

Nano- ja mikromittakaavan mineralogista tutkimusta Oulun yliopistossa

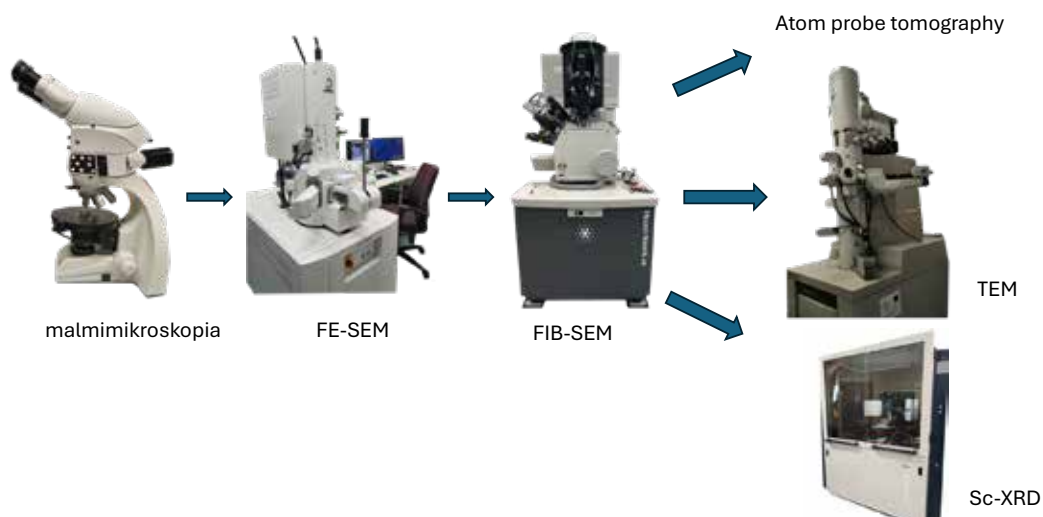
TAPIO SOUKKA, MARKO MOILANEN, JUKKA-PEKKA RANTA, PEKKA TUISKU JA
MATIAS JASKARI

Nanomineralogia on suhteellisen uusi mineralogian haara, joka tutkii mineraaleja nanomittakaavassa (1 nanometri = 0,000001 millimetriä). Tämä on tullut mahdolliseksi analyysimenetelmien kehittymisen ansioista, sillä mineraalien karakterisointi nanomittakaavassa vaatii perinteisten menetelmien lisäksi erikoistekniikoita (Gu ym. 2020). Näitä menetelmiä kehitetään aktiivisesti Oulun yliopistossa.

Nanomineralogisessa tutkimuksessa pyritään vastaamaan tarkasti kohdennettuihin kysymyksiin. Menetelmä ei sovellu laajan näyteaineiston tutkimiseen, vaan yleensä valitaan yksi tai kaksi aluetta yksittäisestä näytteestä tarkempaan tutkimukseen. Tähän käytetään joko polarisaatiomikroskooppia, malmimikroskooppia tai stereomikroskooppia. Kuvassa 1 on esitetty, kuinka tutkimus etenee ja millaisia

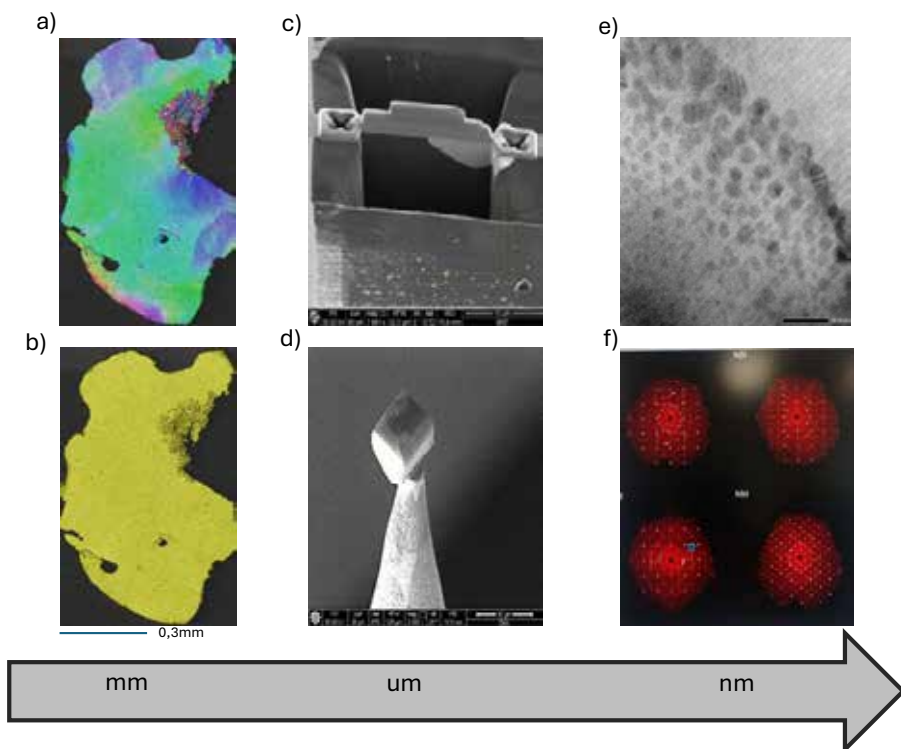
menetelmiä hyödynnetään kussakin tilanteessa. Tärkeimpiä analyysimenetelmiä nanomineralogisessa tutkimuksessa ovat läpäisyelektronimikroskopia (*transmission electron microscopy*, TEM), fokusoituun ionisuihkuun perustuva pyyhkäisyelektronimikroskopia (*focused ion beam scanning electron microscope*, FIB-SEM) ja kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskopia (*field emission scanning electron microscope*, FE-SEM). FE-SEM-tutkimuksessa voidaan tehdä myös EBSD (*electron backscatter diffraction*) -mittauksia ja alkuaineanalyysejä energiadiispersiivisellä spektrometrillä (*energy dispersive spectrometer*, EDS).

Tarkempiin kvantitatiivisiin ja kvalitatiivisiin koostumusanalyyseihin voidaan käyttää myös kenttäemissiomikroanalysaattoria (*field emission electron probe microanalyzer*,



Kuva 1. Tyypillinen näytteiden tutkimuskaavio nanomineralogisessa tutkimuksessa makromittakaavasta nanomittakaavaan. Kuvat: Tapio Soukka.

Figure 1. Typical research steps of nanomineralogical study from macroscale to nanoscale. Photos: Tapio Soukka.



Kuva 2. Esimerkki nanomineralogisesta tutkimuksesta. Ensimmäisessä kuvaparissa nähdään valitun mineraalinäytteen EBSD-kideorientaatiokartta (a) ja EDS-alkuainekartta (b). Värien asteittainen vaihtuminen osoittaa platinahipun muokkaantuneisuuden jäätikkökuljetuksessa. Toisessa kuvaparissa on näytteestä tehty FIB-lamelli TEM-tutkimukseen (c) ja FIB-kuutio yksikideröntgendiffraktometrillä tutkittavaksi (d). Viimeisen kuvaparin ylemmässä kuvassa on kultananopartikkeleita, joissa nähtävät mustat pisteet ovat kultaa ja niiden sisällä nähtävät mustat viivat koostuvat kulta-atomeista (e). Vastaavasti alemmassa kuvassa on yksikideröntgendiffraktometrimittaus FIB-kuutiosta (f). Kuvan skaalanuoli kertoo siitä, miten nanomineraloginen tutkimus etenee suuremmasta mittakaavaan pienempään. Kuvat: Tapio Soukka.

Figure 2. An example of nanomineralogical research. The first image pair shows the EBSD crystal orientation map (a) and the EDS elemental map (b) of the selected mineral sample. The gradual phasing of colors indicates the shapeliness of the platinum nugget in glacier transportation. The second pair of images include FIB lamellae for the TEM study (c) and a FIB cube for single-crystal diffraction study (d). In addition, the last image pair shows gold nanoparticles, where the black dots are gold and the black lines inside of them are gold atoms (e). Correspondingly, the lower figure shows a single-crystal X-ray diffractometer measurement of the FIB cube (f). The scale arrow in the image shows how nanomineralogical research is progressing from a larger scale to a smaller one. Images: Tapio Soukka.

FE-EPMA), joka on varustettu EDS:n lisäksi tarkkojen kvantitatiivisten alkuaineanalyysien mahdollistavalla aallonpituusdispersiivisellä spektrometrillä (*wavelength dispersive spectrometer*, WDS). Lisäksi kiderakenteen määrittämiseen voidaan hyödyntää yksikideröntgendiffraktometriä (*single-crystal X-ray diffractometer*) ja mahdollisesti jauheröntgendiffraktometriä (*powder-XRD*).

Nanomineralogisessa tutkimuksessa näyt-

teestä valikoidaan tutkittava alue polarisaatio- tai malmimikroskoopilla ja FE-SEM:llä. Tutkittavasta alueesta valmistetaan FIB-SEM-laitteella ohut näytelamelli, jonka koko on noin $5 \times 5 \times 0,1 \mu\text{m}$ (kuva 2b). Lamellia tutkitaan TEM:llä, jolla päästään nanometrin tarkkuuteen (kuva 2c). FIB-SEM-menetelmällä on myös mahdollista valmistaa näyte yksikide-XRD:lle, jolla voidaan selvittää mineraalin kiderakenne ja hilamitat (kuva 2d ja f).

FE-SEM:lla suoritettava paikan valinta perustuu yleensä takaisinsironneiden elektronien kuvaan (*backscattered electron image*, BSE), alkuainekarttaan, EBSD-mittauksesta saatavaan kideorientaatiokarttaan tai niiden yhdistelmään (Prior ym. 1999, 2009) (kuva 2a). Menetelmän avulla on mahdollista selvittää, koostuuko näyte lukuisista vai yhdestä kiteestä. Lisäksi EBSD paljastaa kiteiden orientaation ja muokkaantuneisuuden (kuva 2a). Näytteen valmistus vaatii erityistä huolellisuutta. Kiillotetussa pinnassa ei tulisi olla yhtään naarmua edes FE-SEM:lla tarkasteltaessa. Näyte kiillotetaan yleensä mekaanisesti leikkauksen jälkeen, ja lopullinen pinnankarheus tulee olla alle 0,1 µm.

TEM on FE-SEM:n lailla hyvin monipuolinen laite geologisen ja mineralogisen materiaalin tutkimiseen (Lee 2010). Elektронидифракction lisäksi laitteella voidaan tehdä monipuolista kuvantamista ja EDS-alkuaineanalytiikkaa. Laitteella tutkittava näyte täytyy olla FIB-SEM:lla valmistettu lamelli. Perinteinen kuvantaminen on mahdollista suorittaa esimerkiksi valoisakenttä- tai pimeäkenttämenetelmällä. Näytteen kuvantamisessa voidaan saavuttaa jopa alle nanometritarkkuus (kuva 2e). TEM:n vahvuus on lisäksi elektронидифrakctio. Nanomineralogiassa käytetyn menetelmän nimi on *selected area electron diffraction* eli SAED. SAED:n avulla saadaan kuva mineraalin hilasta tietyssä asennossa. Saadusta kuvasta voidaan muun muassa selvittää, onko kyseessä järjestäytynyt vai epäjärjestäytynyt rakenne, millainen on hilan symmetria ja mikä on kidejärjestelmä. Näytettä pyörittämällä hilasta voidaan mallintaa 3D-rekonstruktio.

Syksyn 2024 ja talven 2025 aikana Oulun yliopistoon asennetaan Suomen ensimmäinen APT-laitteisto (*atom probe tomography*). Menetelmää hyödynnetään varsin laajasti materiaalitekniikassa, mutta geologisessa tutkimuksessa se on vielä varsin uusi (Reddy ym. 2020). Varsinaisia APT-palveluita on tarjolla geologeille vain Australiassa Curtinin yliopis-

tossa. Euroopassa APT-tutkimusta on tehty Leobenin yliopistossa Itävallassa. Menetelmällä on mahdollista luoda materiaalista 3D-tomografiakuva sekä määrittää alkuaine- ja isotooppikoostumus atomitasolla (Reddy ym. 2020). Menetelmää hyödynnetään yleisesti rarerajojen tutkimuksessa ja selvitetessä kuinka eri atomit ja isotoopit jakaantuvat näytteessä. APT:lla on mahdollista nähdä nanomittakaavan alkuaine- ja isotooppijakauma mineraaleissa: sen avulla voidaan siis esimerkiksi selvittää miten kultaesiintymissä kultanano-partikkelit sijoittuvat pyriitin hilaan. (Fougere ym. 2016; Gopon ym. 2019). APT on ollut myös tärkeässä roolissa Kuuhun liittyvissä tarkemmissa iänmäärittäyksissä (Greer ym. 2023). Isotooppitutkimus on kuitenkin vasta alussa APT:lla (Reddy ym. 2020). Hivenainetutkimuksessa APT:ta on hyödynnetty esimerkiksi tutkimuksessa, jossa on selvitetty isoferroplatinan muodostumista ja sen hivenaineiden jakautumista atomitasolla (Parman ym 2015).

FM TAPIO SOUKKA
(tapio.soukka@oulu.fi)

FT MARKO MOILANEN
(marko.moilanen@oulu.fi)

Materiaalianalyysikeskus
Oulun yliopisto

DOS., FT JUKKA-PEKKA RANTA
(jukka-pekka.ranta@oulu.fi)

DOS., FT PEKKA TUISKU
(pekka.tuisku@oulu.fi)

Oulu Mining School
Oulun yliopisto

DI MATIAS JASKARI
(matias.jaskari@oulu.fi)
Materiaalianalyysikeskus
Oulun yliopisto

Tapio Soukka toimii käyttöinsinöörinä, väitöskirjatutkijana ja tuntiopettajana Oulun yliopistossa. Hänen väitöskirjatutkimuksensa liittyy malmimineralogiin tutkimuksiin nano- ja mikromittakaavassa. Tapio julkaisee tutkimuksiaan, valokuviaan ja mineralogin arkea instagramissa sivulla #kivitapsa. Marko Moilanen on geologi ja laboratorioinsinööri erityisvastuualueena röntgenmikroanalytiikka. Jukka-Pekka Ranta on Oulun yliopiston lehtori ja dosentti kaivannaisalan yksikössä, Oulun yliopistossa. Pekka Tuisku on eläköitynyt Oulun yliopiston geologian ja mineralogian dosentti ja yliopistonlehtori. Pekka on tutkinut Lapin geologiaa malminetsintäyrittysten ja yliopiston palveluksessa 1970-luvulta lähtien. Matias Jaskari on metallurgi ja laboratorioinsinööri, jolla on vuosien kokemus elektronimikroskopiasta (FE-SEM, EDS, EBSD).

Summary

Nano- and micronscale mineralogical research in the University of Oulu

Nanomineralogy is study of minerals at nanometer scales (1 nanometer = 10^{-6} mm). It is rapidly developing field of mineralogy. During recent years Centre for Material Analysis in the University of Oulu has developed methods to explore micron- and nanoworld in geosciences. Most commonly used devices are FE-SEM (field emission scanning electron microscope) with EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) and EDS detectors (Energy Dispersive Spectrometer), FIB-SEM (Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope), TEM (Transmission Electron Microscope), APT (Atom Probe Tomography) and SC-XRD (Single-Crystal X-Ray Diffraction) (Fig 1). By combining different methods, it is possible to prepare samples to TEM, APT and SC-XRD for nanomineralogical studies (Fig 2).

Lähdeluettelo

- Fougerouse, D., Reddy, S. M., Saxey, D. W., Rickard W. D. A., van Riessen, A. & Micklethwaite, S., 2016. Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy. *American Mineralogist* 101, 1916–1919. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5781CCBYNCND>
- Gopon, P., Douglas, J. O., Auger, M. A., Hansen, L., Wade, J., ym., 2019. A nanoscale investigation of Carlin-Type gold deposits: An atom-scale elemental and isotopic perspective. *Economic Geology* 114, 1123–1133. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4676>
- Greer, J., Zhang, B., Isheim, D., Seidman, D. N., Bouvier, A. & Heck, P. R., 2023. 4.46 Ga zircons anchor chronology of lunar magma ocean. *Geochemical Perspectives Letters* 27, 49–53. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2334>
- Gu, L., Wang, N., Tang, X. & Changela, H. G., 2020. Application of FIB-SEM Techniques for the Advanced Characterization of Earth and Planetary Materials. *Scanning* 2020, 8406917. <https://doi.org/10.1155/2020/8406917>
- Lee, M. R., 2010. Transmission electron microscopy (TEM) of Earth and planetary materials: A review. *Mineralogical Magazine* 74, 1–27. <https://doi.org/10.1180/minmag.2010.074.1.1>
- Parman, S. W., Diercks, D. R., Gorman, B. P. & Cooper, R. F., 2015. Atom probe tomography of isoferroplatinum. *American Mineralogist* 100, 852–860 <https://doi.org/10.2138/am-2015-4998>
- Prior, D. J., Boyle, A. S. P., Brenker, F., Cheadle, M. C., Day A., ym., 1999. The application of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks. *American Mineralogist* 84, 1741–1759. <https://doi.org/10.2138/am-1999-11-1204>
- Prior, D. J., Mariani, E. & Wheeler, J., 2009. EBSD in the Earth Sciences: Applications, Common Practice, and Challenges. Teoksessa: Schwartz, A., Kumar, M., Adams, B. & Field, D. (toim.), *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Springer, Boston, 345–360.
- Reddy, S. M., Saxey, D. W., Rickard, W. D. A., Fougerouse, D., Montalvo, S. D., ym., 2020. Atom Probe Tomography: Development and Application to the Geosciences. *Geostandards and Geoanalytical Research* 44, 5–50. <https://doi.org/10.1111/ggr.12313>