici sono: gli elettroni secondari, gli elettroni Auger e la fluorescenza luminosa. Anche gli ioni che hanno subito urti elastici (retrodiffusione di Rutherford) contengono informazioni sul tipo di nuclei bersaglio e sulla loro profondità nel campione. Altre reazioni nucleari portano alla generazione di particelle cariche secondarie e raggi gamma che hanno specificità isotopica e possono quindi venire utilizzate per scopi analitici mediante spettrometria di massa con buona sensibilità anche verso gli elementi leggeri ($Z \leq 14$).

La microsonda a protoni ha già avuto un impiego vantaggioso, anche se finora solo occasionale, nell'analisi di campioni d'interesse mineralogico-petrografico per la determinazione quantitativa degli elementi minori e delle tracce (CABRI et al., 1984; HARRIS

et al., 1984) e non mancherà di fornire risultati di grande interesse.

Nella *microanalisi per fluorescenza-X da luce di sincrotrone* (HASTINGS & HOWELLS, 1983), l'intensità della sorgente (10^4 - 10^5 volte quella di una sorgente convenzionale) e la possibilità di selezionare la lunghezza d'onda desiderata per l'eccitazione selettiva (o l'esclusione) della fluorescenza di certi elementi consentono una riduzione di almeno 100 volte sul diametro dell'area irradiata rispetto a convenzionali strumenti per fluorescenza-X. A questo si aggiunge che la polarizzazione del fascio limita fortemente l'emissione del fondo (di 5 o 10 volte) e l'incremento d'intensità di una specifica banda monocromatica ottenuto mediante un magnete ondulatore permette una forte eccitazione delle righe K degli elementi pesanti.

Da un primo stadio di esperimenti condotti con fasci X relativamente larghi (10-100 μm) si passerà presto, con l'affinamento della tecnica di focalizzazione degli X, mediante specchi ad incidenza radente, a fasci focalizzati di 3-5 μm (microsonda). La concentrazione minima rivelabile dovrebbe essere ridotta al livello di ppb.

Tra le prime applicazioni del metodo è stata riportata l'analisi di elementi in tracce presenti come impurezze in quarzo e materiali semiconduttori, condotta per mezzo di rivelatore Si(Li) a dispersione di energia posto sulla normale del raggio incidente (DAVIES & BOWEN, 1983) (SRS-UK). Attualmente è allo studio la realizzazione di un sistema a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) (NSLS Brookhaven) che dovrebbe garantire limiti di rivelabilità da 1 a 100 ppb con fasci rispettivamente da 20 μm a 1 μm di diametro per elementi di numero atomico intorno a 10.

Ringraziamenti. — Questo lavoro è stato possibile grazie al contributo finanziario del C.N.R. per l'installazione ed il funzionamento del laboratorio di microanalisi elettronica presso l'Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena. Un ringraziamento va al sig. W. LUGLI per i disegni.

BIBLIOGRAFIA

- ARMIGLIATO A., BERGAMINI P. (1981) - *Microanalisi a raggi-X di film sottili*. In: «Microscopia Elettronica a Scansione e Microanalisi» edito dal Laboratorio di Microscopia Elettronica, Istituto di Fisica, Università di Bologna. Coordinatori A. ARMIGLIATO e U. VALDRÈ, Parte II, Capitolo 2, 179-241.
- ARMIGLIATO A., DESALVO A., RINALDI R., ROSA R. (1979) - *Applications of Monte Carlo technique to the electron probe microanalysis of ternary Si-B-O films on silicon*. J. Phys. D. 12, 1299-1308.
- ARMIGLIATO A., DORI L., GARULLI A., VENTURI P. (1982) - *X-ray microanalysis of nitrogen in presence of titanium with an automated electron microprobe*. J. Microsc. Spectrosc. Electron., 7, 593-603.
- BLOOMFIELD D.J., LOVE G., SCOTT V.D. (1984 a) - *Quantitative light element analysis using EDS*. Jour. de Phys., Tome 45, Suppl. 2, C2, 181-184.
- BLOOMFIELD D.J., LOVE G., SCOTT V.D. (1984 b) - *Quantitative light element analysis using an energy dispersive detector*. X-ray Spectrom., Vol. 13, n. 2, 69-77.
- BOSCH F., EL GORESY A., HERTH W., MARTIN B., NOBILING R., POVH B., REISS H.D., TAXEL K. (1980) - *The Heidelberg proton microprobe*. Nucl. Sci. Appl., Vol. 1, 33-55.
- BUSECK P.R. (1983) - *Electron microscopy of minerals*. Am. Sci., 71 (2), 175-185.
- BUSECK P.R., COWLEY J.M. (1983) - *Modulated and intergrowth structures in minerals and electron microscopy methods for their study*. Am. Mineral., 68, 18-40.
- CABRI L.J., BLANK H., EL GORESY A., LAFLAMME J.H.G., NOBILING R., SIZGORIC M.B., TRAXEL K. (1984) - *Quantitative trace-element analyses of sulfides from Sudbury and Stillwater by proton microprobe*. Can. Mineral., 22, 521-542.
- CASTAING R. (1951) - Tesi di laurea, Università di Parigi, Pubbl. n. 55, Onera.
- CHANDLER J.A. (1977) - *X-ray microanalysis in the electron microscope*. In: Practical Methods in Electron Microscopy, Vol. 5, Part II, A.M. Glauert Ed., Elsevier/North-Holland, Amsterdam.
- CHAMPNESS P.E., CLIFF G., LORIMER G.W. (1981) - *Quantitative analytical electron microscopy*. Bull. Mineral., 104, 236-240.
- CHEN J.R., KNEIS H., MARTIN B., NOBILING R., PELTE D., POVH B., TRAXEL K. (1981) - *PIXE microprobe analysis with the Heidelberg proton microprobe*. Nuclear Instr. and Methods, 181, 141-148.
- CLIFF G., LORIMER G.W. (1975) - *The quantitative analysis of thin specimens*. J. Microsc., 103, 203-207.
- DAVIES S.T., BOWEN D.K. (1983) - *Trace element analysis by synchrotron radiation excited XRF*. 32nd Annual Denver X-ray Conf. and Am. Cryst. Assoc. Progr. Abstr., Ser. 2, Vol. 11, No. 2, S9; 62.
- FAN J.C.C., JOHNSON N.M., Eds. (1984) - *Energy beam-solid interactions and transient thermal processing*. Elsevier/North-Holland, Amsterdam.
- FIORI C.E., NEWBURY D.E., MYKLEBUST R.L. (1981) - *Artifacts observed in energy dispersive X-ray spectrometry in electron beam instruments - a cautionary guide*. In: Energy Dispersive X-ray Spectrometry. NBS Spec. Publ. 604, US Gov. Printing Office, Washington, 315-339.
- FITZGERALD R. (1973) - *Electron microprobe instrumentation*. In: Microprobe Analysis, C.A. Andersen Ed., John Wiley & Sons, New York, 1-51.
- GARUTI G., RINALDI R. (1985) - *Mineralogy of melonite-group PGM and other tellurides from the Ivrea-Verbano basic complex, Western Italian Alps*. 4th Internat. Platinum Symp., Toronto, Canada; Can. Mineral. (in press).
- GELLER J.D. (1977) - *A comparison of minimum detection limits using energy and wavelength dispersive spectrometers*. SEM/1977/I, O. Johari Ed., IITRI, Chicago, 281-288.
- GOLDSTEIN J.I., COSTLEY J.L., LORIMER G.W., REED S.J.B. (1977) - *Quantitative X-ray analysis in the electron microscope*. SEM 1977, Vol. 1, Proc. Workshop on Analytical Electron Microscopy, O. Johari Ed., IITRI, Chicago, 315-324.
- GOLDSTEIN J.I., NEWBURY D.E., ECHLIN P., JOY D.C., FIORI C., LIFSHIN E. (1981) - *Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis*. Plenum Press, New York.
- HARRIS D.C., CABRI L.J., NOBILING R. (1984) - *Silver-bearing chalcopyrite, a principal source of silver in the Izok lake massive sulfide deposit: confirmation by electron- and proton-microprobe analysis*. Can. Mineral., 22, 493-498.
- HASHIMOTO H. (1983) - *High resolution electron microscopy*. Ultramicroscopy, 12, 90.
- HASTINGS J.B., HOWELLS M.R. (1983) - *A storage ring based X-ray microprobe: design considerations*. 10th ICXOM, Toulouse, Abstracts, 21.
- HECK D. (1984) - *Nuclear microprobe analysis at Karlsruhe*. Jour. de Phys., Tome 45, Suppl. n. 2, C2, 245-248.
- HENOC J. (1968) - In: *Quantitative electron probe microanalysis*. NBS Spec. Publ. 298, Washington, K.F.J. Heinrich Ed., 197-214.
- KNOTEK M.L. (1984) - *Stimulated desorption from surfaces*. Physics Today, Vol. 37 (9), 24-32.
- MELLINI M. (1985) - *Le microstrutture: loro fenomenologia e significato mineralogico*. Rendiconti Soc. It. Mineral. Petrol. (questo stesso volume).
- METCALFE E., BROOMFIELD J.P. (1984) - *Determination of Cliff-Lorimer k factors for a Hitachi H700H 200 kV scanning transmission electron microscope*. Jour. de Phys., Tome 45, Suppl. n. 2, C2, 407-410.
- MULVEY T. (1984) - *Instrumentation, electron optics and X-ray spectroscopy*. Jour. de Phys., Tome 45, Suppl. n. 2, C2, 149-154.
- MURATA K., KAWAMURA M., NAGAMI K. (1984) - *Theoretical study of the spatial resolution of X-ray microanalysis in analytical electron microscopy*. Jour. de Phys., Tome 45, Suppl. n. 2, C2, 393-396.
- NICHOLSON W.A.P., GRAY C.C., CHAPMAN J.N., ROBERTSON B.W. (1982) - *Optimizing thin film X-ray spectra for quantitative analysis*. J. Microsc., 125, 25-40.

- NOBILING R. (1983) - *High energy ion microprobes*. Nuclear Instr. and Methods in Physics Res., 218, 197-202.
- RAITERI F., VILLA M. (1981) - *Microanalisi a raggi-X di campioni massivi*. In: *Microscopia Elettronica a Scansione e Microanalisi*. Editore dal Laboratorio di Microscopia Elettronica, Istituto di Fisica, Università di Bologna. Coord. A. Armigliato e U. Valdrè, Parte II, Capitolo 1, 15-174.
- REED S.J.B. (1975) - *Electron Microprobe Analysis*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- REMOND G., PICOT P., GIRAUD R., HOLLOWAY P.H., RUZAKOWSKY P. (1983) - *Contribution of electron spectroscopies to X-ray spectrometry applied to the geosciences*. In: SEM/1983/IV, SEM Inc. AFM O'Hare, Chicago, 1683-1706.
- RIBBE P.H., SMITH J.V. (1966) - *X-ray emission microanalysis of rock forming minerals IV. Plagioclase feldspars*. J. Geol., 74, 217-233.
- RINALDI R. (1979) - *La microanalisi elettronica: strumentazione ed applicazioni mineralogico-petrografiche*. Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 35 (2), 507-526.
- RINALDI R. (1981) - *La microsonda elettronica*. In: *Microscopia Elettronica a Scansione e Microanalisi*. Editore dal Laboratorio di Microscopia Elettronica, Istituto di Fisica, Università di Bologna. Coord. A. Armigliato e U. Valdrè, Parte II, Capitolo 3, 242-292.
- RINALDI R. (1982) - *More stacking variations in cancrinite-related minerals: how many more new minerals?*. J. Microsc. Spectrosc. Electron, 7, 76a-78a.
- RINALDI R. (1983) - *X-ray microanalysis*. Ultra-microscopy, 12, 97.
- RINALDI R. (1984) - *Mineralogy of natural zeolites: present status*. Proceedings 6th Internat. Zeolite Conf. Butterworth Scient. Publ. Co., 570-583.
- RINALDI R., WENK H.-R. (1979) - *Stacking variations in cancrinite minerals*. Acta Cryst., A35, 825-828.
- RUCKLIDGE J., STUMPF E.F. (1968) - *Changes in the composition of petzite (Ag_3AuTe_2) during analysis by electron probe*. N. Jb. Mineral. Mh., 61-68.
- SADANAGA R., TAKEUCHI Y., MORIMOTO N. (1978) - *Complex structures of minerals*. Recent Progr. of Nat. Sci. in Japan, Vol. 3, 141-206.
- STATHAM P.J. (1984) - *Accuracy, reproducibility and scope for X-ray microanalysis with Si(Li) detectors*. Jour. de Phys., Tome 45, Suppl. n. 2, C2, 175-180.
- TAKEYAMA T., OHNUKI S., TAKAHASHI H. (1982) - *Study of radiation induced micro-segregation in alloys by means of HVEM and EDX*. Electron Microscopy, Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Frankfurt, Vol. 2, 273-275.
- WILLIAMS D.B., GOLDSTEIN J.I. (1981) - *Artifacts encountered in energy dispersive X-ray spectrometry in the analytical electron microscope*. In: *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*. NBS Spec. Publ. 604, US Government Printing Office, Washington, 341-349.
- WITTRY D.B. (1980) - *Spectroscopy in microscopy and microanalysis: the search for an ultimate analytical technique*. Electron Microscopy 1980, P. Brederoo and V.E. Coslett eds., Vol. 3, 14-21.

RIASSUNTI

RELAZIONI UFFICIALI

CZANK M.* - *Crystallographic and petrologic implications of HRTEM studies in chain silicates*.

One-dimensional linkage of corner shared $[\text{SiO}_4]$ tetrahedral leads to single chains. Condensation of a limited number M of single chains (or subchains) forms a multiple chain. M is the multiplicity of the chain which, in ordered chain silicates, has a value between 1 and 5. The number of $[\text{SiO}_4]$ tetrahedra within the identity period of a single chain (or subchain) is called its periodicity, P . Silicate chains with $P = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 12$ and 24 are known.

Some of the chain silicate phases are very rare or obtained only synthetically, while others are important rock forming minerals, such as pyroxenes ($M = 1, P = 2$), pyroxenoids ($M = 1, P = 3, 5, 7$ or 9) and amphiboles ($M = 2, P = 2$). The occurrence of specific chain periodicities and chain multiplicities, and consequently the existence of a certain mineral, strongly depends on chemical composition and on pressure-temperature conditions. Structural defects in these minerals may point out

reaction mechanisms as well as the baric and thermal history of the minerals (e.g. 1, 2).

In chain silicates three major types of faults can be observed by HRTEM (3): (i) fault caused by errors in the periodicity of the chains, i.e. chain periodicity fault (CPF); (ii) fault caused by chains of «wrong» multiplicity, i.e. chain multiplicity fault (CMF). Such faults have also been called chain width errors; (iii) fault in the periodic packing or arrangement of the chains leaving the chain characters P and M unchanged, i.e. chain arrangement fault (CAF). Such faults, known for a long time, were described as stacking faults, twin boundaries or planar antiphase boundaries.

Since the significance of CAFs in pyroxenes is well established, only results of recent studies on the augite-pigeonite exsolution will be presented as an example (4).

Natural and synthetic amphiboles (or more generally biopyriboles) contain a large variety of CMFs and CAFs. Analysis of CAFs point to new polytypes and that of CMFs to various polysomes and new structure types (2, 5). They also show that synthetic crystals often are poor analogs of natural amphiboles.

In pyroxenoids CPFs are more frequent than