

Mikro-XRF: alkuainekarttoja ja tehokkuutta raskasmineraalien tunnistamiseen

PAAVO NIKKOLA JA ESTER JOLIS

Mikro-XRF-analyysitekniikka on perinteistä röntgenfluoresenssispektroskopiaa (*X-ray fluorescence spectroscopy*, XRF) muistuttava menetelmä, jossa näyttemateriaaliin kohdistetaan röntgensäteilyä ja näytteen koostumus määritetään takaisin säteilevän – eri alkuaineille ominaisen – röntgenfluoresenssin perusteella. Mikro-XRF-laite on hyödyllinen, kun halutaan nopeaa koostumustietoa kiinteästä kappaleesta. Näytteen esikäsittelyä päällystämällä tai kiillottamalla ei tyypillisesti tarvita ja laitteen etuna on sen hyvä resoluutio. Kun perinteisellä XRF-laitteella voidaan kerralla analysoida millimetrien kymmenesosa suurempia pinta-aloja, mikro-XRF-laitteen kapillaariopitiikka mahdollistaa röntgensäteiden kohdistamisen halkaisijaltaan vain 20 µm (0,02 mm) pisteeksi. Tätä pistettä rasteroimalla voidaan luoda yksityiskohtaisia alkuainekarttoja.

Mikro-XRF-teknologialle on monia käyttökohteita, kuten:

- a) geotieteet ja kaivosteollisuus: kivien mineraalisen koostumuksen määrittäminen ja tekstuurillinen tulkinta (esim. Udayakumar ym. 2020)
- b) oikeustiede: setelien, sormenjälkien ja partikkelien analysointi (Giorgetti ym. 2020)
- c) arkeologia ja historian tutkimus: historiallisten dokumenttien, maalausten ja kolikoiden analysointi sekä vanhojen valokuvien rekonstruointi (Cruz ym. 2020)
- d) biologia: bakteerien ja muiden mikro-organismien tunnistaminen sekä kudosten tulkinta (Carvalho ym. 2020)
- e) puolijohdeteollisuus: komponenttien vikojen etsintä ja korjaus (D'Souza ym. 2020).

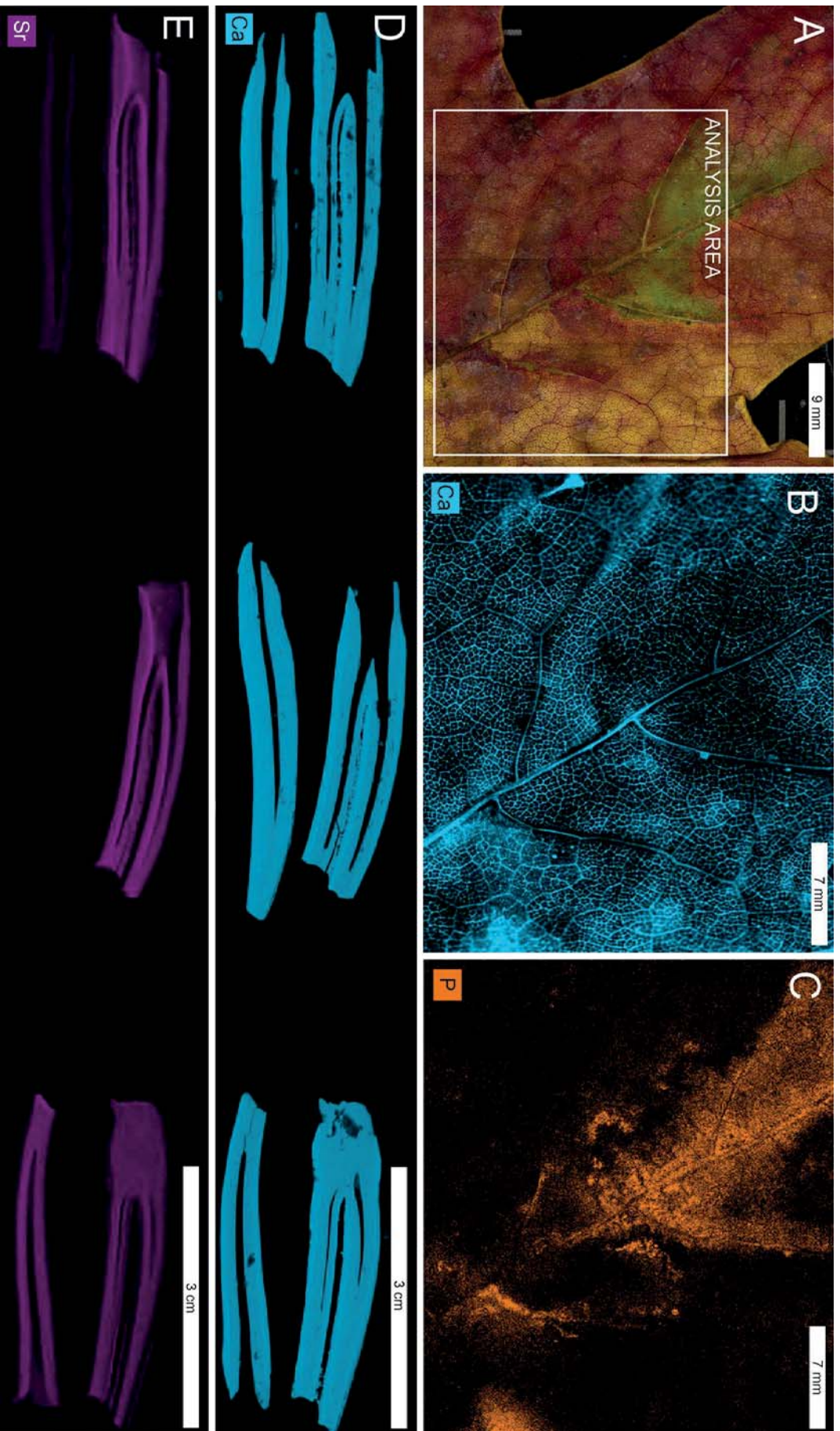
Geologian tutkimuskeskuksen M4 Tornado -mikro-XRF-laite

Lokakuussa 2021 Geologian tutkimuskeskus (GTK) vastaanotti M4 Tornado AMICS -mikro-XRF-laitteen, jonka on valmistanut Bruker Nano. Laitteiston röntgenlähde on 30 W Rh-anodinen röntgenputki ja detektoreina on kaksi samanaikaisesti mittaavaa 30 mm² XFlash® -puolijohdeilmäistä. Tämän lisäksi laitteessa on toinen kollimaattorilla varustettu W-anodinen ja 40 W -tehoisen röntgenputki raskaiden alkuaineiden analysointiin, sekä helium-virtausjärjestelmä, joka mahdollistaa märkien näytteiden tutkimisen.

Laitteen näytekammioon voidaan laittaa suuria, jopa 200 x 160 x 120 mm kokoisia ja 5 kg painavia, näytteitä, mutta tutkittavan pinnan täytyy olla kohtalaisen tasainen, jotta röntgensäteilyn tarkennus pysyy terävänä. Motorisoitu näytetaso liikuttaa näytettä staattisen röntgenlähteen alla. Mittaus kyetään kohdistamaan tarkasti mikroskooppisen pieniin partikkeleihin tai näytteen koostumuksellista vaihtelua voidaan kartoittaa mittaamalla linjoja tai pinta-aloja (kuva 1). Tuotettu XRF-spektridata on muunnettavissa AMICS-ohjelmiston avulla mineralogiseksi kartoiksi, joista näytteen mineralogian ja tekstuuria voidaan monipuolisesti tulkita.

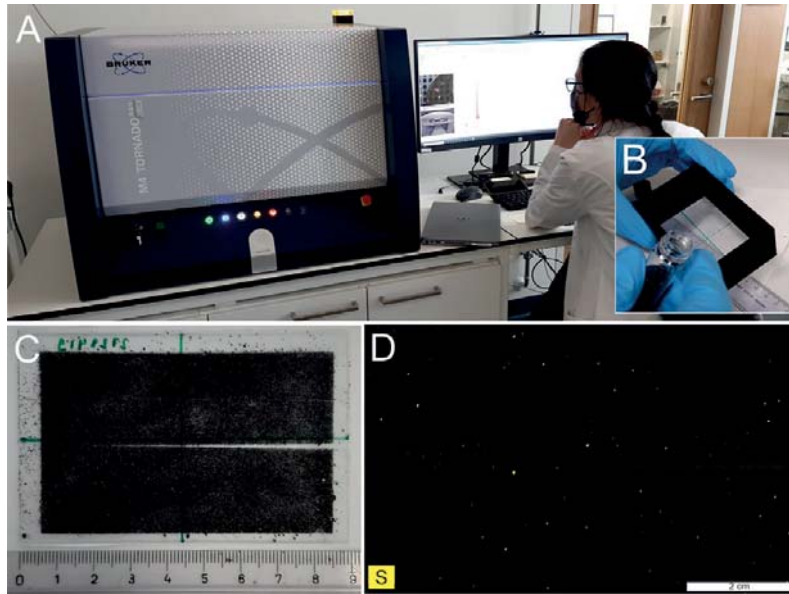
Mikro-XRF: pikkaajan apuri

Tositointiin GTK:n mikro-XRF-laite (kuva 2A) on päässyt MinExTarget-projektissa, jonka päätavoitteena on raskasmineraalien koostumukseen perustuvan malminetsintäpalvelun



Kuva 1. Valokuva vaahteran lehdestä (A), johon on merkitty kalsium (B)- ja fosfori (C) -pitoisuuksien vaihtelua esittävien alkuainekarttojen analyysi-alue. Tämän lisäksi kuvassa alkuainekartat kalsium (D)- ja strontium (E) -pitoisuuden vaihtelusta lampaan hampaissa. Alan Butcher ja Yann Lahaye lainasivat näytteet kuvantamista varten.

Figure 1. Photograph of a maple leaf (A) with the micro-XRF analysed area from which elemental maps of calcium (B) and phosphorus (C) are presented. Additionally, elemental maps of calcium (D) and strontium (E) contents in sheep teeth. Samples are courtesy of Alan Butcher and Yann Lahaye.



Kuva 2. Geologian tutkimuskeskuksen tutkimuslaboratorion M4 Tornado AMICS -mikro-XRF-laite (A); raskasmineraalinäytteen preparointi mikro-XRF-analyysia varten (B); valmis raskasmineraaliseparaatti kaksipuolisella teipillä (C), sekä tästä raskasmineraalinäytteestä saatu rikin signaali (D), joka vastaa sulfidimineraalien sijaintia näytteellä.

Figure 2. Micro-XRF M4 Tornado AMICS at the Geological Survey of Finland Research Laboratory (A); preparation of the heavy mineral sample for micro-XRF analysis (B); heavy mineral separate on a double-sided tape (C), and the sulfur signal acquired from the heavy mineral separate (D), which reveals the locations of sulfide minerals.

kehittäminen ja kaupallistaminen. Projektissa ollaan kiinnostuneita erityisesti moreenin sisältämien sulfidimineraalien, sekä monatsiitin ((Ce,La,Th)PO₄) ja scheeliitin (CaWO₄), tehokkaasta separoinnista ja analysoinnista.

Kun haetaan mineraaliseparoinnin tehokkuutta, perinteistä mineraalien pikkausta – eli yksittäisten mineraalien visuaalista tunnistamista ja pinseteillä poimimista – olisi hyvä välttää, sillä tämä on yleensä työlästä ja vaatii paljon ammattitaitoa. Yksi jo käytössä oleva vaihtoehto on raskasmineraalien paikallistaminen kiillotetuilta yhden tuuman epoksinapeilta pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (*scanning electron microscope*, SEM). Raskasmineraalinäytteiden SEM-analysointi epoksinapeilta on kuitenkin epäkäytännöllistä, sillä kiillotetut epoksinapit ovat työläitä valmistaa, ja niille mahtuu vain vähäinen määrä mineraalirakeita. Raskasnesteellä rikastettu moreenin raskasmineraalinäyte painaa tyypillisesti 2–10 g ja on raekooltaan 0,065–0,500 mm.

Yhdelle epoksinapille mahtuu keskimäärin 0,2 g mineraalirakeita, joten koko raskasmineraalinäytteen analysoiminen voi siis vaatia 10–50 näytenappia. Mikro-XRF helpottaa tätä raskasmineraalianalytiikan pullonkaulaa.

Mikro-XRF-kartoitus ei vaadi kiillotettua pintaa, joten raskasmineraalinäytteen preparointi on helppoa. MinExTarget-projektin testeissä olemme analysoineet raskasmineraalinäytteet muovikalvoilta, joille mineraalinäyte on kaadettu kaksipuolisen teipin päälle (kuva 2B). Yhdelle noin luottokortin kokoiselle näyteteipille (5,0 x 7,9 cm, kuva 2C) mahtuu kahdeksan epoksinapin verran rakeita ja näyte voidaan mitata mikro-XRF-laitteella 40–60 minuutissa. Kartoituksen tuloksena saamme puolikvantitatiivisia alkuainejakaumakarttoja näytteen mineraalien pääalkuainekoostumuksista (kuva 2D), joiden avulla erityyppiset sulfidimineraalit, ja esimerkiksi xenotiimi (YPO₄), monatsiitti ja scheeliitti, voidaan tunnistaa, paikallistaa ja poimia talteen jatko-

analyysiä varten. Jos näytteessä on hyvin vähän tai ei lainkaan kiinnostavia raskasmineraaleja, näytteen käsittely voidaan lopettaa ennen kuin siihen tuli käytettyä runsaasti aikaa. Myös harvinaisia indikaattorimineraaleja (esim. wolframiitti, $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$) havaitaan todennäköisemmin kuin perinteisillä tekniikoilla, kiitos mikro-XRF-metodin nopeuden ja suuren tutkitun näytemäärän.

Mikro-XRF tuo tehokkuutta raskasmineraalien identifioimiseen. Menetelmä on jo nyt käytössä raskasmineraalinäytteiden sulfidimineraalien tunnistamisessa ennen niiden analysointia massaspektrometrillä. Prosessia yritetään vielä parantaa kokeilemalla mineraalien paikallistamista helpottavia ruudukoita ja rakeiden poimintaa motorisoidun mikroskoopitason avulla. Kaiken kaikkiaan mikro-XRF on osoittautunut luotettavaksi työvälineeksi.

FT PAAVO NIKKOLA
(paavo.nikkola@gtk.fi)

FT ESTER JOLIS
(ester.jolis@gtk.fi)

Kirjoittajat tekevät töitä geologeina ja tutkijoina Geologian tutkimuskeskuksen tutkimuslaboratoriossa Espoossa.

Summary

Micro-XRF: a tool for elemental mapping and identification of heavy minerals

Micro-X-ray fluorescence (micro-XRF) is a non-destructive elemental analysis technique relying on the same principles as X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy. However, compared to the traditional XRF method, micro-XRF has improved resolution with an excitation beam size down to 20 μm in diameter. This resolution enables the analysis of fine-scale compositional variability in a wide range of solid sample types (Fig. 1),

which makes micro-XRF a useful tool for many fields of science, including geoscience and mining, forensics, archeology, biology, and semiconductor industry.

In October 2021, the Geological Survey of Finland acquired a M4 Tornado AMICS micro-XRF spectrometer from Bruker Nano, and since then, the instrument has been in active use (Fig. 2). In addition to the elemental and mineralogical mapping of various geological and biological materials, micro-XRF has been utilized in characterizing heavy mineral samples made of glacial till in the EU-funded MinExTarget project. Due to large sample size, minimal sample preparation, and fast analysis time, micro-XRF increases the efficiency of heavy mineral automated mineralogy.

Lähdeluettelo

- Carvalho, P. M. S., Pessanha, S., Machado, J., Silva, A. L., Veloso, J., ym., 2020. Energy dispersive X-ray fluorescence quantitative analysis of biological samples with the external standard method. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 174, 105991. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105991>
- Cruz, J., Manso, M., Corregidor, V., Silva, R. J., Figueredo, E., ym., 2020. Surface analysis of corroded XV–XVI century copper coins by μ -XRF and μ -PIXE/ μ -EBS self-consistent analysis. *Materials Characterization* 161, 110170. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110170>
- D'Souza, N., Roebuck, B., Collins, D. M., West, G. F., Panwisawas, C., 2020. Relating micro-segregation to site specific high temperature deformation in single crystal nickel-base superalloy castings. *Materials Science and Engineering: A* 773, 138862. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138862>
- Giorgetti, A., Perdekamp, M. G., Mierdel, K., Thoma, V., Pollak, S., Geisenberg, D., 2020. Arrow entrance wounds with blackened margins simulating bullet wipe. *International Journal of Legal Medicine* 134, 283–294. <https://doi.org/10.1007/s00414-019-02191-1>
- Udayakumar, S., Mohd Noor, A. F., Sheikh Abdul Hamid, S. A. R., Putra, T. A. R., Anderson, C., ym., 2020. Chemical and Mineralogical Characterization of Malaysian Monazite Concentrate. *Mining, Metallurgy & Exploration* 37, 415–431. <https://doi.org/10.1007/s42461-019-00173-w>