

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГХ СО РАН)

На правах рукописи



Татаринов Василий Вадимович

**ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ
ВКЛЮЧЕНИЙ ЗОЛОТА В СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ**

02.00.02 «Аналитическая химия»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Финкельштейн Александр Львович

Иркутск – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Особенности рентгеноспектрального микроанализа и учёт матричных эффектов при определении состава тонкодисперсных включений (литературный обзор)	14
1.1. Формы нахождения золота в сульфидных минералах	15
1.2. Взаимодействие электронов киловольтных энергий с веществом при проведении рентгеноспектрального микроанализа	17
1.2.1. Упругое рассеяние	18
1.2.2. Неупругое рассеяние: учёт в приближении непрерывного замедления	22
1.2.3. Ионизация внутренних оболочек атома	24
1.3. Моделирование процесса переноса электронов в веществе	27
1.3.1. Упрощённая Монте-Карло модель Лава, Кокса и Скотта	29
1.3.2. Передовые программы для моделирования рентгеновской эмиссии при электронно-зондовом микроанализе	31
1.4. Распределение рентгеновского излучения по глубине образца	34
1.5. Поправки на матричные эффекты	38
1.5.1. Обратное рассеяние электронов	39
1.5.2. Поглощение рентгеновского излучения	41
1.5.3. Флуоресцентное возбуждение	42
1.6. Учёт матричных эффектов при микроанализе включений, размер которых сопоставим с размером области генерации рентгеновского излучения	43
Выводы к главе 1	45
Глава 2. Моделирование процессов взаимодействия электронов с веществом для оценки характеристик возбуждения рентгеновского излучения при электронно-зондовом микроанализе тонкодисперсных включений	47
2.1. Адаптация модели Лава, Кокса и Скотта для 2D- и 3D-случая	48
2.1.1. Калибровка модифицированной модели	55
2.1.2. Тест модифицированной модели	59

2.1.3. Разработка программного обеспечения.....	64
2.2. Сопоставление 2D- и 3D-моделей возбуждения рентгеновского излучения в образце.....	66
2.3. Оценка пространственного разрешения (локальности) РСМА	70
Выводы к главе 2.....	75
Глава 3. Способ оценки содержаний основных компонентов тонкодисперсного золота микронных и субмикронных размеров в сульфидных минералах	78
3.1. Оценка влияния размера микровключений и диаметра зонда на интенсивность аналитического сигнала	78
3.2. Построение зависимости между интенсивностями аналитического сигнала элементов включения и элементов матрицы.....	82
3.3. Обработка аналитических данных	86
3.4. Экспериментальная проверка способа на искусственном образце пирита с напылённым слоем золота.....	87
Выводы к главе 3	94
Глава 4. Анализ тонкодисперсных включений золота в минералах месторождений Северо-Востока России.....	96
4.1. Характеристика объектов анализа и пробоподготовка.....	96
4.1.1. Сульфидные минералы Наталкинского месторождения	96
4.1.2. Отбор и подготовка проб	102
4.2. Аппаратура, условия измерения и образцы сравнения.....	104
4.3. Оценка состава природного тонкодисперсного золота в минералах с помощью трендов содержаний	108
4.3.1. Включения в арсенопирите.....	108
4.3.2. Включения в пирите и халькопирите	115
4.3.3. Включения в сфалерите	119
Выводы к главе 4.....	122
Заключение.....	123
Выводы.....	124
Принятые обозначения	126

Список литературы	128
Список работ, опубликованных автором по теме диссертации	151
Приложение А	155
Приложение Б	156
Приложение В.....	157
Приложение Г	158
Приложение Д.....	163

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Исследование особенностей распределения, уровней концентрирования и форм нахождения (ФН) золота на золоторудных месторождениях разных генетических типов является актуальной проблемой и в России, и за рубежом [13, 125, 137, 138, 145, 164, 178, 180, 183]. Золото в рудах находится, в основном, в самородной и рассеянной форме, часто в тесной связи с сульфидными минералами. Характеристика типоморфных особенностей самородного золота является главной задачей, с которой начинается изучение генезиса золоторудных месторождений. Химический состав самородного золота (пробность, примеси) является показателем рудно-формационной принадлежности объекта, а также индикатором состава и температуры рудообразующего раствора, формирующего разные типы золоторудной минерализации.

Особое внимание при изучении условий формирования золоторудных месторождений и процессов, при которых происходит концентрирование благородных металлов, уделяется проблеме тонкодисперсного самородного золота в сульфидных минералах. Наиболее интересны в этом отношении арсенопирит и пирит – его основные минералы-концентраторы на ряде месторождений [23, 72, 75, 144, 189–191, 193]. Изучение ФН Au в них имеет непосредственное отношение к методам обогащения руд, а именно, позволяет оценить количество Au, которое может быть извлечено и которое останется в виде потери в хвостах [144, 190]. Кроме того, размерность золотин, их геометрические формы нахождения в минеральной матрице, вещественный состав руд и типы минералов, с которыми они ассоциирует Au, влияют на выбор схемы обогащения руд [13, 22, 136, 176]. Анализ современного состояния исследований в данной области показал, что значительная их часть опирается на данные рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). С помощью этих методов получен большой объем новой информации об уровнях концентрирования и ФН Au в рудах и минералах месторождений золота разного генезиса и разной рудно-формационной

принадлежности, установлен характер их связей с разными сульфидными фазами (арсенопирит, пирит и др.), выявлено соотношение микро- и макрочастиц, в зависимости от типа оруденения, определяющего разные условия формирования минералов-хозяев, содержащих включения. По соотношению форм разноразмерных частиц Au, включая примесные формы, в рудах и их главных минеральных фазах, в данном случае, пирите и арсенопирите, дана оценка влиянию процессов формирования и преобразования руд.

Среди методов локального анализа (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС), ионный микрозонд, лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС), микро-рентгенофлуоресцентный анализ (микро-РФА) и некоторых других) метод РСМА наиболее широко распространён для диагностики и количественного определения состава тонкодисперсных включений, поскольку обладает рядом преимуществ, в частности обеспечивает локальность анализа на уровне 1 мкм, позволяет получать карты распределения интенсивности сигнала в обратно рассеянных электронах (BSE) и рентгеновских лучах характеристического излучения элементов (MAP), обеспечивая высокую точность определения состава 1–5 отн. % и сравнительно небольшое время измерения интенсивностей аналитических линий (экспозиция 5–30 с) для основных компонентов. Таким образом, РСМА на сегодняшний день является наиболее информативным методом локального анализа для данного типа объектов.

Для оценки интенсивности аналитического сигнала при РСМА получил распространение метод Монте-Карло, с помощью которого может быть проведено моделирование траекторий электронов, как в массивных образцах, так и во включениях, размер которых меньше размера области генерации рентгеновского излучения: Curgenvén, Duncumb 1971 [24]; NBS Special Publication 460, 1976 [37]; Love et al., 1976 [55]; Афонин, Лебедь, 1989 [108]; Martínez et al., 1990 [61]; Öztürk, Williamson, 1993 [70]; Salvat, Llovet, 2006 [81], 2017 [53]. Стохастическое моделирование позволяет проводить оценку характеристик возбуждения рентгеновского излучения и определять влияние матрицы на аналитический

сигнал. Применение метода Монте-Карло для учёта матричных эффектов при анализе объектов, содержащих сульфидные минералы с тонкодисперсными включениями золота микронных и субмикронных размеров, представляется актуальным направлением исследований, поскольку используемые в настоящий момент методы матричной коррекции в программном обеспечении микроанализаторов не позволяют уверенно определять состав включений, размер которых меньше размера области генерации рентгеновского излучения в образце.

Цель работы заключалась в разработке способа РСМА, позволяющего оценить содержание основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсных включений, размер которых сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения (менее 1–2 мкм) в образцах сульфидных минералов золоторудных месторождений (арсенопирит, пирит и некоторые другие).

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие **задачи**:

- разработать инструменты и алгоритмы для проведения моделирования траекторий электронов в веществе методом Монте-Карло, которые позволят провести оценку влияния химического состава и размера тонкодисперсных включений в гомогенной матрице на интенсивность аналитического сигнала;
- оценить влияние матрицы на результаты РСМА включений путём расчёта характеристик возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда;
- оценить пространственное разрешение РСМА для элементов, представляющих интерес при изучении минералов золоторудных месторождений;
- для экспериментального подтверждения модельных расчётов подготовить и исследовать методом РСМА искусственный образец пирита с напылёнными слоями золота, имитирующими природные тонкодисперсные включения;
- сопоставить расчётные и экспериментальные данные о влиянии диаметра зонда и размера включений на интенсивность аналитического сигнала;

– оценить возможность повышения точности определения основных элементов тонкодисперсных включений (Au, Ag) в матрице природных минералов Наталкинского золоторудного месторождения (арсенопирит и пирит) с учётом результатов моделирования и экспериментальных данных.

Научная новизна работы

1. Разработаны модификации квазиодномерной Монте-Карло модели Лава, Кокса и Скотта, позволяющие проводить моделирование процессов взаимодействия электронов с веществом применительно к минералам, содержащим тонкодисперсные включения, при энергии пучка электронного зонда 20 кэВ.

2. Предложены выражения, позволяющие оценить пространственное разрешение (локальность) метода РСМА в зависимости от атомного номера для элементов, представляющих интерес при изучении сульфидных минералов золоторудных месторождений.

3. Разработан способ определения содержаний элементов, позволяющий проводить оценку основного состава (Au, Ag) тонкодисперсного золота в гомогенной сульфидной матрице в тех случаях, когда размер включений золота сопоставим или меньше размера области генерации рентгеновского излучения в образце, характеризующей локальность метода РСМА.

4. С помощью разработанного способа определена пробность тонкодисперсного золота в рудах месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) и оценена погрешность полученных результатов. При исследовании литохимических потоков рассеяния Дукатской золото-серебряной рудообразующей системы с помощью разработанного способа был определён состав тонкодисперсного электрума в аллювиальных отложениях [59].

Практическая значимость. Использование предложенного способа повышает достоверность определения пробности тонкодисперсного золота в сульфидных минералах методом РСМА и позволяет оценить неопределённость результатов анализа Au и Ag во включениях размером меньше, чем пространственное разрешение метода РСМА (1–2 мкм и менее). Разработанный

способ может быть применён для обработки аналитических данных в лабораториях, которые специализируются на проведении рентгеноспектрального микроанализа сульфидных минералов золоторудных месторождений методами РСМА и РЭМ с использованием как волновых, так и энергодисперсионных спектрометров. Информация о составе тонкодисперсного золота, полученная с помощью разработанного способа, может быть полезна для выявления особенностей генезиса золоторудных месторождений, при проведении оценки перспектив и промышленной значимости рудной минерализации, а также при выборе схемы обогащения руд.

Разработанный способ внедрён в практику лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН и используется при анализе арсенопирита Наталкинского золоторудного месторождения на микроанализаторе JXA-8200 Superprobe (Jeol Ltd., Япония).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Модификация квазиодномерной Монте-Карло модели возбуждения рентгеновского излучения при РСМА для оценки влияния на аналитический сигнал размера и состава тонкодисперсных включений самородного золота в сульфидных минералах в двумерном и трёхмерном случае.

2. Выражения, позволяющие оценить пространственное разрешение количественного РСМА при энергии пучка электронного зонда 20 кэВ в зависимости от атомного номера для элементов, определяемых по аналитическим линиям *K*-серии, и некоторых элементов, определяемых по линиям *L*-серии.

3. Способ оценки содержаний основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсных включений самородного золота микронных и субмикронных размеров в гомогенной матрице сульфидных минералов, основанный на экстраполяции зависимости между содержаниями элемента включения и элемента матрицы в область, где содержание элемента матрицы стремится к нулю.

4. Результаты определения содержаний основных компонентов тонкодисперсных включений самородного золота в сульфидных минералах

месторождения Наталкинское методом РСМА с использованием предложенного способа.

Личный вклад автора. Личный вклад автора в публикациях, касающихся моделирования методом Монте-Карло и РСМА, является определяющим. Экспериментальные результаты, представленные в работе, получены непосредственно автором на микроанализаторе Superprobe JXA-8200. Постановка задачи, разработка программного обеспечения, обсуждение результатов и подготовка материалов для публикации проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 работа, из них: 4 статьи в журналах, индексируемых в реферативно-библиографических базах Scopus и Web of Science (входят в Перечень ВАК при Минобрнауки России [30, 59, 186, 188]); 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ; 1 статья в журнале, индексируемом в системе РИНЦ [187]; 15 тезисов докладов в материалах конференций.

Интеллектуальная собственность. По результатам выполнения работы создано специализированное программное обеспечение и получено свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на всероссийских и международных конференциях:

1. XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследования наноструктур и наноматериалов», ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия (7–10 сентября 2020 г.);

2. Конференция с международным участием «Электронно-лучевые технологии» КЭЛТ-2019, Черноголовка, Россия (30 сентября – 3 октября 2019 г.);

3. Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, Туапсе, Россия (29 сентября – 5 октября 2019 г.);

4. Двадцатая международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», ГЕОХИ РАН, Москва, Россия (23–27 сентября 2019 г.);
5. The 5th International Conference on X-Ray Analysis, Nuclear Research Center, Ulaanbaatar, Mongolia (12–14 сентября 2018 г.);
6. XXVII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов», ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия (28–30 августа 2018 г.);
7. Geoanalysis 2018, 10th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials, Macquarie University, Sydney, Australia (8–13 июля 2018 г.);
8. European Conference on X-Ray Spectrometry – EXRS-2018, Ljubljana, Slovenia (24–29 июня 2018 г.);
9. Всероссийская конференция молодых учёных «Современные проблемы геохимии – 2018», ИГХ СО РАН, Иркутск, Россия (29 мая – 2 июня 2018 г.);
10. Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО», СПГУ, Санкт-Петербург, Россия (10–13 октября 2017 г.);
11. 2-й Международный форум по электронно-лучевым технологиям для микроэлектроники «Technounity – EBTM 2017», Зеленоград, Москва, Россия (9–12 октября 2017 г.);
12. Третий съезд аналитиков России, Москва, Россия (8–13 октября 2017 г.);
13. Всероссийская конференция с международным участием «Современные направления развития геохимии», Иркутск, Россия (18–23 сентября 2017 г.);
14. XXI Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр», ТПУ, Томск, Россия (3–7 апреля 2017 г.);
15. XXVI конференция по электронной микроскопии, Зеленоград, Москва (30 мая – 3 июня 2016 г.).

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы, содержащего 199 наименований источников. Рукопись включает в себя 61 иллюстрацию и 21 таблицу, изложена на 165 страницах, включая 5 приложений.

В главе 1 приведены краткие сведения о формах нахождения золота в сульфидных минералах золоторудных месторождений, рассмотрены теоретические аспекты РСМА применительно к изучению самородного золота, а также алгоритмы и программные инструменты для моделирования траекторий электронов в веществе. Обсуждаются простейшие аналитические выражения для описания процессов взаимодействия электронов с веществом и возбуждаемого ими рентгеновского излучения при РСМА.

Глава 2 посвящена моделированию процессов взаимодействия электронов с веществом методом Монте-Карло. Основная задача моделирования – выявление особенностей генерации рентгеновского излучения при воздействии налетающих электронов зонда на включения самородного золота в гомогенной матрице сульфидного минерала в тех случаях, когда размер включений сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения. Для решения данной задачи была выбрана Монте-Карло модель Лава, Кокса и Скотта [55], в основу которой положено приближение непрерывного замедления электронов в веществе и эта модель используется для построения функции $\varphi(\rho z)$ распределения рентгеновского излучения по глубине образца z .

В главе 3 представлены результаты разработки способа оценки содержаний основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах. Предлагаемый способ основан на экстраполяции зависимости между содержаниями элемента включения и элемента матрицы в область, где содержание элемента матрицы стремится к нулю.

В главе 4 представлены результаты РСМА тонкодисперсных включений золота с использованием разработанного способа. В качестве объектов анализа использовали минералы Наталкинского золоторудного месторождения (в

основном арсенопирит), которое расположено в Магаданской области и является одним из крупнейших в России.

Благодарности. Автор выражает признательность научному руководителю А.Л. Финкельштейну, а также Р.Г. Кравцовой и Л.А. Павловой, совместная работа и неоценимые консультации с которыми позволили получить результаты, положенные в основу диссертации. Автор благодарит за плодотворные советы и содействие А.С. Кузакова, А.С. Макшакова, О.Ю. Белозерову и всех сотрудников ИГХ СО РАН, принимавших участие в обсуждении полученных результатов.

Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного Проекта РФФИ № 18-33-00369 мол_а «Разработка методики определения состава тонкодисперсных микронных и субмикронных включений золота в сульфидных минералах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Часть материалов диссертации была получена в рамках выполнения научных проектов РФФИ № 20-05-00142 А, № 17-05-00095 А, № 14-05-00361 А, № 18-33-20104 мол_а_вед и Гранта Президента РФ МК-2645.2019.5.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА И УЧЁТ МАТРИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

РСМА получил широкое распространение для определения состава различных ФН природного золота и серебра в рудах золоторудных месторождений: Лаврентьев и др., 1982 [147]; Павлова, 1985 [168]; Павлова, Парадина, 1986 [169]; Павлова и др., 1990 [171]; Белозерова и др., 1998 [112]; Павлова, Кравцова 2006 [173]; Ханчук и др., 2009 [196]; Бердников и др., 2010 [115]; Кравцова и др. 2010 [140–141]. Выбор данного метода обусловлен возможностью проведения локальных измерений в определённых областях образца (размер которых, как правило, более 1 мкм), а также возможностью изучения объектов без разрушения их структуры и поверхности. На сегодняшний день РСМА является основным методом для определения состава мелких включений золота в минералах.

Основными концентраторами золота на золоторудных месторождениях являются сульфидные минералы. При исследовании сульфидных минералов РСМА позволяет не только диагностировать минералы и приуроченные к ним включения (в данном случае золото), но и определять их количественный состав. На многих золоторудных месторождениях часть самородного золота находится в виде тонкодисперсных включений микронных и субмикронных размеров, а также в виде так называемой «невидимой» примесной формы. При анализе таких форм золота, находящихся в свободном состоянии и в сростках с минералами, в том случае, когда размер включений меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце, часть электронов зонда, падающих на включение, возбуждает элементы окружающей его матрицы (твёрдой дисперсионной среды), и это обстоятельство существенно ограничивает достоверное количественное определение химического состава микровключений.

1.1. Формы нахождения золота в сульфидных минералах

Все изученные сульфидные минералы являются концентраторами Au [145]. Наиболее высокие концентрации встречаются в сульфоарсенитах (до 0.7 г/т.), сульфоантимонитах (до 0.5 г/т) и сульфидах серебра (до 0.15 г/т). В блеклых рудах, галените, сфалерите и пирите концентрации Au более низкие (0.05 г/т и менее). Выделяют две формы нахождения золота в пиритах: «свободная» и «связанная». Au, перешедшее в раствор при разложении минерала азотной кислотой, относится к «связанной» форме, а собственно самородное Au, которое остаётся в осадке и переходит в раствор только после обработки царской водкой, относится к «свободной» формой. Предполагается, что «связанная» форма – особое неметаллическая катионная или анионная форма, при котором Au входит в решётку пирита и происходит сорбция на поверхности кристалла.

Самородное золото – природный минерал, представляющий собой твёрдый раствор Ag в Au. Весовое содержание Au в самородном золоте характеризуется пробностью (‰). В соответствии с химической классификацией Н.В. Петровской [176] выделяются следующие типы самородного золота: высокопробное (от 900 ‰), умеренной пробности (800–900 ‰), относительно низкопробное (700–799 ‰) и низкопробное (600–699 ‰). Золото пробностью 450–600 ‰ именуется электрум, а пробностью менее 300 ‰ – кюстелитом. По гранулометрическому составу выделяются следующие группы самородного золота: крупное (более 70 мкм), мелкое (10–70 мкм) и тонкодисперсное (менее 10 мкм). Классификация тонкодисперсного золота представлена в виде блок-схемы на рисунке 1.

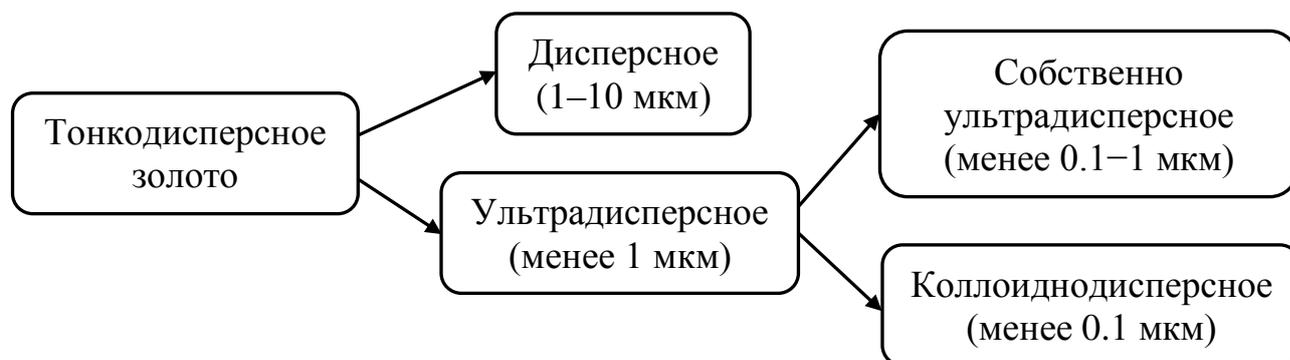


Рисунок 1. Классификация тонкодисперсного золота

Тонкодисперсное самородное золото является основной формой нахождения Au в рудах золотосеребряных месторождений [145]. В технологических пробах на его долю приходится 60 % от общего баланса, в то время как электрум и кюстелит составляют до 40 %.

Определение состава тонкодисперсных включений и ФН примесного золота в рудных минералах имеют важное теоретическое и практическое значение. Исследованию особенностей распределения, определению уровней концентрирования и выявлению ФН Au в минералах, особенно в сульфидах, посвящено значительное количество публикаций: Cabri, 1992 [18]; Simon et al., 1999 [86]; Бортников и др., 2000 [117]; Vikentyev et al., 2004 [98]; Reich et al., 2005 [75], 2013 [74]; Barnes et al., 2006 [4]; Yang et al., 2006 [105]; Sung et al., 2009 [92]; Кравцова, 2010 [140], [145]; Tauson, Lipko, 2013 [93]; Zajacz et al., 2013 [106]; Таусон и др., 2014 [190]; Deditius et al., 2014 [25]; Викентьев, 2015 [120] и другие.

Большое число работ посвящено изучению невидимого («invisible») Au в сульфидах, особенно в пиритах и арсенопиритах: Seward, 1973 [85]; Моисеенко, 1977 [161]; Кравцова, Соломонова, 1984 [142]; Cook, Chryssoulis, 1990 [23]; Maddox et al., 1998 [58]; Besten et al., 1999 [8]; Бортников и др., 2000 [117], 2003 [118]; Wilder, Seward, 2002 [100]; Palenik et al., 2004 [72]; Reich et al., 2005 [75]; Mikhlin et al., 2006 [65], 2011 [66]; Таусон и др., 2008 [191]; Кравцова, 2010 [145]; Ковалев и др., 2011 [135]; Таусон, Кравцова, 2014 [190]; Кравцова и др., 2015 [144], 2016 [143] и другие. Однако до сих пор нет полной ясности в механизмах накопления, ФН и химическом состоянии такого золота в сульфидах железа. В частности, не решён вопрос о роли дефектов кристаллической структуры минералов в концентрировании Au, несмотря на то, что были выполнены соответствующие расчёты для Au в пирите с различной субмикроскопической блочностью структуры [192]. Не разработана универсальная технология получения Au из «упорных» сульфидных руд, что важно в практическом отношении, особенно в связи с методами его извлечения, поскольку так называемое «невидимое» Au часто идентифицируется обогатителями как неизвлекаемое.

1.2. Взаимодействие электронов килвольтных энергий с веществом при проведении рентгеноспектрального микроанализа

При РСМА эмиссионное рентгеновское излучение генерируется в микрообъёме вещества потоком первичных электронов (рисунок 2), энергия которых, как правило, находится в диапазоне от 5 до 30 кэВ. Электроны фокусируются на образце в пятно, размер которого зависит от типа источника эмиссии, системы фокусировки электронного пучка и варьирует в диапазоне от нескольких нм до первых мкм.

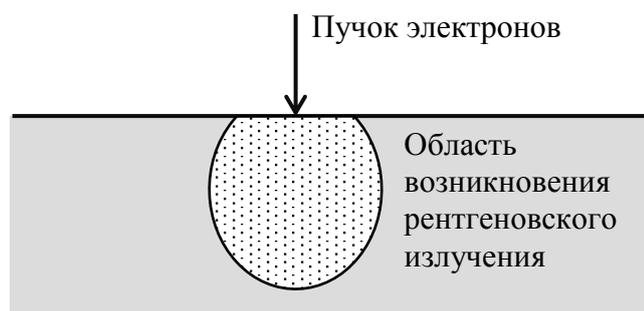


Рисунок 2. Схематичное изображение распределения рентгеновского излучения в образце при РСМА

Взаимодействия электронов с атомами вещества могут быть условно разделены на упругие и неупругие, их краткие характеристики [108] приведены в таблице 1. В случае упругих взаимодействий изменяется только направление движения электрона. При неупругих взаимодействиях изменяется состояние атома: энергия электрона расходуется на возбуждение дискретных уровней, ионизацию атома и образование фотонов тормозного излучения.

Таблица 1. Характеристики основных типов электрон-атомных столкновений

Тип столкновения	Энергия первичного электрона после взаимодействия с атомом	Состояние атома
Упругое	Не изменяется	Не изменяется
Неупругое	Дискретный спектр энергии	Возбуждение
	Непрерывный спектр энергии	Ионизация Ионизация с испусканием оже-электрона

В области энергий электронов 5–30 кэВ, в пределах которой проводится РСМА, упругие столкновения налетающих электронов зонда в основном связаны с изменением направления движения в кулоновском поле атомного ядра, а неупругие столкновения обусловлены взаимодействием налетающих электронов с электронами атомов [116, 162–163, 172].

В последующих частях главы 1 обсуждаются простейшие аналитические выражения для описания процессов взаимодействия электронов с веществом и возбуждаемого ими рентгеновского излучения при РСМА. В главе 2 эти выражения положены в основу моделирования траекторий электронов в веществе методом Монте-Карло в условиях, когда размер анализируемых включений сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения при РСМА.

1.2.1. Упругое рассеяние

Траектория электрона в поле неподвижного ядра с зарядом $+Ze$ представляет собой гиперболу, асимптоты которой соответствуют направлению движения до и после взаимодействия (см. рисунок 3).

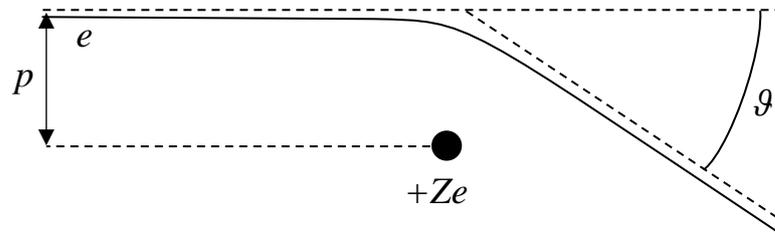


Рисунок 3. Движение электрона в поле атомного ядра

При рассеянии электрона в кулоновском поле ядра прицельный параметр (расстояние p на рисунке 3) связан с углом рассеяния ϑ следующим соотношением:

$$p = \frac{Ze^2}{m_e v_\infty^2} \operatorname{ctg} \frac{\vartheta}{2}; \quad (1)$$

где Z – атомный номер; e – элементарный электрический заряд; m_e – масса электрона; v_∞ – скорость электрона на бесконечном удалении от рассеивающего ядра.

Электроны, которые летят с прицельным параметром в определённом интервале p и $p+dp$, рассеиваются в заданный интервал углов между ϑ и $\vartheta+d\vartheta$. Число упруго рассеянных электронов в единицу времени dN_{el} равно произведению плотности их потока n_{el} на площадь кольца между окружностями с радиусами p и $p+dp$ [150, С. 68]:

$$dN_{el} = n_{el} \cdot 2\pi p dp; \quad (2)$$

где n_{el} – число частиц, проходящих в единицу времени через единицу площади поперечного сечения однородного пучка.

Угловое распределение рассеянных электронов характеризуется с помощью дифференциального эффективного сечения упругого рассеяния, имеющего размерность площади:

$$d\sigma_{el} = \frac{dN_{el}}{n_{el}} = \frac{p}{\sin \vartheta} \left| \frac{dp}{d\vartheta} \right| d\Omega; \quad (3)$$

где $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$ – элемент телесного угла в сферических координатах.

В кулоновском поле ядра с потенциалом для точечного заряда $U(r) = -Ze^2/r$, действующим на расстоянии r от ядра атома, поперечное сечение упругого рассеяния описывается формулой Э. Резерфорда [150, С. 73]:

$$d\sigma_{el} = \left(\frac{Ze^2}{2m_e v_\infty^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}. \quad (4)$$

Выражение (4), полученное в классическом приближении, совпадает с сечением упругого рассеяния, полученным при квантово-механических расчётах в нерелятивистском приближении Борна, условие применимости которого может быть представлено в виде [109, С. 152]:

$$Z\alpha/\beta \ll 1; \quad (5)$$

где $\alpha \approx 1/137$ – постоянная тонкой структуры; $\beta = v/c$, v и c – скорости движения электронов и света соответственно.

Условие применимости квазиклассического приближения имеет вид:

$$Z\alpha/\beta \gg 1. \quad (6)$$

Значение β с учётом преобразований Лоренца можно найти с помощью формул:

$$\beta^2 = 1 - \frac{1}{(1+t')^2}; \quad t' = \frac{E}{m_e c^2}; \quad (7)$$

где E – кинетическая энергия электрона (если E выражена в кэВ, то $m_e c^2 \approx 511$ кэВ).

Таким образом, при энергиях электрона 5–30 кэВ, характерных для РСМА, величина $Z\alpha/\beta$ варьирует в диапазоне приблизительно 0.1–5, что соответствует переходной области между классическим и квантово-механическим описанием процессов рассеяния электронов на ядрах атомов.

При интегрировании формулы Резерфорда (4) полное сечение упругого рассеяния обращается в бесконечность $\sigma_{el} = \int_{\Omega} d\sigma_{el} \rightarrow \infty$ (результат «дальнодействия» кулоновского поля). Если принять во внимание то, что поле ядра атома экранировано его орбитальными электронами, учёт соответствующей поправки на экранирование в выражении для кулоновского потенциала $U(r, a) = -Ze^2/r \cdot e^{-r/a}$ (где a – радиус экранирования, внутри которого действует поле) приводит конечному значению интегрального сечения, характеризующего вероятность упругого рассеяния [151, С. 628]:

$$\sigma_{el} = 16\pi a^2 \left(\frac{Ze^2 m_e a}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{(4k^2 a^2 + 1)}; \quad (8)$$

где $a = 0.855 \cdot a_0 / Z^{1/3}$ (в приближении Томаса-Ферми); a_0 – радиус первой боровской орбиты; \hbar – постоянная Дирака; $k = \sqrt{2m_e E} / \hbar$ – волновое число.

Ослабление потока электронов на пути Δs можно найти из выражения:

$$\Delta N_{el} / N_{el} = -n\sigma_{el}\Delta s; \quad (9)$$

где N_{el} – число электронов, падающих на поверхность тонкого слоя Δs ; $n = \rho \cdot N_A / A$ – число атомов в единице объёма, ρ – плотность вещества; N_A – число Авогадро, A – атомная масса вещества.

Пренебрегая потерями энергии на пути Δs , среднюю длину свободного пробега электрона между упругими столкновениями l_{el} можно оценить по формуле:

$$l_{el} = 1 / (n \sigma_{el}). \quad (10)$$

Для оценки σ_{el} в работе [50] была предложена простая эмпирическая формула (параметры для расчётов приведены из работы [162, С. 53]):

$$\sigma_{el} = LZ^{3/2}; \quad (11)$$

где коэффициент $L = 1.5 \cdot 10^{-6} / \beta^2$ выражен нм^2 .

В таблице 2 приведены значения сечений упругого рассеяния, рассчитанные при начальной энергии электронов $E_0 = 20$ кэВ по формулам (8) и (11), а также табличные данные из работы [62], соответствующие значениям в базе данных Национального института стандартов и технологий США (NIST) [82], полученные на основе квантово-механических расчётов для области энергий от 100 эВ до 1 ГэВ методом парциальных волн Дирака с экранированными потенциалами, которые были определены по атомным электронным плотностям Дирака-Хартри-Фока, с учётом обменных и ядерных эффектов. В таблице 2 также приведены оценки длины свободного пробега электрона между упругими столкновениями при $E_0 = 20$ кэВ, полученные по формуле (10) с использованием табличных данных σ_{el} из работы [62].

Таблица 2. Сечения упругого рассеяния электрона и его средняя длина пробега между упругими столкновениями при $E_0 = 20$ кэВ ($\beta = 0.2719$)

Величины	Источник	S	Fe	Cu	As	Ag	Au
$\sigma_{el}, 10^{-4} \text{ нм}^2$	Расчёт по (8)	7.05	13.45	15.56	18.48	29.59	59.07
	Расчёт по (11)	12.99	26.91	31.69	38.47	65.39	142.50
	Данные в [62]	13.38	22.69	20.37	26.70	39.82	54.84
$l_{el}, \text{ нм}$	Расчёт по (10)	19.19	5.19	5.81	8.13	4.28	3.09

Как видно из таблицы 2, интегральные значения σ_{el} , рассчитанные по формуле (8), полученной в Борновском приближении с поправкой на экранирование, существенно занижены по сравнению с более строгими расчётами

[62] (1997 г.) из базы данных NIST (в 1.5–1.9 раза) для элементов со средним и низким атомным номером ($Z < 33$). Ранние оценки σ_{el} [50] (1973 г.), основанные на аппроксимации (11), близки к значениям из базы данных NIST для элементов со средним и низким атомным номером, но значительно завышены в 1.6–2.6. раза для серебра ($Z=47$) и золота ($Z=79$). Длина пробега между упругими столкновениями составляет первые единицы нм и снижается с ростом Z . Значения l_{el} используются для оценки числа узлов траектории электрона в веществе при моделировании методом Монте-Карло.

1.2.2. Неупругое рассеяние: учёт в приближении непрерывного замедления

Поскольку в результате неупругих столкновений с атомами вещества первичный электрон теряет энергию малыми порциями, потери энергии электрона могут быть описаны в приближении непрерывного замедления вдоль траектории. В большинстве литературных источников, посвящённых РСМА, для описания тормозной способности вещества используется модификация формулы Бете [9, 37, 116, 154, 181]:

$$\frac{dE}{d(\rho s)} = -2\pi e^4 N_A \frac{Z}{A} \frac{1}{E} \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right); \quad (12)$$

где E – энергия электрона; s – длина траекторного пробега электрона; J – средний потенциал ионизации атома (характеризует потерю энергии, приходящуюся на одно столкновение электрона с данным видом атома).

Обзор выражений для расчёта J приведён в работе [172]. Для расчётов по формуле (12) часто используют простейшее приближение Р. Вильсона [102]

$$J = 11.5Z \quad (13)$$

или аппроксимацию М. Бергера и С. Зельцера [7]

$$J = Z(9.76 + 58.82Z^{-1.19}). \quad (14)$$

Поскольку в формуле (12) J находится под знаком логарифма, то разброс значений J не оказывает существенного влияния на оценку тормозной способности. Отклонение значения логарифма в выражении (12) при использовании J , рассчитанных по выражениям (13) и (14), для матричных

элементов (S, Fe, Cu и As) не превышает 1.8 %, для Ag 2.8 %, а для Au 4.1 %.

Число неупругих столкновений электрона dn_{inel} на участке пути ds :

$$dn_{\text{inel}} = (N_A/A) \sigma_{\text{inel}}(E) dps; \quad (15)$$

где σ_{inel} – сечение неупругого рассеяния.

Авторы работы [108] определяли потери энергии электрона ΔE в dn_{inel} по выражению:

$$\Delta E = J dn_{\text{inel}}. \quad (16)$$

При подстановке выражения (15) в (16) с учётом (12) сечение неупругого рассеяния σ_{inel} можно выразить следующим образом [107–108, 152]:

$$\sigma_{\text{inel}} = \frac{2\pi Ze^4}{JE} \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right). \quad (17)$$

Длина свободного пробега в случае неупругих столкновений рассчитывается следующим образом:

$$l_{\text{inel}} = 1/(n\sigma_{\text{inel}}). \quad (18)$$

В таблице 3 приведены результаты оценки сечений неупругого рассеяния σ_{B} по формуле (17), длин пробега между неупругими столкновениями l_{inel} по формуле (18) при $E_0 = 20$ кэВ.

Таблица 3. Сечения неупругого рассеяния электрона и его средняя длина пробега между неупругими столкновениями при $E_0 = 20$ кэВ

Величины	S	Fe	Cu	As	Ag	Au
$\sigma_{\text{inel}}, 10^{-4} \text{ нм}^2$	2.74	2.47	2.41	2.33	2.13	1.84
$l_{\text{inel}}, \text{ нм}$	93.78	47.73	49.17	93.08	80.00	92.09

Как видно из таблицы 3, длина свободного пробега между неупругими столкновениями, обусловленными преимущественно ионизацией внешних оболочек атома, составляет первые десятки нм. На рисунке 4 представлены зависимости сечений упругого σ_{el} и неупругого рассеяния σ_{inel} от атомного номера по данным таблиц 2–3 (σ_{el} приведены из базы данных NIST [82]) для элементов с Z от 16 до 79 при $E_0 = 20$ кэВ.

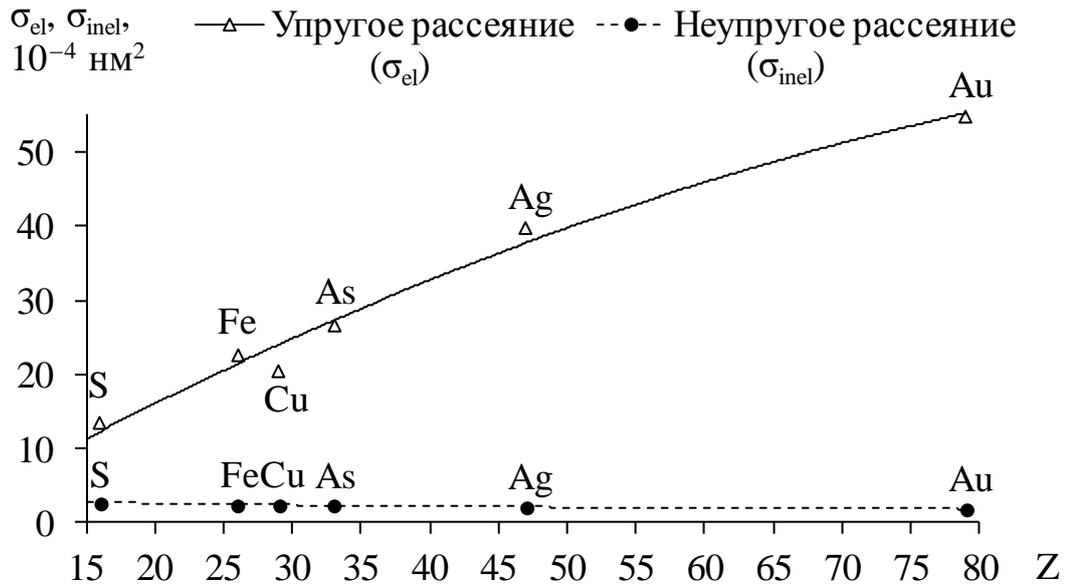


Рисунок 4. Зависимость сечений рассеяния от атомного номера при $E_0 = 20$ кэВ

Как видно из рисунка 4, с увеличением атомного номера элемента σ_{el} растёт, а σ_{inel} меняется незначительно. Таким образом, наибольший вклад в процессы рассеяния налетающих электронов зонда вносят упругие взаимодействия.

1.2.3. Ионизация внутренних оболочек атома

Вероятность ионизации внутренних оболочек атома, сопровождающейся испусканием характеристического рентгеновского излучения, пропорциональна эффективному поперечному сечению ионизации Q_q . Обзор расчётных моделей для Q_q и их сравнение с экспериментальными данными приведены, например, в работах [12, 34, 48]. Простейшая формула Бете для сечения ионизации имеет вид [9; 163, С. 290]:

$$Q_q(E) = \frac{2\pi e^4}{m_e v^2 E_q} b_q n_q \ln \left(\frac{2m_e v^2}{B_q} \right). \quad (19)$$

где E_q — энергия ионизации q -оболочки атома; b_q — константа для q -оболочки; n_q — число электронов на q -оболочке. В литературе, посвящённой РСМА, с учётом общепринятого значения $B_q = 4E_q$ при $U < 20$ ($U = E_0/E_q$) [103; 181, С. 207] обычно используется модификация выражения (19) [162, С. 115]:

$$Q_q(E) = \frac{\pi e^4}{EE_q} b_q n_q \ln \frac{E}{E_q}. \quad (20)$$

Для K -оболочки иногда используют эмпирически полученное М. Грином и В. Кослеттом значение $b_K=0.35 \cdot 1.73$. Для L -оболочки коэффициент b_L был оценён эмпирически в работе [175] и для элементов с Z от 47 до 79 изменяется в диапазоне 0.4–0.7.

Таким образом, зависимость сечения ионизации от перенапряжения U может быть представлена в виде простого выражения:

$$Q(U) = \text{const} \cdot \ln(U)/U. \quad (21)$$

На рисунках 5–10 приведены графики зависимости сечения ионизации от перенапряжения для диапазона энергий электронов 10–30 кэВ. Точки на графиках соответствуют экспериментальным данным из раздела 4 базы данных Д. Джоя (2012) [45], описание которой опубликовано в приложении к книге Дж. Гоулдстейна и соавторов [32]: для Fe K -оболочки из работ Luo et al. [57] (1997) и Llovet et al. [51] (2002); для Cu K -оболочки из работ Llovet et al. [52] (2000), An et al. [1] (1996) и He et al. [35] (1997); для As K - и As L -оболочек из работы Merlet et al. [63] (2006); для Au L -оболочки из работ Salem & Moreland [80] (1971) и Schneider et al. [84] (1993); для Au M -оболочки из работы [64]. Кривые построены в соответствии с зависимостью (21), при этом для K -оболочек расчёты проведены с использованием $b_K=0.35 \cdot 1.73$, а для L - и M -оболочек коэффициенты b_L , b_M подобраны по экспериментальными данным [45].

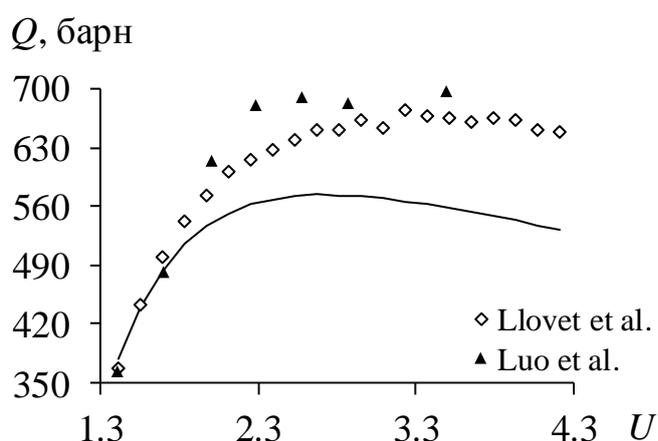


Рисунок 5. Зависимость сечения ионизации от перенапряжения для Fe K -оболочки

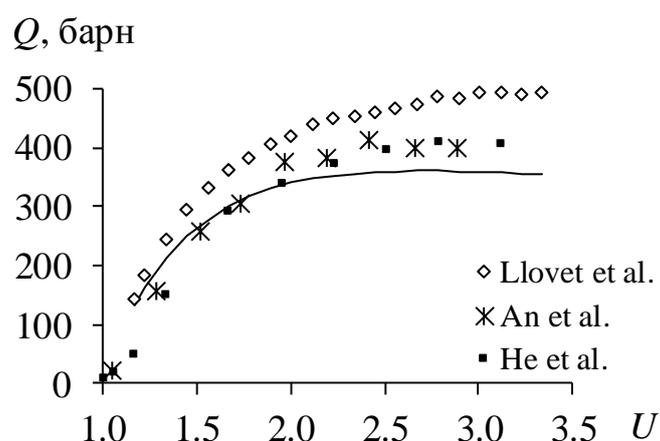


Рисунок 6. Зависимость сечения ионизации от перенапряжения для Cu K -оболочки

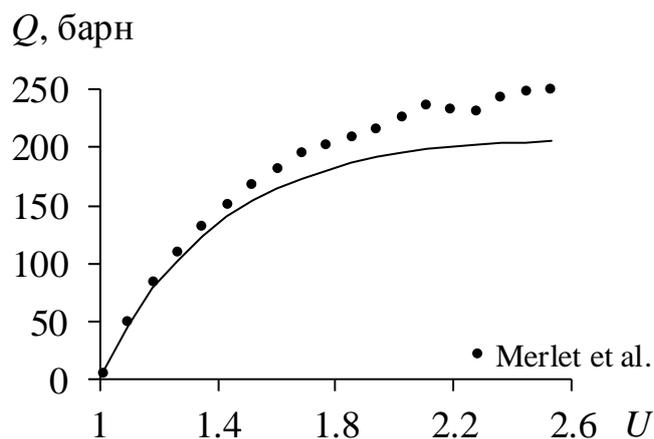


Рисунок 7. Зависимость сечения ионизации от перенапряжения для As *K*-оболочки

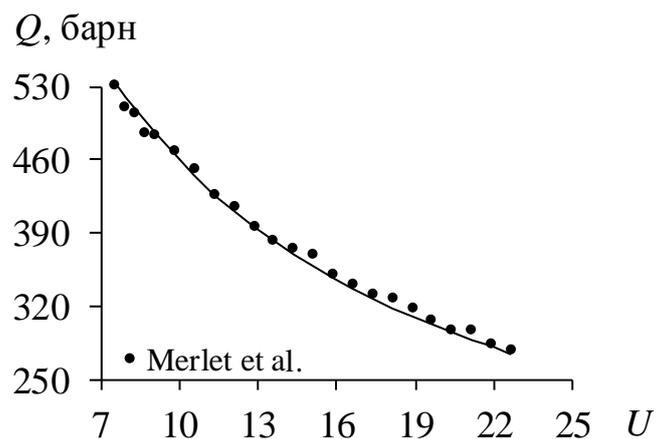


Рисунок 8. Зависимость сечения ионизации от перенапряжения для As *L*-оболочки

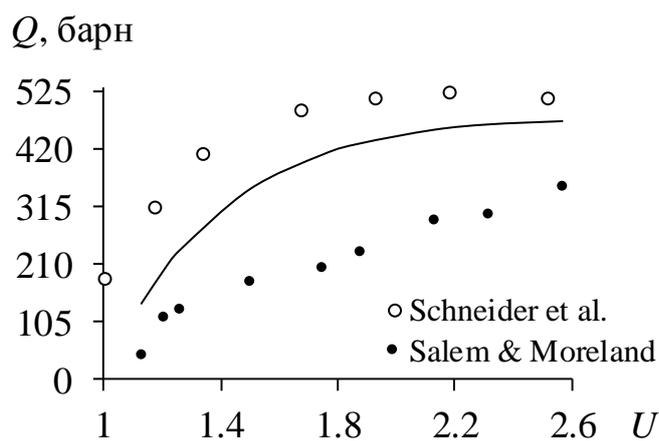


Рисунок 9. Зависимость сечения ионизации от перенапряжения для Au *L*-оболочки

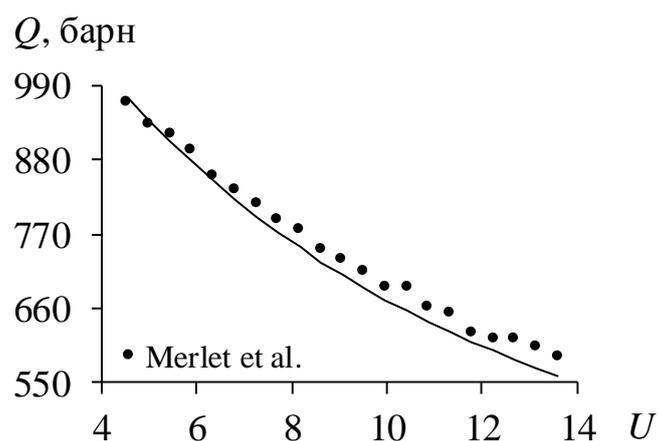


Рисунок 10. Зависимость сечения ионизации от перенапряжения для Au *M*-оболочки

Как видно из рисунков 5–10, для представленного набора элементов и их атомных уровней неопределённость абсолютных значений сечения ионизации в диапазоне энергий 10–30 кэВ по литературным данным достаточно высока и для *K*-оболочек матричных элементов (Fe, Cu и As) достигает 20 отн. %. Наибольшее расхождение (до 75 %) наблюдается между экспериментальными данными Schneider et al. [84] (1993) и Salem & Moreland [80] (1971) для Au *L*-оболочки. Однако общий характер зависимости сечения ионизации от перенапряжения

удовлетворительно описывается выражением (21). В работе Лава, Кокса и Скотта [55] формула (21) была использована для расчёта функции распределения рентгеновского излучения по глубине образца и поправок на поглощение методом Монте-Карло.

1.3. Моделирование процесса переноса электронов в веществе

Для расчёта возбуждения рентгеновского излучения электронами в литературе описаны процедуры, основанные на использовании уравнения переноса и моделировании методом Монте-Карло. С помощью этих двух инструментов были проведены вычислительные эксперименты при решении различных задач, на которые в настоящий момент опираются теоретические основы РСМА и РЭМ.

Для решения уравнения переноса принимается приближение, что рассеяние электронов на атомах происходит в основном на малые углы, а после многократного рассеяния движение электронов приобретает характер диффузии. В работах Д.Б. Брауна [14–15, 119] приведено уравнение переноса для распределения электронов под поверхностью плоского образца, геометрические характеристики которого соответствуют условиям проведения РСМА:

$$\frac{\partial}{\partial s} f(z, \Theta, s) = -\cos \Theta \frac{\partial}{\partial z} f(z, \Theta, s) + \frac{1}{l_{tr}} \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left[\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \Theta} f(z, \Theta, s) \right]; \quad (22)$$

где s – расстояние, которое прошёл электрон; z – глубина в образце; Θ – угол между направлением движения электрона и внутренней нормалью к поверхности образца; l_{tr} – транспортный свободный пробег по импульсу, который может быть выражен через эффективное сечение упругого рассеяния электрона $\sigma_{el}(v, \vartheta)$:

$$\frac{1}{l_{tr}} = \pi n \int \sigma_{el}(\vartheta, v) \cdot \sin \vartheta (1 - \cos \vartheta) d\vartheta; \quad (23)$$

Использование уравнения (22) позволило рассчитать интенсивность тормозного и характеристического рентгеновского излучения для массивных образцов и эти данные удовлетворительно согласуются с данными экспериментальных измерений для вольфрамовых и хромовых анодов

рентгеновских трубок [16]. Алгоритмы решения уравнения переноса получили продолжение в работах Б.Л. Бакалейникова, Э.А. Троппа и Н.А. Гунько [110, 132] для расчёта поправок на поглощение при РСМА. Авторами работ [110, 132] продемонстрировано хорошее согласие с экспериментальными данными М. Грина [33] при $E_0 = 10$ кэВ и кривыми Р. Кастена и Дж. Энока [20] при $E_0 = 15, 20$ кэВ для алюминия.

С развитием вычислительной техники в 1970-80 гг. получило распространение моделирование методом Монте-Карло для расчёта транспорта электронов в образце, которое опирается на данные о поперечных сечениях взаимодействия электронов с атомами вещества. Метод Монте-Карло более гибкий и позволяет проводить оценку разнообразных характеристик движения электронов в образце, описание которых с помощью уравнения переноса затруднительно. Уравнение переноса учитывает средние интегральные величины, однако процесс взаимодействия электронов с веществом принципиально статистический. Уравнение переноса использовали для описания транспорта электронов только в массивных образцах с гладкой плоской границей, а метод Монте-Карло успешно применяется для описания процессов в неомогенных объектах (двухкомпонентных сред с границей раздела фаз, сферических частиц, ламелей и некоторых других) [53–54, 81].

Начиная с 1960-х годов метод Монте-Карло используется для оценки влияния матрицы на результаты определения состава микровключений при РСМА [108, 172] и РЭМ [165–167]. Обзор некоторых моделей Монте-Карло при РСМА и РЭМ приведён, например, в работах [37, 99, 108]. Ранее метод Монте-Карло уже применялся для учёта матричных эффектов при анализе самородного золота, но для определения состава тонкодисперсных включений в матрицах соответствующие решения ещё не были предложены. Метод Монте-Карло будет использован применительно к таким объектам в рамках данной работы.

При проведении моделирования процесс взаимодействия пучка электронов с веществом рассматривается как последовательность актов, определяемых набором случайных чисел. Схема моделирования методом Монте-Карло включает

в себя розыгрыш длины свободного пробега электронов и углов рассеяния, которые определяются сечениями упругого и неупругого рассеяния. В некоторых моделях неупругое рассеяние учитывается в рамках приближения непрерывного замедления [38, 55]. Различные модели, как правило, ориентированы на решение определённого класса задач.

При движении электронов в образце они претерпевают торможение и теряют свою энергию, при этом число столкновений, в которых участвуют электроны, довольно большое (300–500). Для снижения объёма вычислений используют приближение укрупнённых траекторий, при котором траекторию электрона делят на отрезки, количество которых не слишком велико (обычно более 20).

Среди ранних работ следует отметить публикацию Г. Лава, М. Кокса и В. Скотта [55] со ссылкой на отчёт Л. Кердженвена и П. Данкамба (1971) [24]. За последние два десятилетия появились более совершенные версии моделей Монте-Карло, которые положены в основу программного обеспечения для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом при РСМА и РЭМ (PENEPMA [53–54, 81], CASINO [26, 28, 38], DTSA-II [77–78]). Эти модели включают в себя детальное описание упругих и неупругих взаимодействий электронов и геометрические условия возбуждения рентгеновского излучения и измерения аналитического сигнала в данных моделях представлены в более совершенной форме, чем в модели [55]. Тем не менее, даже простая полуэмпирическая модель [55] позволяет удовлетворительно описать распределение рентгеновского излучения по глубине массивного образца, которое определяет влияние матрицы на аналитический сигнал.

1.3.1. Упрощённая Монте-Карло модель Лава, Кокса и Скотта

В основу модели Лава, Кокса и Скотта [55] положено приближение непрерывного замедления электронов вдоль траектории, учитывающее неупругие взаимодействия электронов, при этом изменение направления траекторий электронов происходит в результате упругих столкновений. Потери энергии электронов вдоль траектории s описываются модификацией формулы Бете:

$$\frac{dE}{ds} = -7.85 \cdot \rho \frac{Z}{A} \frac{1}{E} \ln \left(\frac{1166 \cdot E}{J} \right); \frac{\text{кэВ}}{\text{мкм}}; \quad (24)$$

где E выражена в кэВ, s в мкм, ρ в г/см³, A в г/моль.

Траектория электрона разбивается на N_s равных интервалов $\Delta s = s_{\max}/N_s$, где

$$s_{\max} = \int_{E_0}^{E_{\min} \sim 0} \left[\frac{dE}{ds} \right]^{-1} dE - \text{максимальный траекторный пробег. В узлах траектории (на}$$

границах интервалов) происходит изменение направления движения в результате упругого рассеяния. Энергия электрона в i -той точке траектории, соответствующей границе интервала, определяется с помощью процедуры численного решения уравнения (24). Такая простая модель в приближении непрерывного замедления позволила удовлетворительно описать возбуждение рентгеновского излучения электронами с энергией более 1 кэВ [27, 90].

Угол отклонения траектории электрона при упругом рассеянии в кулоновском поле ядра определяется выражением [37, 53, 108, 154]:

$$\text{ctg}(\vartheta/2) = 2p/b; \quad (25)$$

где ϑ – угол рассеяния; p – прицельный параметр (минимальное расстояние между прямой, совпадающей с направлением движения электрона до акта рассеяния, и рассеивающим ядром). Если p в (25) выражен в Å, то значение b в Å рассчитывается из величин фундаментальных постоянных из выражения (1) и численно равно $b = 1.44 \cdot 10^{-2} \cdot Z/E$ [24, 55]; где энергия E выражена в кэВ.

В работе [55] розыгрыш прицельного параметра осуществлялся по выражению $p = p_0 \sqrt{\xi}$, где ξ – случайное число, равномерно распределённое в интервале (0, 1), p_0 – максимальный прицельный параметр, который может быть интерпретирован как радиус поперечного сечения упругого рассеяния σ_{el} . Соответствующий угол рассеяния определяется из выражения (25) и азимутальный угол предполагается равновероятным в интервале (0, 2π). Пространственное распределение траекторий электронов в такой модели определяется только параметром p_0 . Авторы [55] откалибровали модель на

соответствие расчётных и имеющихся к тому времени экспериментальных данных о коэффициентах обратного рассеяния электронов.

Важной особенностью модели [55] является тот факт, что она является полуэмпирической: пространственное распределение излучения в образце определяется только параметром p_0 , который может быть откалиброван путём сравнения результатов расчётов фактора обратного рассеяния, полученных методом Монте-Карло, с экспериментальными данными.

Модель [55] получила распространение не только в области электронной спектроскопии [31, 40–41], но и для моделирования других процессов транспорта электронов, например при электронно-лучевом осаждении [87]. Несмотря на наличие современных более продвинутых инструментов, модель [55] не потеряла свою актуальность и продолжает использоваться в том числе для решения задач при РСМА и РЭМ [3].

1.3.2. Передовые программы для моделирования рентгеновской эмиссии при электронно-зондовом микроанализе

За последние два десятилетия появились различные программы для моделирования траекторий электронов в веществе и возбуждаемого ими рентгеновского излучения. Некоторые из них доступны для свободного использования и постоянно обновляются. В данном разделе приведено краткое описание пакетов программ, которые используются для решения ряда задач при РСМА и РЭМ.

Программа PENERMA с кодовой системой PENELOPE. В университете Барселоны был разработан пакет PENELOPE для моделирования комбинированного переноса электронов и фотонов методом Монте-Карло. Данный инструмент успешно используется уже более двух десятилетий при решении широкого круга задач в области РСМА, РЭМ радиационной метрологии, лучевой терапии и некоторых других отраслях. Последняя версия пакета PENELOPE 2014 [83] была выпущена в 2015 году. На базе кода PENELOPE в 2006 году была создана специальная программа PENERMA [81], которая позволяет моделировать процессы возбуждения рентгеновского излучения при РСМА без

проведения операций программирования. Наиболее полное описание PENERMA приведено в работе [53], а краткий обзор возможностей программы представлен в работе [54].

В PENERMA первичные электроны зонда испускаются точечным источником. Параметры для проведения расчётов задаются в специальном текстовом файле, в котором пользователь может прописать состав мишени и её геометрические параметры, характеристики электронного пучка и число идеальных детекторов фотонов (до 25 шт). Программа выдаёт энергетические спектры фотонов от каждого детектора, интенсивность характеристического рентгеновского излучения и характеристики эффектов флуоресценции. При проведении реальных измерений методом РСМА детекторы охватывают сравнительно малый телесный угол по отношению к поверхности образца, поэтому только незначительная часть фотонов попадает в детектор и вносит свой вклад в спектр. Поскольку поток рентгеновской эмиссии имеет аксиальную симметрию, в PENERMA предлагается использовать кольцевой детектор.

С помощью программы PENERMA проводились следующие исследования: были рассчитаны спектры рентгеновского излучения и проведено их сопоставление с экспериментальными данными, полученная информация позволяет проводить оценку эффективности детектирования; проведены расчёты пространственного разрешения РСМА при различных диаметрах электронного зонда (от 0 до 200 нм) для кремния при начальной энергии электронов 4 кэВ. Моделирование с помощью PENERMA также может быть применено для контроля обработки результатов анализа тонких плёнок и для расчёта вклада вторичной флуоресценции при РСМА.

CASINO. Данная программа впервые была выпущена в 1997 году [38] и предназначена для интерпретации изображений РЭМ и РСМА, а так же для моделирования более сложных процедур, включая электронно-лучевую литографию [28]. Программа даёт возможность проводить моделирование траекторий электронов в образце, при этом пользователем может быть установлен диаметр электронного зонда. Схема проведения моделирования методом Монте-

Карло, положенная в основу CASINO, описана в книге Д. Джоя [46]. Физическая модель, на которую опирается CASINO, позволяет получать информацию о поглощённой в образце энергии и электронах, вылетающих с поверхности образца, с энергией 50 эВ и выше. Программа реализована на языке C++ и распространяется свободно.

С помощью программы CASINO могут быть построены функции распределения рентгеновского излучения по глубине образца $\phi(\rho z)$ сложного химического состава, рассчитаны интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от расстояния до центра электронного пучка, получены картины поперечного сечения поглощённой энергии. Программу используют для изучения границ раздела фаз, что особенно актуально для полупроводниковых гетероструктур. CASINO позволяет моделировать процессы образования обратно рассеянных и вторичных электронов, а также возбуждения рентгеновского излучения [26, 28].

DTSA-II. Мультиплатформенный пакет для количественного рентгеноспектрального микроанализа, разработан в Национальном институте стандартов и технологий США (NIST), программный код был написан Н. Ричи [78] на языке Java. В основу DTSA-II положен популярный пакет Desktop Spectrum Analyzer (DTSA), который разрабатывали в NIST с 1980-х до начала 1990 гг. Основная цель создания DTSA-II – повышение доступности РСМА, основанного на стандартах [79]. Программа предполагает проведение автоматизированного пошагового контроля качества результатов РСМА, что позволяет получать надёжные данные даже неопытным пользователям. Программа и видеоинструкции к ней опубликованы в открытом доступе.

Возможности DTSA-II позволяют проводить обработку спектров с различными вариантами масштабирования по осям. Программа способна считывать различные форматы файлов со спектрами, полученными с помощью энергодисперсионного детектора. Кроме того, имеется возможность проведения моделирования энергодисперсионных рентгеновских спектров методом Монте-Карло [77]. С помощью DTSA-II можно проводить изучение кубических и

сферических частиц с подложкой и без подложки, а также тонких плёнок. Для проведения моделирования пользователь может задать ряд параметров пучка электронов, в том числе энергию электронов, диаметр зонда, угол падения пучка и другие характеристики. Моделирование может быть проведено для разных мишеней и разных типов детекторов. Также в DTSA-II имеется возможность проводить аналитическое моделирование с использованием функции $\varphi(\rho z)$, которое занимает меньше времени (выполняется практически мгновенно), чем моделирование методом Монте-Карло (обычно занимает 1-2 минуты), но не подходит для сферических и кубических частиц. Моделировать характеристическое рентгеновское излучение в массивной мишени можно как аналитическим путём, так и методом Монте-Карло.

1.4. Распределение рентгеновского излучения по глубине образца

Взаимодействие электронов зонда с образцом приводит к возникновению непрерывного (за счёт рассеяния электронов на ядрах) и характеристического (за счёт ионизации внутренних оболочек атома) рентгеновских спектров. Для РСМА, как правило, используются наиболее интенсивные α_1 - и β_1 -линии характеристического спектра. Функция распределения рентгеновского излучения по глубине образца для характеристического спектра может быть представлена в виде [172]:

$$\varphi(\rho z) = I(\rho z) / I(0); \quad (26)$$

где $I(\rho z)$ – интенсивность излучения, возбуждённого в тонком слое толщиной $d\rho z$ на глубине ρz в образце; $I(0)$ – интенсивность в слое той же толщины в изолированном пространстве; z – координата глубины в образце.

Функцию $\varphi(\rho z)$ используют для расчёта поправочного фактора на поглощение характеристического рентгеновского излучения в образце [96–97, 116, 146, 181]:

$$f(\chi) = \frac{\int_0^{\rho z_{\max}} \varphi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d(\rho z)}{\int_0^{\rho z_{\max}} \varphi(\rho z) d(\rho z)}; \quad (27)$$

где

$$\chi = (\mu/\rho) \cdot \operatorname{cosec} \theta; \quad (28)$$

(μ/ρ) – массовый коэффициент поглощения излучения аналитической линии выбранного элемента, θ – угол отбора излучения ($\theta = 40^\circ$ для микроанализаторов Jeol и CAMECA).

На данный момент предложено достаточно много выражений для аппроксимации функций $\varphi(\rho z)$, которые опираются как на экспериментальные данные, так и на расчёты методом Монте-Карло. В зависимости от вида моделей расчёта аналитические выражения для $\varphi(\rho z)$ можно классифицировать следующим образом: экспоненциальные, биэкспоненциальные, экспоненциально-степенные, формулы смещённой функции Гаусса, бипараболические, билинейные и прямоугольные [172]. Обзор наиболее известных выражений приведён, например, в работах [146, 148, 172]. Среди последних публикаций можно отметить работы Н.Н. Михеева, М.А. Степовича и Е.В. Широковой, в которых предложено выражение для расчёта $\varphi(\rho z)$ на основе модели плотности потери энергии пучка электронов в веществе [156–160, 199].

Одна из первых удачных аппроксимаций $\varphi(\rho z)$ была предложена Дж. Филибером [181, С. 254]:

$$\varphi(\rho z) = 4 \exp[-\sigma \rho z] - [4 - \varphi(0)] \exp[-\sigma \rho z (1 + 1/h)]; \quad (29)$$

где $\varphi(0)$ – значение функции $\varphi(\rho z)$ в поверхностном слое; $h = 1.2 \cdot A/Z^2$; σ – коэффициент ослабления пучка электронов из закона Ленарда [95]:

$$n(\rho z) = n_0 \exp(-\sigma \rho z); \quad (30)$$

где $n(\rho z)$ – число электронов, прошедших слой вещества ρz .

Р. Паквудом и Дж. Брауном было предложено выражение на основе функции Гаусса [17, 71]:

$$\varphi(\rho z) = \gamma_0 \exp[-\alpha^2(\rho z)^2] (1 - q \exp[-\beta \rho z]); \quad (31)$$

где γ_0 , α , β , q – параметры, зависящие от A , E_0 , E_q и других характеристик.

На рисунке 11 приведены примеры расчётных кривых $\varphi(\rho z)$ для $\text{Cu } K\alpha$ -линии при $E_0 = 29$ кэВ, одна из которых построена по выражению Филибера (29) в приближении, что $\varphi(0) = 0$, а другая кривая представляет собой гауссиан в соответствии с уравнением Паквуда и Брауна (31). Точки на графике соответствуют экспериментальным данным Р. Кастена и Ж. Декампа [19] (нанесены по рисунку из работы [55]). Площадь под кривыми $\varphi(\rho z)$ определяет интенсивность рентгеновского излучения.

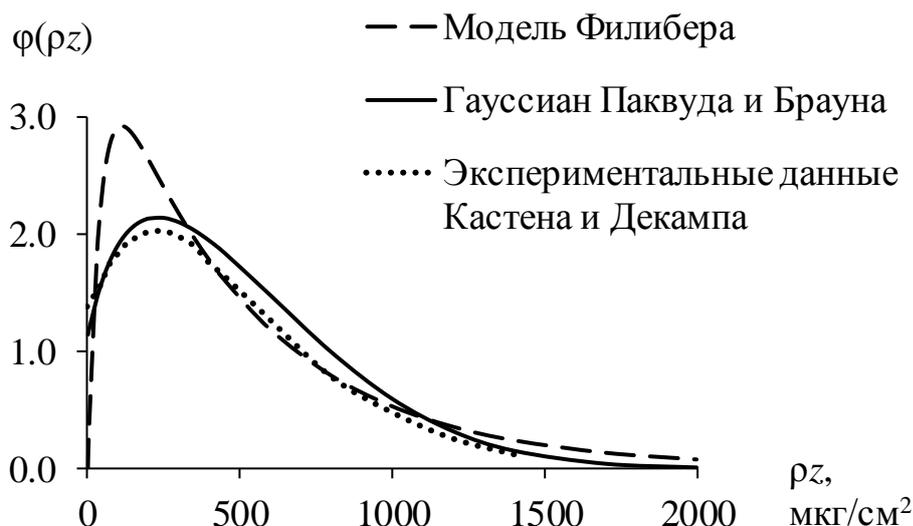


Рисунок 11. Общий вид функции $\varphi(\rho z)$, построенной по модели Филибера и в соответствии с гауссианом Паквуда и Брауна

Как видно из рисунка 11, в области малых значений ρz пик функции Филибера (29) существенно завышен по сравнению с гауссианом (31). Однако, для расчёта фактора поглощения функция Филибера широко используется в программном обеспечении многих микроанализаторов в рамках метода ZAF-коррекции.

Получение экспериментальных данных для построения $\varphi(\rho z)$ является достаточно трудоёмкой задачей, а кривые $\varphi(\rho z)$ в этом случае имеют значительное искажение, связанное с различием в энергиях возбуждения элементов, которые используются в качестве излучателей. Для некоторых чистых элементов функция $\varphi(\rho z)$ была определена экспериментально (например, методом «меченого слоя» [97]). Функция $\varphi(\rho z)$ может быть вычислена методом Монте-Карло [21, 108]. В частности, расчёты, выполненные в работе В.П. Афонина и В.И. Лебеда [108] для Au $L\alpha$ -излучения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [19]. В рамках физической модели однократного рассеяния дискретное значение функции $\varphi(\rho z)$ может быть получено с использованием выражения [172]:

$$\varphi(\rho z)_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_k} \sum_{j=1}^{N_q} \frac{N_A}{A} Q_q(E_j) \rho s_{ij}^k}{\frac{N_A}{A} Q_q(E_0) n_0 \rho z_0}; \quad (32)$$

где n_k – число электронов, прошедших слой k , расположенный на глубине ρz ; N_q – число интервалов в диапазоне энергий от E_0 до края поглощения E_q ; $Q_q(E_j)$ – сечение ионизации q -оболочки атома электроном с энергией E_j ; ρs_{ij}^k – расстояние, пройденное i -м электроном с энергией E в слое k ; n_0 – число электронов, падающих на поверхность слоя; ρz_0 – толщина тонкого слоя.

Определение макросостава золота в массивных образцах, как правило, не представляет трудностей в том случае, если правильно выбраны образцы сравнения и способы учёта матричных эффектов. Однако, использование традиционного метода ZAF-коррекции в ряде случаев не обеспечивает требуемой точности для определения состава золотосодержащих сплавов [153, 172]. В работах [111–112] для учёта матричных эффектов была применена модифицированная биэкспоненциальная модель функции $\varphi(\rho z)$, в которой поправки на поглощение и атомный номер рассмотрены как в виде совместной поправки, так и в виде отдельных поправок. Модификация модели с отдельными поправками позволила улучшить правильность определения состава

высокопробного самородного золота при использовании ZAF-метода. Суммы концентраций при определении Au и Ag благодаря введённым поправкам стали ближе к 100 мас. % (98.38 – 100.14 мас. %), в то время как при стандартном расчёте ZAF-методом суммы концентраций были систематически занижены и находились в диапазоне 92.17–97.26 мас. %. Таким образом, состав массивных включений самородного золота (размером более 3–5 мкм) по данным работы [112] может быть определён с точностью до 0.2–0.7 отн. % для Au и 3–6.5 отн. % для Ag [172, С. 174].

1.5. Поправки на матричные эффекты

Матричный эффект в РСМА определяется как разница величин интенсивности характеристического рентгеновского излучения определяемого элемента при одинаковом его содержании в разных по составу образцах. Введение матричной поправки представляет собой процедуру вычисления массовой доли элемента, в результате которой учитываются матричные эффекты в образце [129]. По сравнению со стандартами концентрации искоемых элементов можно найти из следующего выражения [172, С. 43]:

$$C_A = C_S \cdot (I_A/I_S) \cdot (F_S/F_A); \quad (33)$$

где C_A и C_S – концентрации определяемого элемента в анализируемом образце и образце сравнения; I_A и I_S – интенсивности аналитического сигнала от анализируемого образца и образца сравнения; F_A и F_S – факторы, учитывающие эффекты взаимодействия электронов и возбуждаемого ими рентгеновского излучения с веществом в анализируемом образце и образце сравнения.

Для проведения РСМА золота в сульфидных минералах широкое распространение получили модификации метода ZAF-коррекции, в которых учитываются эффекты взаимодействия электронов с конкретным веществом (поправка на атомный номер Z), поглощение возбуждаемого рентгеновского излучения (абсорбционный фактор $f(\chi)$ или A) и флуоресцентное возбуждение рентгеновского излучения фотонами (F), энергия которых превышает E_q .

При использовании метода ZAF-коррекции поправки вводятся отдельно и поправочный фактор имеет вид:

$$F = f(\chi) \cdot (R/S) \cdot (1 + \gamma); \quad (34)$$

где $f(\chi)$ – фактор поглощения возбуждаемого рентгеновского излучения при его выходе из образца; R и S – фактор обратного рассеяния электронов и поправка на тормозную способность вещества (составляющие поправки на атомный номер); γ – доля флуоресцентного излучения, возбуждаемого в образце.

Далее в главах 3-4 метод ZAF-коррекции использован для введения поправок на матричные эффекты при РСМА золота в минералах.

1.5.1. Обратное рассеяние электронов

Коэффициент обратного рассеяния η определяет долю электронов зонда, которые покидают образец. Экспериментальные значения η для золота при $E=10$ кэВ варьируют в диапазоне от 0.471 [76] до 0.501 [11], а при $E=20$ кэВ от 0.472 [76] до 0.516 [69]. Для элементов с $Z > 10$ в работе [94] предложена упрощённая формула для расчёта η , которая даёт удовлетворительное согласие с экспериментальными данными:

$$\eta = (\ln Z / 6) - a; \quad (35)$$

где коэффициент $a \approx 1/4$ для $Z > 10$.

П. Данкамб и С. Рид [29] с использованием данных Г. Бишопа о распределении энергии обратно рассеянных электронов определили фактор обратного рассеяния (R -фактор) следующим образом [67]:

$$R = 1 - \frac{\int_{W_q}^1 \eta(W) \frac{Q}{S} dW}{\int_{E_q}^{E_0} \frac{Q}{S} dE}; \quad (36)$$

где $W = E/E_0$; $W_q = E_q/E_0$.

Тормозная способность S может быть определена из выражения [56]:

$$S = (Z/A) \cdot (1/E) \cdot \ln(1.166 E/J). \quad (37)$$

Обзор выражений для расчёта R и S приведён в работе [172].

В литературе предложены аппроксимации R от η и U [49, 56] и R от η и Z [158, 198], однако наиболее широкое распространение получили эмпирические формулы, аппроксимированные полиномами R от Z и U (или $W=1/U$). В программном обеспечении многих современных электронно-зондовых микроанализаторов используется аппроксимация Данкамба-Рида [29]. Более простые формулы используется, например, в программах для матричной коррекции FRAME и приведены в работах Х. Яковица с соавторами [104] и Р. Мюклебуста [68].

На рисунке 12 приведены зависимости R -фактора от энергии в диапазоне 10–30 кэВ для S $K\alpha$ - и Au $L\alpha$ -линий в соответствии с выражениями Данкамба-Рида и из программы FRAME: по аппроксимациям Яковица и Мюклебуста. Формулы для расчёта кривых на рисунке 12 приведены в Приложении А.

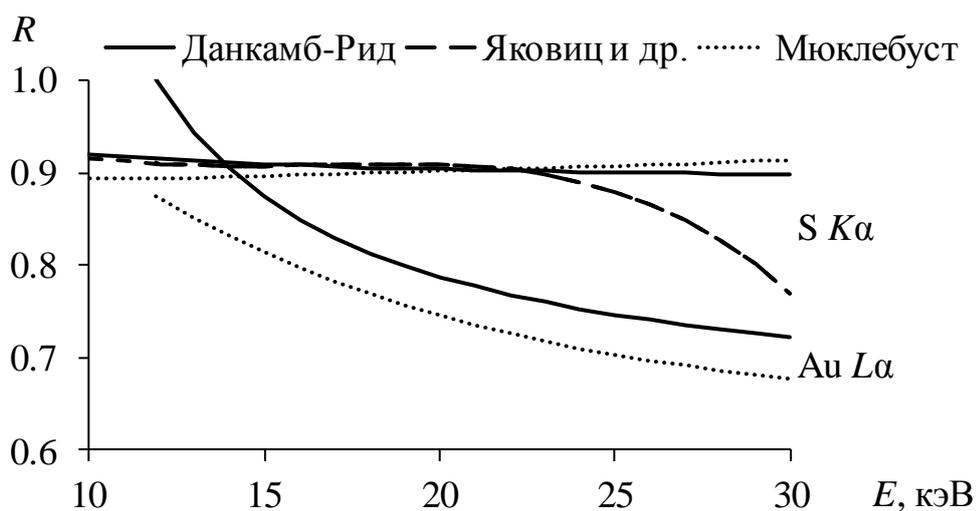


Рисунок 12. Зависимость R -фактора от энергии по разным аппроксимациям

Из рисунка 12 видно, что для золота ($Z=79$) R -фактор, рассчитанный по аппроксимации Мюклебуста, существенно занижен по сравнению с расчётами по выражениям Данкамба-Рида и Яковица, для которых кривые практически совпадают. Для серы ($Z=16$) расчёт по данным Мюклебуста наиболее близок к данным Данкамба-Рида, а расчёт по формуле Яковица в этом случае приводит к занижению R -фактора при энергиях более 23 кэВ.

В работе [60] показано, что для сферических частиц размером 0.1–5 мкм значение R -фактора может быть ниже, чем для плоских образцов (для S на 9.5 %, для Au на 10.5 %).

для Fe на 10 %, а для Mo на 16.5 %). Авторами [60] предложены аналитические выражения для η , которые учитывают геометрию изогнутых образцов и сферических частиц.

1.5.2. Поглощение рентгеновского излучения

Учёт поглощения в методах ZAF-коррекции может проводиться непосредственно путём расчёта $\varphi(\rho z)$, эффективной глубины, введением упрощённых моделей или оптимизацией параметров. Обзор выражений для расчёта поправок на поглощение приведён в работе [172, С. 58–62].

С учётом выражений (29) и (32) в приближении того, что $\varphi(0)=0$, Дж. Филибер предложил для расчёта абсорбционного фактора $f(\chi)$ следующую упрощённую формулу [73]:

$$f(\chi)_{\text{Phil}} = \frac{1+h}{(1+\chi/\sigma) \cdot (1+h \cdot [1+\chi/\sigma])}; \quad h=1.2 \cdot A/Z^2. \quad (38)$$

Выбору параметров h и σ посвящено значительное количество публикаций, обзор наиболее известных выражений приведён в работе [172, С. 63–64]. Часто используют выражение для σ , предложенное К. Хайнрихом [36, 90], которое используется в программном обеспечении микроанализаторов [44]:

$$\sigma = \frac{4.5 \cdot 10^5}{E_0^{1.65} - E_q^{1.65}}. \quad (39)$$

Введение поправок $f(\chi)$ с помощью формулы Филибера (38) позволяют получать удовлетворительные результаты определения содержаний элементов со средним и высоким атомными номерами. При увеличении поглощения характеристического рентгеновского излучения погрешности РСМА при введении поправок по формуле Филибера возрастают. В главе 2 функции $f(\chi)$, рассчитанные с помощью $\varphi(\rho z)$ методом Монте-Карло, сопоставлены со значениями $f(\chi)$, рассчитанными по формуле Филибера.

1.5.3. Флуоресцентное возбуждение

Поправка на флуоресцентную эмиссию γ характеристического излучения при использовании L -линий для основных компонентов самородного золота (Au и Ag) при $E_0=20$ кэВ, как правило, составляет менее 1 %. Линии L -серии могут возбуждаться излучением K - или L -серии ($K \rightarrow L$ или $L \rightarrow L$ -флуоресценция), при этом энергия возбуждающего излучения должна быть выше, чем E_q для определяемого элемента. В практике РСМА для расчёта γ широко распространена формула Р. Кастена с поправками С. Рида [172, 181–195]:

$$\gamma = P_q C_B \left(\frac{r_q - 1}{r_q} \right) \frac{\omega_B}{2} \frac{Z_A}{Z_B} \left(\frac{U_B - 1}{U_A - 1} \right)^{1.67} \frac{(\mu/\rho)_B^A}{(\mu/\rho)_B^{AB}} \left[\ln \frac{(1-u)}{u} + \ln \frac{(1+v)}{v} \right], \quad (40)$$

$$u = \chi_A^{AB} / (\mu/\rho)_B^{AB}, \quad v = \sigma_B / (\mu/\rho)_B^{AB};$$

где тип флуоресценции учитывается введением соответствующего фактора $P_{K \rightarrow K} = P_{L \rightarrow L} = 1$, $P_{K \rightarrow L} = 0.24$ или $P_{L \rightarrow K} = 4.2$; C_B – массовое содержание элемента В, который вызывает флуоресцентное излучение определяемого элемента А в матрице АВ; r_q – скачок поглощения (отношение массовых коэффициентов поглощения элемента А с коротковолновой и длинноволновой стороны от края поглощения элемента А); ω_B – выход флуоресценции элемента В; χ_A^{AB} находится по формуле (28) с использованием $(\mu/\rho)_B^{AB}$; $(\mu/\rho)_B^A$ и $(\mu/\rho)_B^{AB}$ – массовые коэффициенты поглощения для аналитической линии элемента В в элементе А и в матрице АВ соответственно; σ_B описывает поглощение электронов для q -уровня элемента В и рассчитывается по выражению (39).

Флуоресцентное излучение, возбуждённое за счёт непрерывного спектра, обычно не учитывается в виду его незначительности [149], однако при использовании линий K -серии для элементов со средним атомным номером доля этого излучения может превышать 20 % [89].

1.6. Учёт матричных эффектов при микроанализе включений, размер которых сопоставим с размером области генерации рентгеновского излучения

Известные методы коррекции аналитического сигнала при РСМА позволяют достоверно определять состав включений, размер которых больше размера области генерации рентгеновского излучения (как правило, 3–5 мкм и более). Поэтому разработка аналитических методик РСМА и совершенствование способов учёта матричных эффектов при анализе включений микронных и субмикронных размеров представляются актуальными направлениями исследований. В литературе описаны попытки анализа микронных частиц размером, сопоставимым с областью генерации рентгеновского излучения: Injuk et al., 1993 [39]; Jambers, Van Grieken, 1997 [43]; Белозерова и др., 1999 [114], Jambers et al., 1999 [42]; Belozerova et al., 2003 [6]. Эти исследования обычно касались частиц, собранных на поверхность фильтров, проводящего скотча, металлической подложки или запрессованных в шайбу из эпоксидной смолы. В основу этих исследований были положены модели функции распределения рентгеновского излучения по объёму исследуемой частицы. Однако упомянутые работы не затрагивали проблему определения состава микровключений в матрицах, при котором необходимо проводить разделение аналитического сигнала элементов матрицы и элементов включения.

В работах О.Ю. Белозеровой [5–6, 111, 114–113] был предложен способ проведения РСМА индивидуальных частиц твёрдых осадков снегового покрова, размер которых сопоставим с размером области генерации рентгеновского излучения в образце. Благодаря введённому размерному фактору удалось снизить погрешность определения элементов с 45 % до 22 % для частиц размером 1–3 мкм. Содержание элемента i в анализируемой частице определялось по уравнению:

$$C_p = (I_p/I_r) C_r F_{AZ} F_F Y(\rho d); \quad (41)$$

где I_p и I_r – интенсивность характеристического рентгеновского излучения, полученная при проведении анализа частиц и массивного образца соответственно;

F_{AZ} – совместная поправка на поглощение и атомный номер [6]; F_F – поправка на флуоресценцию [112]; C_r – концентрация определяемого элемента в контрольном массивном образце; $Y(\rho d)$ – калибровочная функция (размерный фактор), которая в работах [5, 114] была аппроксимирована с помощью экспоненциальной функции:

$$Y(\rho d) = 1 - \exp(-k\rho d\bar{Z}); \quad (42)$$

где $k=0.06$ – параметр, определённый методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных [114]; d – размер частиц, мкм; \bar{Z} – средний атомный номер образца.

В работе Stoyanchev et al., 1994 [91] был предложен способ учёта сигнала элементов матрицы при анализе микровключений, который предполагает сканирование зондом области, содержащей мелкие включения, с последующим вычитанием из него спектра матрицы. Применение данного способа требует использования специализированного программного обеспечения, которое отсутствует в опциях микроанализаторов, и не понятно, каким образом данный способ может быть реализован в рамках имеющегося программного обеспечения различных микроанализаторов.

В аналитической практике при возникновении так называемого «захвата матрицы» часто прибегают к процедуре «нормировки» содержаний на 100 %, которая предполагает исключение из результатов анализа элементов матрицы. В рамках этой процедуры не могут быть корректно учтены поправки на матричные эффекты.

Таким образом, существующие не сегодняшний день методы матричной коррекции позволяют проводить РСМА массивных включений, размер которых больше размера области генерации рентгеновского излучения в образце, а также анализ индивидуальных частиц, размер которых сопоставим с размером области генерации рентгеновского излучения (1–3 мкм). Однако, объектами современных исследований всё чаще становятся частицы субмикронных и нанометровых размеров. Расширение диапазона объектов, для изучения которых может быть применён количественный РСМА, требует совершенствования и развития

способов учёта матричных эффектов. Перспективными с этой точки зрения, являются подходы, основанные на моделировании методом Монте-Карло [174], благодаря которому были получены аналитические выражения для функции распределения рентгеновского излучения по глубине образца $\varphi(\rho z)$, описывающие матричные эффекты, а также проведены оценки правильности результатов РСМА.

Выводы к главе 1

При изучении золотоносных руд метод РСМА используют как один из основных инструментов, позволяющих получить информацию о локальном составе геологических образцов на микронном уровне. Аналитические данные РСМА широко используют как для выявления генезиса золоторудных месторождений, так и для разработки технологий обогащения руд. В сульфидных минералах многих золоторудных месторождений значительная часть проявлений золота (до 80 % от общего баланса) представлена отдельными тонкодисперсными включениями, размер которых сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце, характеризующий локальность (пространственное разрешение) метода РСМА. В программном обеспечении современных микроанализаторов и растровых электронных микроскопов не предусмотрена возможность коррекции аналитического сигнала для включений в матрицах. Для решения задачи по определению достоверного состава таких включений требуется проведение специальных процедур. Разработка соответствующих способов может быть основана на моделировании траекторий налетающих электронов зонда в веществе методом Монте-Карло, который получил распространение для описания процессов возбуждения рентгеновского излучения при РСМА.

Несмотря на то, что за последние годы появились достаточно продвинутые пакеты программ для моделирования электронного транспорта методом Монте-Карло, в них не предусмотрена возможность имитации процессов взаимодействия электронов с мишенью, представляющей из себя гомогенную матрицу с отдельными включениями, размер которых сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце. Без изменения кода

описанных программ и адаптации их алгоритмов конкретно для решения проблемы включений в матрицах такое моделирование не представляется возможным.

Приведённое в главе 1 сопоставление теоретических и экспериментальных значений некоторых характеристик процессов рассеяния электронов и ионизации атомных оболочек позволяет сделать вывод о том, что для описания картины РСМА в условиях, при которых, как правило, проводятся исследования сульфидных золотоносных руд, моделирование процессов взаимодействия электронов с веществом может быть проведено в приближении непрерывного замедления вдоль траектории электронов. Такой простой подход позволяет получить адекватную зависимость поведения сечения ионизации в диапазоне энергий 10–30 кэВ, в пределах которого обычно проводится РСМА.

Таким образом, оценка характеристик возбуждения рентгеновского излучения при РСМА тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах может быть проведена с помощью простой Монте-Карло модели Лава, Кокса и Скотта [55], в которой потери энергии электронов учитываются с помощью формулы Бете, а изменение направления их движения описывается формулой Резерфорда. В главах 2 и 3 данная модель будет использована для разработки модификаций, которые позволят провести моделирование процессов взаимодействия электронов с веществом для выявления особенностей генерации аналитического сигнала тонкодисперсных включений в матрицах, а также для уточнения параметров локальности РСМА применительно к группе элементов, представляющих интерес при изучении сульфидных минералов золоторудных месторождений.

ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С ВЕЩЕСТВОМ ДЛЯ ОЦЕНКИ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЗБУЖДЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО- ЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Основная цель моделирования – выявление особенностей генерации рентгеновского излучения при воздействии налетающих электронов зонда на включения самородного золота в гомогенной матрице сульфидного минерала в тех случаях, когда размер включений сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения. Кроме того, необходимо уточнить размер включений, которые попадают в данную категорию при конкретных условиях проведения РСМА. Для решения данных задач была выбрана Монте-Карло модель Лава, Кокса и Скотта [55], в основу которой положено приближение непрерывного замедления.

Для визуализации моделирования на рисунке 13 приведены схемы процессов взаимодействия электронов с веществом, а именно с минералами, содержащими тонкодисперсное золото. В качестве модели природных объектов использовали частицы самородного золота квадратного сечения с гранями 1 мкм в пирите (рисунок 13а) и 1.5 мкм в арсенопирите (рисунок 13б), диаметр пучка на поверхности образца составляет 1 мкм при $E_0=20$ кэВ.

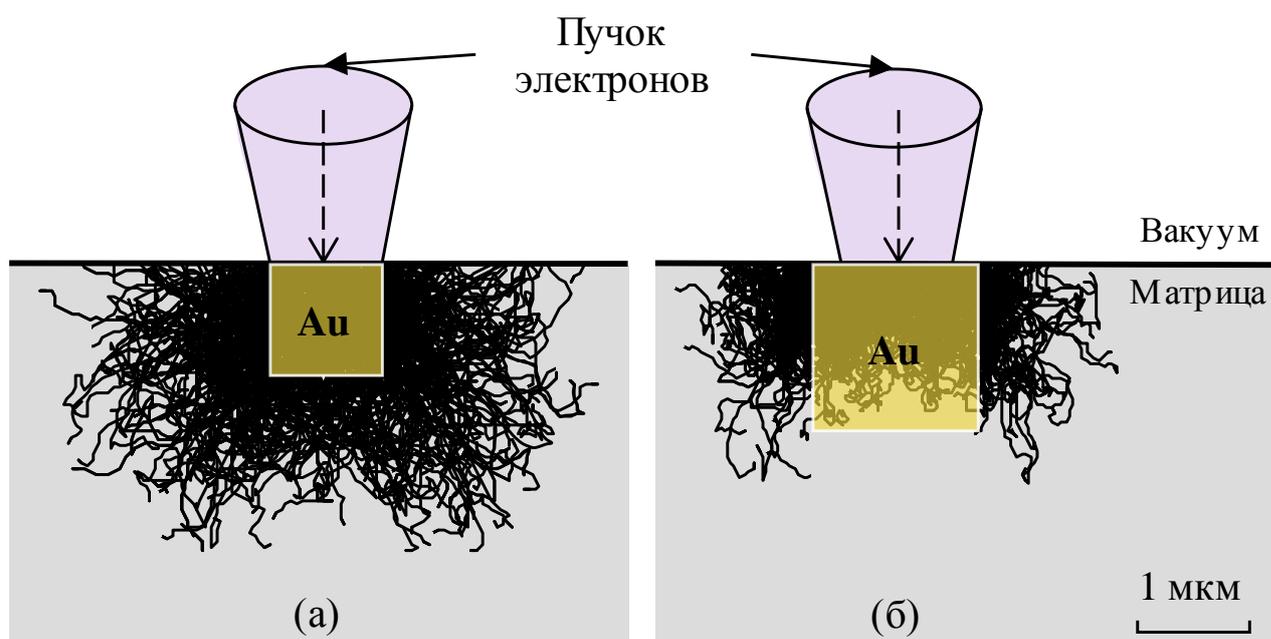


Рисунок 13. Схема проведения РСМА тонкодисперсного золота при $E_0=20$ кэВ

На рисунке 13 продемонстрирован типичный процесс так называемого «захвата» матрицы потоком электронов зонда, вероятность которого повышается при снижении размера включений, поскольку свободный пробег электрона в самородном золоте существенно меньше, чем в сульфидных минералах. При определении состава тонкодисперсных включений (и пробности самородного золота в частности) возбуждение элементов окружающей матрицы приводит к значительному искажению результатов РСМА. Для выявления зависимостей аналитического сигнала, позволяющих проводить его разделение для элементов матрицы и элементов микровключения, необходимо разработать специальные алгоритмы, поскольку в существующих программных решениях такие возможности не предусмотрены.

Модель [55] является квазиодномерной, то есть учитывает только одну пространственную координату z в глубину образца. В рамках диссертационной работы эта модель была дополнена для двумерного [186] и трёхмерного случая [30]. Несмотря на то, что двумерная модель является приближённой, она позволила качественно описать зависимость интенсивности аналитического сигнала от размера включений самородного золота в гомогенной сульфидной матрице. Сопоставимые результаты были получены и при трёхмерном моделировании, в основу которого была так же положена простая модель [55].

В данной главе описаны основные алгоритмы, использованные для проведения моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом методом Монте-Карло, а также проведён тест моделей и сопоставление рассчитанных характеристик возбуждения рентгеновского излучения с литературными данными.

2.1. Адаптация модели Лава, Кокса и Скотта для 2D- и 3D-случая

Модификация квазиодномерной модели Лава, Кокса и Скотта заключалась в использовании двух или трёх пространственных координат для узлов траектории, на которых происходит изменение направления движения электронов. Двумерная модель может быть запрограммирована с помощью простых выражений, соответствующая процедура была автоматизирована и

реализована с помощью макросов в MS Excel. В трёхмерном случае для построения траекторий требуется проводить вычисление матрицы поворота траектории в пространстве, поэтому 3D-моделирование проводилось с помощью специально разработанного для этих целей авторского пакета программ «Герон». При создании алгоритмов были использованы формулы из известного программного кода PENELOPE [83], который широко используется для моделирования транспорта электронов.

Энергия электрона E_i в i -й точке траектории определяется численным решением уравнения:

$$E_i - E_{i-1} = \Delta s \left[7.85 \cdot \rho \frac{Z}{A} \cdot \frac{1}{E_i} \ln \left(\frac{1166}{J} \cdot \frac{E_i}{2} \right) \right], \quad \Delta s = s_i - s_{i-1}; \quad (43)$$

которое представляет собой конечноразностную аппроксимацию выражения (24).

Простая конечноразностная аппроксимация (43) может быть использована только для $E_i \gtrsim 1$ кэВ. При $E_i \lesssim 1$ кэВ необходима дополнительная специальная процедура для оценки оптимального шага интегрирования Δs . Как было отмечено в работе [55], формула (24) недостаточно корректно описывает потери энергии при E приближающихся к J .

Учитывая то, что логарифм является медленно меняющейся функцией аргумента, зависимость энергии электрона от длины пробега можно аппроксимировать выражением:

$$E_0^2 - E_i^2(s_i) = 2s_i \cdot \left[7.85 \cdot \rho \frac{Z}{A} \cdot \ln \left(\frac{1166}{J} \cdot \frac{E_0}{2} \right) \right]. \quad (44)$$

Сравнение расчётных кривых, полученных с помощью формул (43) и (44) для золота при $E_0=20$ кэВ приведено на рисунке 14.

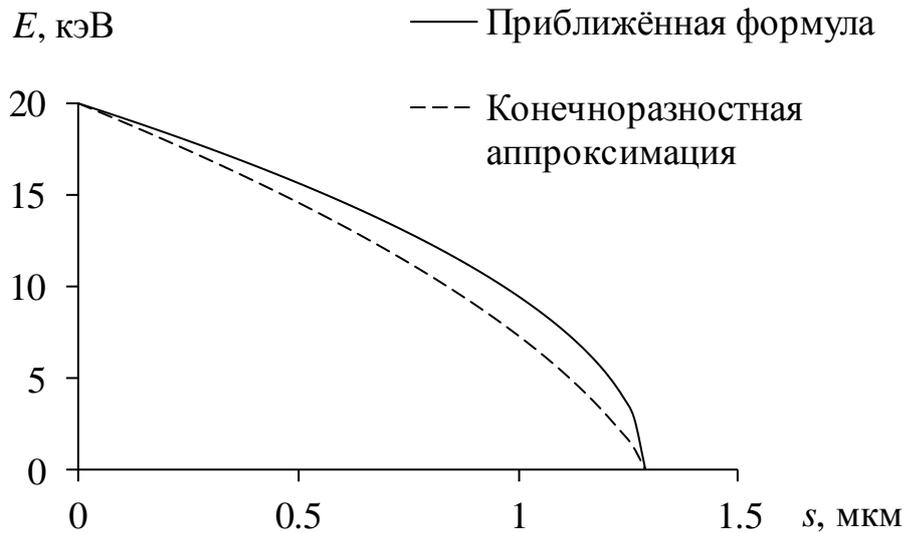


Рисунок 14. Сравнение энергетических потерь, рассчитанных с помощью конечноразностной аппроксимации (43) и приближённой формулы (44)

Как видно из рисунка 14, формула (44) удовлетворительно описывает поведение зависимости E от s . Погрешность определения s составляет менее 5 % отн., а погрешность определения s_{\max} менее 1 % отн.

Длину интервала траектории можно определить следующим образом:

$$\Delta s = \Delta s_{\text{rel}} \cdot s_{\max}, \quad \Delta s_{\text{rel}} = 1/N_s; \quad (45)$$

где N_s – количество интервалов, на которые разбивается траектория.

Максимальная длина траекторного пробега s_{\max} электрона может быть найдена по формуле:

$$s_{\max} = \frac{E_0^2}{2} \left[7.85 \cdot \rho \frac{Z}{A} \ln \left(\frac{1.1166 \cdot E_0 / 2}{J} \right) \right]^{-1}, \text{ мкм}; \quad (46)$$

На рисунках 15 и 16 приведены графики потерь энергии налетающих электронов вдоль траектории движения при $E_0=20$ кэВ для чистых элементов и отдельных веществ (компонентов золотосодержащих руд) соответственно, построенные с использованием выражения (44). Горизонтальной чертой на рисунке 15 обозначены края поглощения для аналитических линий E_q , соответствующие энергии ионизации выбранной q -оболочки из буклета Центра рентгеновской оптики (CXRO) при Калифорнийском университете в Беркли, США [101] (значения E_q приведены в Приложении Б).

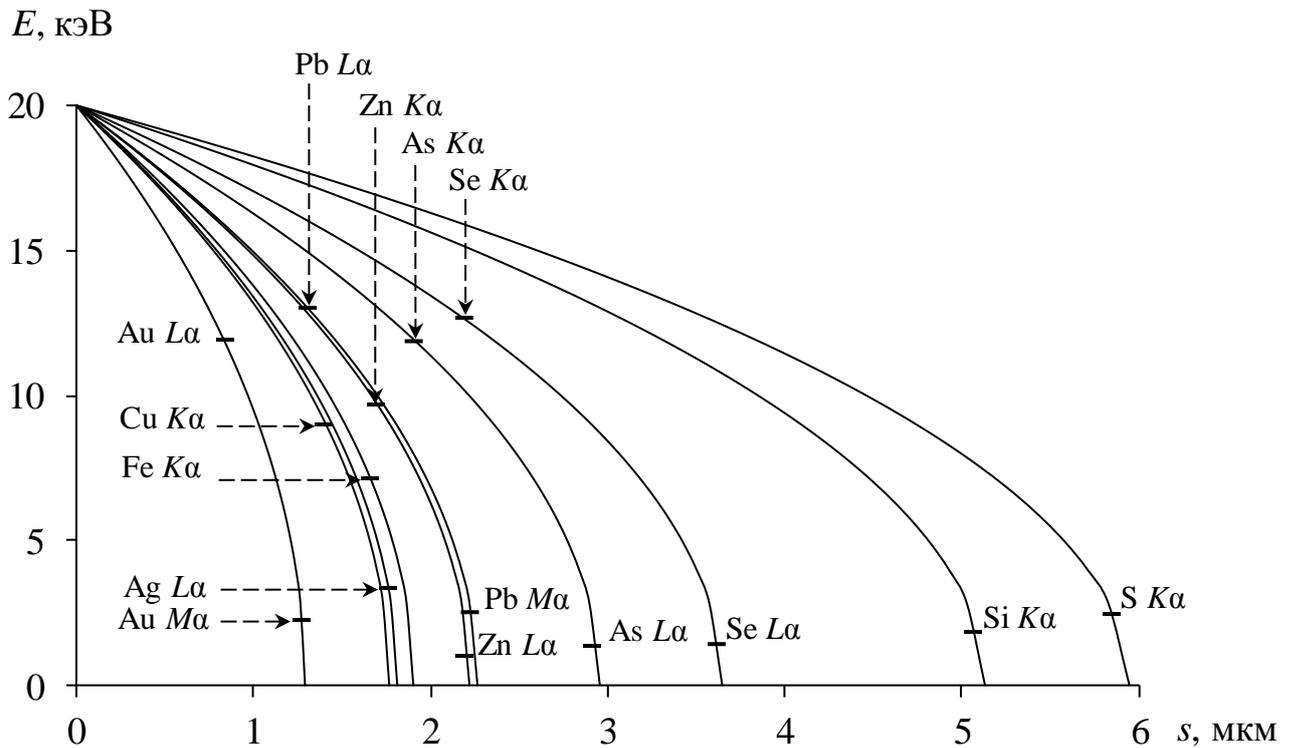


Рисунок 15. Распределение энергетических потерь электронов при $E_0=20$ кэВ для чистых элементов матрицы и элементов микровключений самородного золота

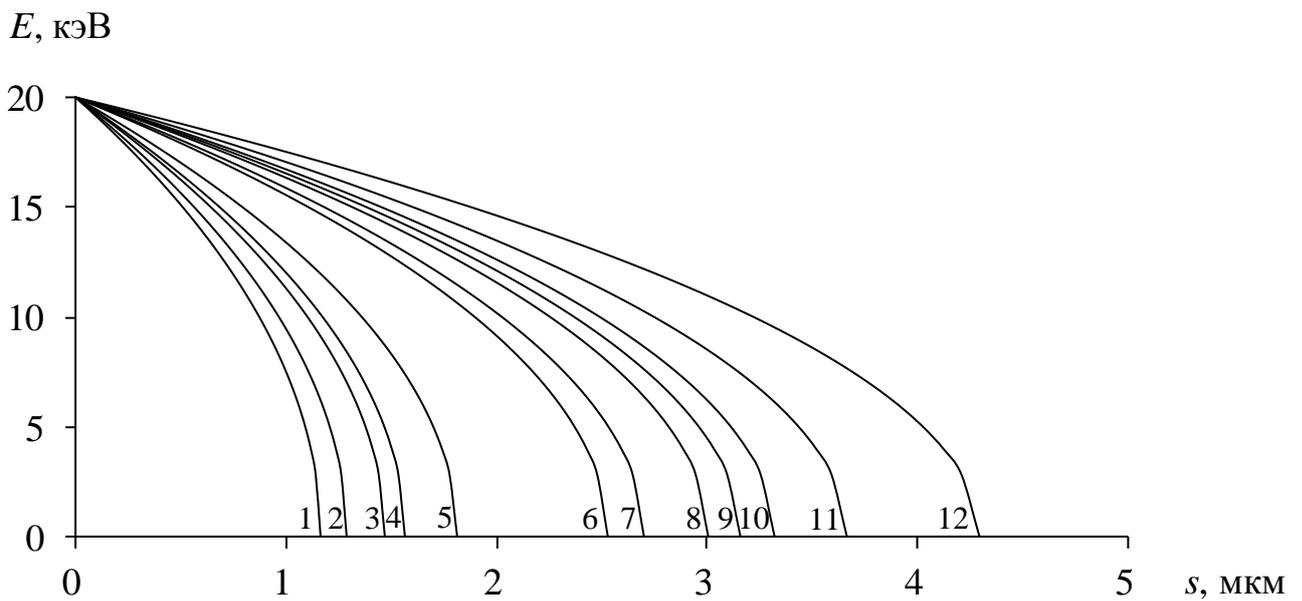


Рисунок 16. Распределение энергетических потерь электронов при $E_0=20$ кэВ для включений: 1 – Pt, 2 – Au 1000 ‰, 3 – Au 750 ‰, 4 – Au 600 ‰, 5 – Ag; для матричных минералов: 6 – FeAsS; 7 – пирит, 8 – пирротин, 9 – галенит, 10 – халькопирит, 11 – сфалерит, 12 – кварц.

Как видно из рисунков 15 и 16 при $E_0=20$ кэВ для представленного набора компонентов наиболее короткая длина пробега электрона наблюдается в платине

(1.16 мкм), а самая длинная – в сере (5.95 мкм). В самородном золоте длина пробега варьирует в диапазоне 1.29–1.56 мкм в зависимости от пробности, а в сульфидных минералах от 2.52 до 3.66 мкм.

2D-моделирование. В рамках диссертационной работы предложен двумерный аналог [186] трёхмерной модели [55] для построения зависимости интенсивности рентгеновского излучения от размера микровключения в гомогенной матрице. В этом случае прицельный параметр p разыгрывается в интервале $(-p_0, +p_0)$:

$$p = -p_0 + 2 \cdot p_0 \cdot \xi; \quad (47)$$

где ξ – случайное число, равномерно распределённое в интервале $(0, 1)$.

Координаты точек, соответствующих границам интервалов, на которых происходит изменение направления движения электрона, определяются в соответствии с выражениями:

$$z_0 = 0; \quad y_0 = 0; \quad (48)$$

$$z_i = z_{i-1} + \Delta s \cdot \cos \sum_{k=0}^{i-1} \vartheta_k; \quad y_i = y_{i-1} + \Delta s \cdot \sin \sum_{k=0}^{i-1} \vartheta_k; \quad i \geq 1. \quad (49)$$

В начале траектории угол между нормалью и направлением движения электрона $\vartheta_0 = 0$. Рассеяние начинается на границе поверхности образца при энергии падающих электронов E_0 , соответствующей ускоряющему напряжению электронного зонда. Угол ϑ_i для $i \geq 0$ рассчитывается по выражению (25). Для второго и последующих интервалов траектории угол между нормалью и направлением движения электрона представляет собой сумму углов ϑ_i для всех предыдущих узлов.

Описанный алгоритм реализован в программном обеспечении MS Excel. Траектория электрона была поделена на 50 интервалов. Разыгрывалось 2 500 траекторий (были размножены с помощью макросов в MS Excel), чтобы обеспечить погрешность счета для оценки фактора обратного рассеяния (R -фактора) на уровне приблизительно 1 % отн. В разработанном алгоритме расчёт траектории электрона прекращается, если он покидает образец (при $z_i < 0$)

или энергия электрона становится меньше энергии E_q ионизации q -уровня выбранного элемента.

Оптимальный параметр p_0 определяется таким образом, чтобы обеспечивать минимальное отклонение значений R -фактора полученного в результате моделирования методом Монте-Карло и рассчитанного по аппроксимации Данкамба и Рида, которая включена в программное обеспечение используемого в экспериментальной части настоящей работы электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8200 (Jeol ltd) [44] со ссылкой на работу [29] (формулы Данкамба-Рида приведены в Приложении А).

3D-моделирование. На рисунке 17 приведена общая схема части траектории электрона в образце при проведении 3D-моделирования.

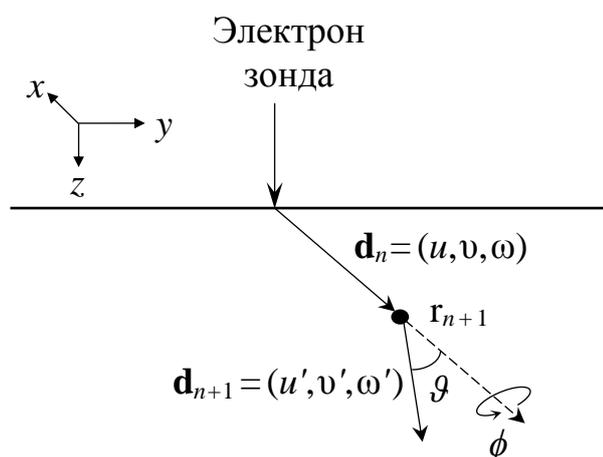


Рисунок 17. Схема движения электрона при проведении РСМА и РЭМ

Направляющие косинусы первого рассеяния на границе среды определяются из выражений [83]:

$$u = \sin\vartheta \cdot \cos\phi, \quad v = \sin\vartheta \cdot \sin\phi, \quad \omega = \cos\vartheta; \quad (50)$$

где угол ϑ вычисляется по формуле Резерфорда (25), а угол ϕ равномерно распределён в интервале $(0, 2\pi)$; $\phi = 2\pi\xi$, $\xi \in (0, 1)$ – случайное число.

Направляющие косинусы для второго и последующих интервалов траектории определяются из выражений:

$$\begin{aligned}
 u' &= u \cos \mathcal{G} + [u\omega \cos \phi - v \sin \phi] \frac{\sin \mathcal{G}}{\sqrt{(1-\omega^2)}}; \\
 v' &= v \cos \mathcal{G} + [v\omega \cos \phi - u \sin \phi] \frac{\sin \mathcal{G}}{\sqrt{(1-\omega^2)}}; \\
 \omega' &= \omega \cos \mathcal{G} - [\sin \mathcal{G} \cos \phi] \sqrt{(1-\omega^2)}.
 \end{aligned}
 \tag{51}$$

На рисунке 17: $\mathbf{d}_n=(u,v,\omega)$ и $\mathbf{d}_{n+1}=(u',v',\omega')$ приведены направляющие векторы до и после рассеяния соответственно. Координата точки $\mathbf{r}_n=(x_n,y_n,z_n)$, соответствующей границе между интервалами рассеяния, определяется из выражения:

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \Delta s \mathbf{d}_n. \tag{52}$$

Прицельный параметр разыгрывается в соответствии с выражением:

$$p = p_0 \cdot \xi. \tag{53}$$

Угол рассеяния определяется из выражения (25) и азимутальный угол предполагается равновероятным в интервале $(0, 2\pi)$.

Выбор оптимального количества интервалов траектории электрона.

Усреднённая длина свободного пробега l между столкновениями электрона при комплексном учёте упругих и неупругих взаимодействий может быть найдена по выражению [108]:

$$l = 1/[n(\sigma_{el} + \sigma_{inel})]. \tag{54}$$

В таблице 4 приведены результаты расчётов l по формуле (54) и s_{\max} по формуле (46). Отдельно для упругих и неупругих столкновений оценки сечений рассеяния и длин пробега между столкновениями были приведены в таблицах 2 и 3 соответственно (глава 1). На основе этих данных в таблице 4 приведены оценки числа столкновений, приходящихся на одну траекторию электрона при $E_0=20$ кэВ для основных элементов, представляющих интерес при изучении тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах.

Таблица 4. Результаты расчёта средних длин свободного пробега и количества столкновений на одной траектории электрона при $E_0=20$ кэВ для чистых веществ

Величины	S	Fe	Cu	As	Ag	Au
$(\sigma_{el} + \sigma_{inel}), 10^{-4} \text{ нм}^2$	16.12	25.16	22.78	29.03	41.95	56.68
Усреднённая длина пробега между столкновениями l , нм	15.97	4.68	5.19	7.48	4.07	2.99
Суммарный пробег по всей траектории s_{max} , нм	5950	1900	1763	2950	1815	1290
Усреднённое количество столкновений на одну траекторию электрона						
Общее (s_{max}/l)	373	406	339	394	446	432
Упругие (s_{max}/l_{el})	310	366	303	363	424	417
Неупругие (s_{max}/l_{inel})	63	40	36	32	23	14

Как видно из таблицы 4, количество упругих столкновений, определяющих изменение направления движения электрона, варьирует в диапазоне от 303 до 363 для матричных элементов (S, Fe, Cu, As) и составляет примерно 400 для основных компонентов самородного золота (Au, Ag). В ранних работах, посвящённых моделированию методом Монте-Карло, количество интервалов траектории обычно задавалось в диапазоне от 25 [11] до 100 [24, 55]. Очевидно, что с учётом сведений в таблице 4 этого недостаточно и для детального описания картины взаимодействия электронов с веществом количество интервалов должно быть не менее 300.

2.1.1. Калибровка модифицированной модели

Для того, чтобы результаты моделирования были согласованы с экспериментальными данными, необходимо провести соответствующую калибровку модели. Для этой цели использовали данные о коэффициентах обратного рассеяния электронов, которые являются наиболее надёжными экспериментальными данными, поскольку интенсивность сигнала обратно рассеянных электронов может быть измерена.

Калибровку модели Монте-Карло проводили для случая определения Au в матрицах чистых элементов, сульфидных минералов – пирита (FeS_2), пирротина (FeS), халькопирита (CuFeS_2) и арсенопирита (FeAsS), а также самородного золота при $E_0=20$ кэВ. Для расчёта относительной интенсивности аналитического сигнала параметр p_0 был оптимизирован таким образом, чтобы обеспечивать минимальное отклонение рассчитанного в результате моделирования R -фактора от данных Данкамба и Рида (D&R) [29] с заданной точностью (аппроксимация Данкамба-Рида приведена в Приложении А). Для визуализации полных траекторий электронов параметр p_0 был подобран также в соответствии с данными о коэффициентах обратного рассеяния η .

Коэффициент обратного рассеяния и фактор обратного рассеяния при моделировании рассчитывали следующим образом:

$$\eta_{\text{МК}} = \frac{N_{\eta}}{N_e}; \quad R_{\text{МК}} = 1 - \frac{N_R}{N_e}; \quad (55)$$

где N_{η} – количество траекторий электрона, на полной длине которых встречаются точки с координатой $z_i < 0$; N_R – количество траекторий с точками $z_i < 0$ при условии, что в данных точках $E_i > E_q$; N_e – общее количество траекторий.

Фактор поглощения $f(\chi)$ оценивали как отношение среднего значения сумм по узлам траектории электрона, в которых $E_i > E_q$:

$$f(\chi)_{\text{МК}} = \frac{\sum_i Q(U_i) \cdot \exp(-\chi \rho z_i)}{\sum_i Q(U_i)}; \quad (56)$$

где $Q(U_i)$ – функция, определяющая зависимость поперечного сечения ионизации q -уровня атома от энергии электрона [29, 55], определялась в соответствии с выражением (21); χ рассчитывали по выражению (28) для $\theta=40^\circ$ (значение угла отбора для микроанализатора Superprobe JXA-8200); массовые коэффициенты поглощения (μ/ρ) были вычислены с помощью аппроксимаций из работы [194].

В качестве теста Монте-Карло 2D-модели в таблице 5 приведены результаты расчётов при $E_0=20$ кэВ для чистых элементов, сульфидных минералов и самородного золота (пробность 600 ‰ соответствует 60 мас. % Au и

40 мас. % Ag, пробность 750 ‰ соответствует 75 мас. % Au и 25 % мас. Ag). Калибровку модели для полной траектории электрона от E_0 до $E \sim 0$ проводили в соответствии с данными о коэффициентах обратного рассеяния η_T , рассчитанных по формуле (35). Калибровку модели для электронов с энергией от E_0 до E_q , участвующих в возбуждении рентгеновского излучения, проводили в соответствии со значениями R -фактора, рассчитанного по формуле Данкамба-Рида (D&R), которая используется в программном обеспечении микроанализатора Superprobe JXA-8200 [44]. Траектория была поделена на 50 интервалов. Разыгрывалось 1 000 траекторий, чтобы обеспечить погрешность счёта на уровне 1–1.5 %. Параметры A , ρ , (μ/ρ) и E_q , использованные для проведения расчётов, приведены в Приложении Б. После знака « \pm » в таблице 5 приведён доверительный интервал.

На рисунке 18 представлен график зависимости коэффициента обратного рассеяния η_T , рассчитанного по выражению (35), от p_0 , подобранного при калибровке 2D-модели Монте-Карло таким образом, чтобы обеспечить минимальное отклонение полученного при расчётах методом Монте-Карло коэффициента $\eta_{МК}$ от коэффициента η_T (данные приведены в таблице 5).

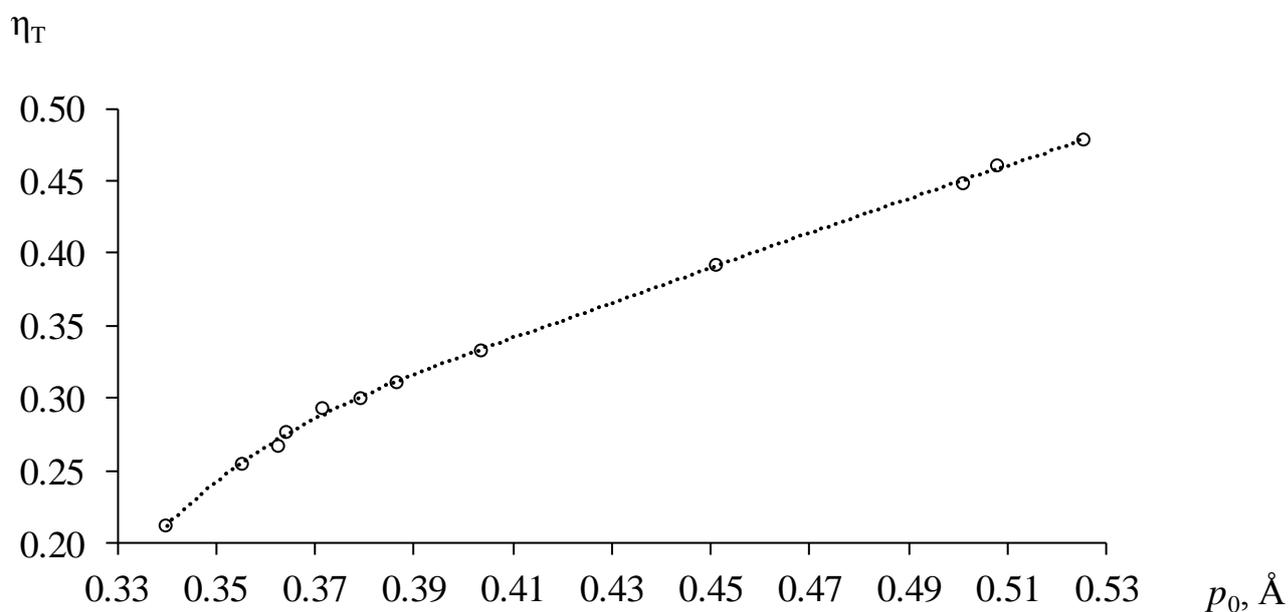


Рисунок 18. Результаты калибровки максимального прицельного параметра в соответствии с данными о коэффициентах обратного рассеяния при $E_0=20$ кэВ

Таблица 5. Результаты калибровки 2D-модели Монте-Карло для чистых элементов, матриц сульфидных минералов и включений самородного золота при $E_0=20$ кэВ (1 000 траекторий, разделение траектории на 50 интервалов)

Состав	Z	Полный пробег до $E \sim 0$ кэВ				Пробег до E_q					Поглощение для Au $L\alpha$		
		$p_0, \text{Å}$	η_T	η_{MK}	$\Delta\eta$	Уровень	$p_0, \text{Å}$	$R_{D\&R}$	R_{MK}	ΔR	$f(\chi)_{Phil}$	$f(\chi)_{MK}$	$\Delta f(\chi)$
S	16.0	0.340	0.212	0.212 ± 0.002	0.000	S $K\alpha$	0.754	0.903	0.902 ± 0.006	0.001	0.983	0.987 ± 0.003	0.004
FeS ₂	20.7	0.355	0.255	0.254 ± 0.002	0.001	Fe $K\alpha$	1.077	0.909	0.910 ± 0.005	0.001	0.961	0.969 ± 0.006	0.008
FeS	22.4	0.363	0.268	0.268 ± 0.002	0.000	Fe $K\alpha$	1.026	0.900	0.900 ± 0.006	0.000	0.957	0.962 ± 0.007	0.005
CuFeS ₂	23.5	0.364	0.276	0.276 ± 0.003	0.000	Cu $K\alpha$	1.156	0.909	0.908 ± 0.006	0.001	0.947	0.958 ± 0.009	0.011
Fe	26.0	0.371	0.293	0.292 ± 0.002	0.001	Fe $K\alpha$	1.004	0.881	0.980 ± 0.006	0.001	0.947	0.949 ± 0.011	0.002
FeAsS	27.3	0.379	0.301	0.301 ± 0.003	0.000	Fe $K\alpha$	1.016	0.875	0.975 ± 0.005	0.000	0.969	0.973 ± 0.006	0.004
Cu	29.0	0.387	0.311	0.310 ± 0.003	0.001	Cu $K\alpha$	1.157	0.884	0.885 ± 0.006	0.001	0.935	0.934 ± 0.014	0.001
As	33.0	0.404	0.333	0.334 ± 0.003	0.001	As $K\alpha$	1.548	0.900	0.901 ± 0.006	0.001	0.987	0.985 ± 0.003	0.002
						As $L\alpha$	0.700	0.788	0.786 ± 0.007	0.002	0.987	0.988 ± 0.004	0.001
Ag	47.0	0.451	0.392	0.392 ± 0.004	0.000	Ag $L\alpha$	0.803	0.744	0.744 ± 0.007	0.000	0.964	0.965 ± 0.004	0.001
Au 600 ‰	66.2	0.501	0.449	0.448 ± 0.004	0.001	Au $L\alpha$	1.600	0.810	0.809 ± 0.006	0.001	0.963	0.955 ± 0.013	0.008
Au 750 ‰	71.0	0.508	0.460	0.461 ± 0.005	0.001	Au $L\alpha$	1.605	0.801	0.802 ± 0.007	0.001	0.963	0.955 ± 0.013	0.010
Au 1000‰	79.0	0.525	0.478	0.479 ± 0.004	0.001	Au $L\alpha$	1.675	0.787	0.787 ± 0.007	0.000	0.965	0.951 ± 0.014	0.014
						Au $M\alpha$	0.877	0.646	0.747 ± 0.007	0.001	0.965	0.963 ± 0.015	0.001

Для траекторий с полным пробегом параметр p_0 увеличивается с ростом η и зависимость между этими величинами на рисунке 18 может быть аппроксимирована с коэффициентом детерминации 0.999. Рассчитанные методом Монте-Карло значения фактора поглощения для самородного золота в таблице 5 занижены на 0.9–1.5 % по сравнению со значениями, рассчитанными по формуле Филибера (38) при определении содержания Au по $L\alpha$ -линии. Такой уровень расхождений сопоставим с уровнем неопределённости метода ZAF-коррекции 0.4–1.5 %, включающего поправку по Филиберу, в случае преобладающего влияния эффекта атомного номера или эффекта поглощения при определении петрогенных элементов [139] и меньше оценок величины погрешности нескольких методов коррекции на матричные эффекты 1.6–2.5 % [146].

2.1.2. Тест модифицированной модели

На рисунках 19–22 приведены примеры расчётных траекторий электронов в массивных образцах при точечном зонде (электроны пучка падают в одну точку на поверхности образца) с $E_0=20$ кэВ. Координаты траекторий стохастически рассчитаны с учётом условия (48) по формуле (49) с использованием калибровочных данных из таблицы 5. Стрелками обозначена точка с координатой ($y=0, z=0$), в которой начинается траектория движения каждого электрона в образце. Траектории обратно-рассеянных электронов (BSE) обрываются сразу после того, как они покидают образец (при $z<0$) и их дальнейшее движение на рисунках 19–22 не показано.

На рисунке 21в траектории в чистом мышьяке построены в соответствии с калибровкой p_0 по R -фактору для линии As $K\alpha$ и обрываются после того, как энергия электронов становятся ниже, чем E_q . Таким образом, граница облака траекторий электронов на рисунке 21в условно совпадает с границей области генерации рентгеновского излучения As K -серии в образце. Все остальные траектории на рисунках 19–22 построены с использованием калибровок параметра p_0 по коэффициентам обратного рассеяния η_T из таблицы 5 на всю длину пробега электронов от 0 до s_{\max} .

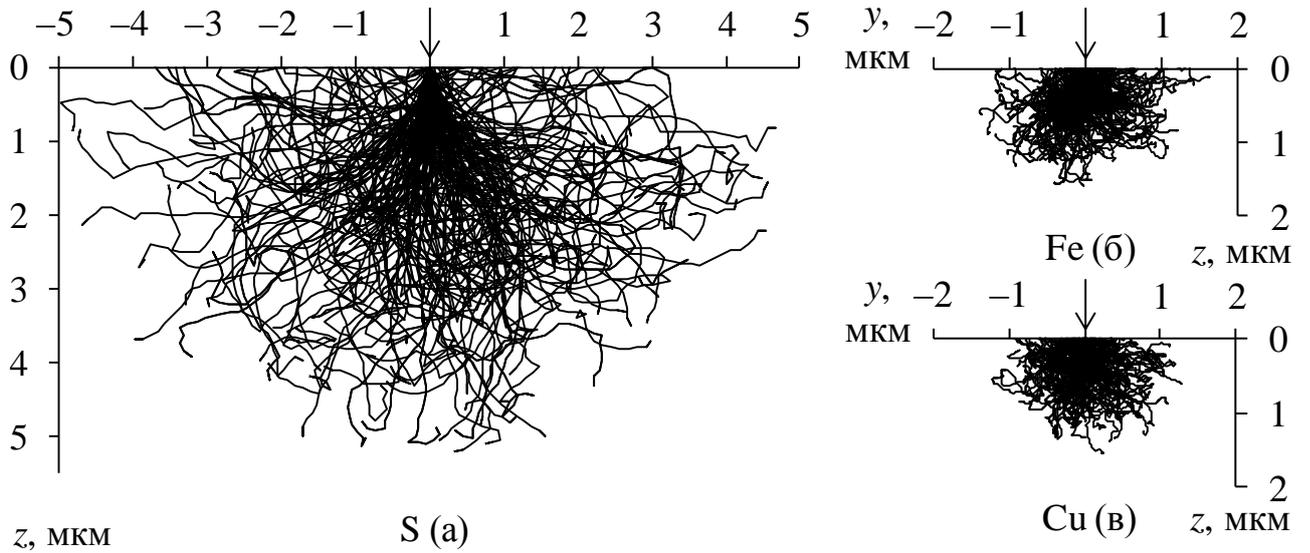


Рисунок 19. Траектории в чистых веществах основных матричных элементов

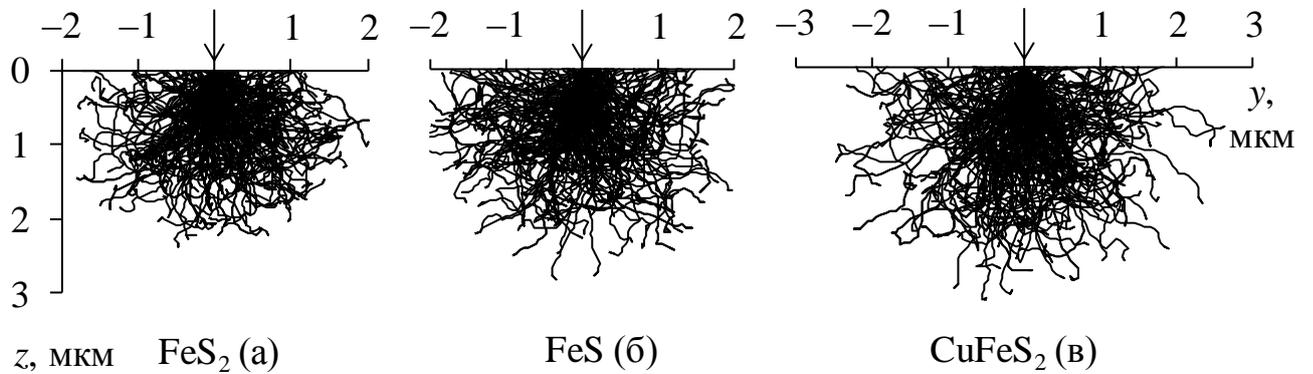


Рисунок 20. Траектории в пирите (а), пирротине (б) и халькопирите (в)

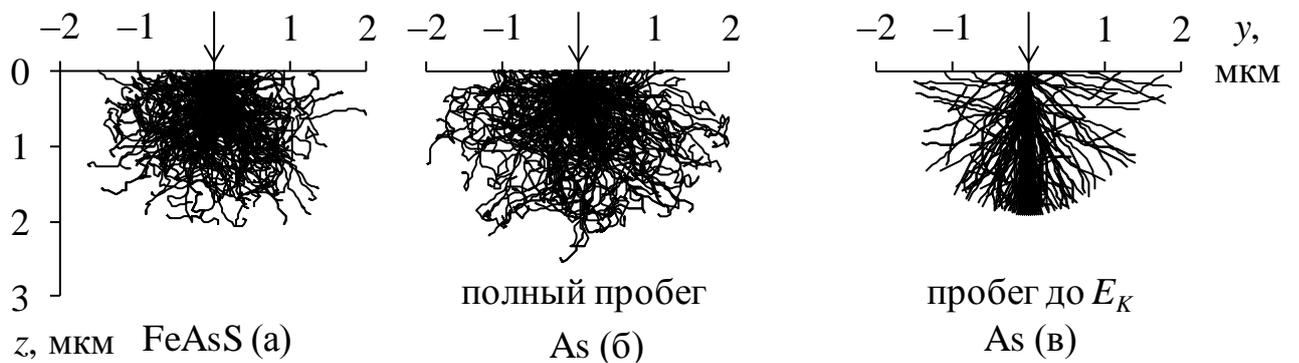


Рисунок 21. Траектории в арсенопирите (а) и мышьяке (б, в)

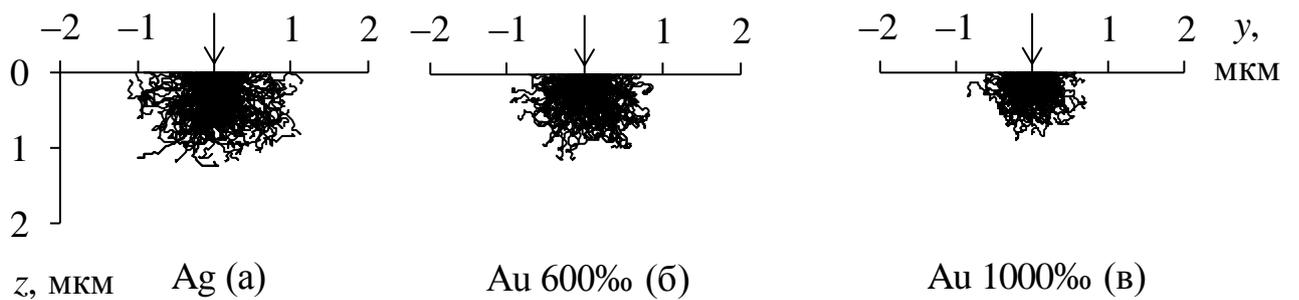


Рисунок 22. Траектории в серебре (а) и самородном золоте (б, в)

Как видно из рисунков 19–22, для основных компонентов включений самородного золота и серебра, имеющих достаточно высокую плотность вещества, размер облака траекторий электронов значительно меньше, чем для матриц сульфидных минералов и чистых матричных элементов (S, Fe, Cu и As), имеющих сравнительно меньшую плотность (значения ρ приведены в Приложении Б). Форма облака на рисунках 19в, 22а и 22в имеет схожую конфигурацию и размеры с соответствующими формами для Cu, Ag и Au при $E_0=20$ кэВ, представленными в книге Гоулдстейна с соавторами [32] и полученными по результатам моделирования в программе CASINO.

Из рисунков 21б и 21в видно, что при калибровке модели по R -фактору для As $K\alpha$ -линии форма траекторий электронов до E_q существенно отличается от формы траекторий, рассчитанных при калибровке по η для полного пробега до $E \sim 0$. Средняя глубина траекторий z для полного пробега на рисунке 21б больше, чем для пробега до E_q на рисунке 21в, что соответствует реальным условиям проведения РСМА. В случае высоких перенапряжений ($U \gtrsim 2.5$) при калибровке по R -фактору, рассчитанному по формуле Данкамба-Рида, может наблюдаться обратная картина, при которой траектории, ограниченные до E_q с калибровкой по R -фактору, будут иметь несколько большую или сопоставимую глубину z по сравнению с полными траекториями с калибровкой по η . Такое поведение объясняется особенностями аппроксимации Данкамба-Рида для соответствующей области энергий (см рисунок 12 в главе 1). При калибровке модели для золота по Au $L\alpha$ -линии и для матричных элементов в сульфидных минералах по соответствующей $K\alpha$ -линии не наблюдается существенного занижения глубины при калибровке по R -фактору по сравнению с глубиной при калибровке по η .

Поскольку экспериментальные измерения в рамках данной диссертационной работы в главах 3 и 4 проведены на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (Jeol, ltd.), в программном обеспечении которого используется аппроксимация Данкамба-Рида [29], в дальнейшем при проведении моделирования в главах 2 и 3 используются калибровки только по R -фактору в соответствии с формулой Данкамба-Рида (D&R) из программного обеспечения

микроанализатора [44] (приведена в Приложении А).

Оценка глубины проникновения электронов в образец может быть проведена с помощью формулы К. Канаи и С. Окаямы [47], которая учитывает упругие и неупругие взаимодействия и позволяет рассчитать радиус полусферы, содержащей не менее 95 % траекторий, с центром в точке первичного вхождения электронов в образец [32]:

$$\bar{z}_{\text{K\&O}} = 27.6 \cdot 10^{-4} [A / (Z^{8/9} \rho)] E_0^{5/3}; \text{ мкм}; \quad (57)$$

где ρ выражена в г/см³, A в г/моль, E_0 в кэВ.

В таблице 6 приведены результаты оценки глубины $\bar{z}_{\text{K\&O}}$ при $E_0=20$ кэВ, рассчитанные по формуле (57), а также абсолютные $(z_{\text{amax}})_{\text{МК}}$ и средние $(\bar{z}_{\text{max}})_{\text{МК}}$ значения максимальной глубины траекторий электронов, полученные методом Монте-Карло с использованием калибровок по η из таблицы 5 для 20 точечных зондов из 50 электронов. После знака « \pm » в таблице 6 приведён доверительный интервал. Усреднение проводилась по полным траекториям, аналогичным тем, что приведены на рисунках 19–22 для чистых веществ.

Таблица 6. Результаты расчёта глубины проникновения электронов ($E_0=20$ кэВ)

Элемент	ρ , г/см ³	$(z_{\text{amax}})_{\text{МК}}$, мкм	$(\bar{z}_{\text{max}})_{\text{МК}}$, мкм	$\bar{z}_{\text{K\&O}}$, мкм	$\Delta\bar{z}$, мкм
S	2.07	5.51	5.23 \pm 0.31	5.34	0.17
Fe	7.87	1.79	1.55 \pm 0.09	1.60	0.06
Cu	8.92	1.56	1.43 \pm 0.07	1.46	0.03
As	5.73	2.48	2.24 \pm 0.20	2.39	0.15
Ag	10.50	1.47	1.31 \pm 0.08	1.37	0.06
Au	19.32	1.01	0.82 \pm 0.08	0.86	0.04

Для веществ с низкой плотностью (S, As) по данным таблицы 6 наблюдается сравнительно более широкий разброс средних значений максимальной глубины траекторий электронов, однако все значения глубины проникновения Канаи-Окаямы $\bar{z}_{\text{K\&O}}$ входят в доверительный интервал средних максимумов по глубине $(\bar{z}_{\text{max}})_{\text{МК}}$, рассчитанных методом Монте-Карло.

На основе ранних экспериментальных данных по прохождению

налетающих электронов через тонкие плёнки установлено, что глубина проникновения электронов в образец ρz , определяемая как массовая поверхностная плотность вещества, проходя через которую пучок электронов замедляется и полностью теряет свою энергию, практически одинакова для всех элементов [181]. При построении полных траекторий электронов, приведённых на рисунках 19–22, в координатах поверхностной плотности форма облаков траекторий незначительно отличается для лёгких и тяжёлых элементов. Траектории электронов в координатах ρz удобно использовать для наглядного графического представления процессов обратного рассеяния. На рисунке 23 приведены примеры расчётных траекторий электронов по длине пробега в единицах поверхностной плотности вещества при $E_0=20$ кэВ для массивных образцов сульфидных минералов и самородного золота, рассчитанные с использованием калибровок по R -фактору по данным из таблицы 5. Красным цветом на рисунке 23 обозначены траектории электронов, которые покинули образец (обратно рассеянные электроны, BSE), среднее количество которых было подобрано таким образом, чтобы обеспечить минимальное отклонение R -фактора, рассчитанного по выражению (55), от значения, полученного по формуле Данкамба-Рида. Траектории на рисунке 23 обрываются, как только энергия электронов достигает E_q .

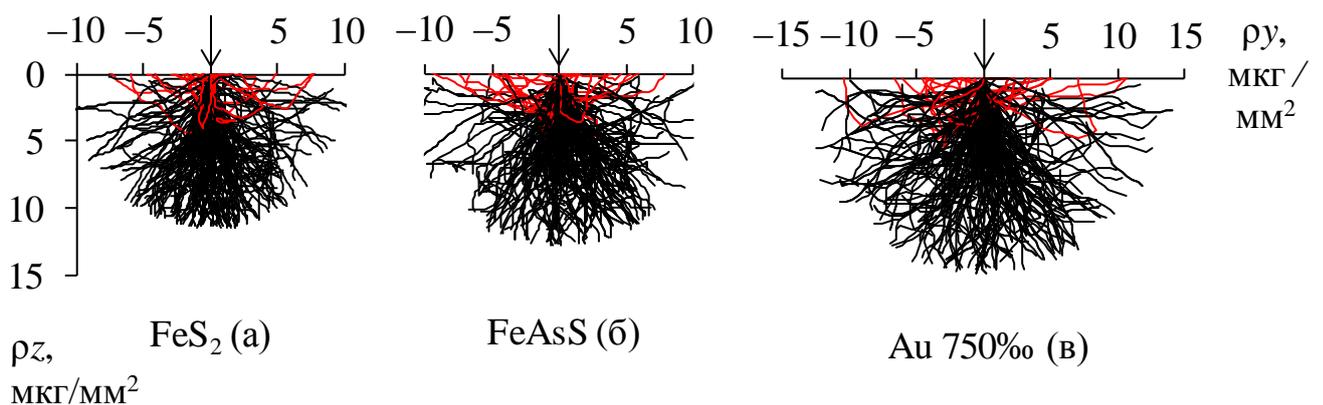


Рисунок 23. Траектории электронов в минералах по длине пробега в единицах поверхностной плотности при калибровке Монте-Карло модели по R -фактору при $E_0=20$ кэВ: в пирите при $R_{D\&R}=0.910$ (а); в арсенопирите при $R_{D\&R}=0.975$ (б); в самородном золоте 750 ‰ при $R_{D\&R}=0.802$ (в); красным цветом выделены BSE-траектории

Как видно из рисунка 23, глубина BSE-траекторий не превышает 5 мкг/мм², а форма облаков всех траекторий в образце имеет закруглённые границы, поскольку в рамках предложенной модификации модели траектории прерываются сразу после того, как энергия электронов становится меньше, чем E_q : на рисунке 23 для Fe $K\alpha$ - (а, б) и Au $L\alpha$ -линий (в). Различия в плотности обратно-рассеянных электронов на рисунке 23 не сильно заметны, так как R -фактор для выбранных минералов отличается менее, чем на 20 %.

С использованием описанного подхода были получены данные обо всех траекториях при моделировании процессов взаимодействия электронов с веществом, на основе которого проведены расчёты интенсивности аналитического сигнала, использованные в разделе 2.4 настоящей главы для расчёта пространственного разрешения РСМА и в главе 3 для построения зависимостей между содержаниями элементов включения и элементов матрицы.

2.1.3. Разработка программного обеспечения

Для моделирования процессов возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда были созданы инструменты анализа случайных процессов рассеяния. Алгоритм вычислений, описанный в разделе 2.1 настоящей главы, был реализован на языке C# в авторской Программе для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом «Герон» для операционной системы Windows (скан-копия свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ приведена в Приложении В). Программный продукт предполагает использование операторов вращения для ортов координат друг относительно друга последовательно без преобразования основного базиса. Данный принцип позволяет упростить расчёт траекторий электронов в образце и является аналогом последовательных расчётов рассеяния и азимутального вращения вектора перемещения электрона в рамках модели Монте-Карло.

Схемы работы созданного пакета прикладных программ и краткое описание особенностей их функционирования приведены в Приложении Г. С использованием пакета программ было проведено 2D- и 3D-моделирование, в том числе построены функции распределения рентгеновского излучения по глубине

образца $\varphi(\rho z)$, функции латерального и радиального распределения рентгеновского излучения в образце, а также зависимости интенсивности аналитического сигнала элементов микровключений от интенсивности аналитического сигнала элементов матрицы, использованные для обработки результатов РСМА при изучении специально подготовленного образца известного состава и природных сульфидных минералов с тонкодисперсными включениями золота.

С целью упрощения расчётов и оптимизации времени их проведения программное обеспечение разделено на три специальных приложения с отдельными файлами решений (.sln). Задание начальных условий и запуск скомпилированных приложений проводится в свободной среде SharpDevelop. Приведём краткое описание приложений.

1) Калибровка модели Монте-Карло: поиск оптимального значения максимального прицельного параметра p_0 . Рассчитанное значение p_0 (Å) задаётся в начальных условиях во всех остальных приложениях пакета. Точность калибровки δ_R по R -фактору D&R в рамках проведённого моделирования задавалась в диапазоне от 0.01 до 0.001. По результатам расчётов методом Монте-Карло выводятся значения следующих величин: $R_{\text{МК}}$, $f(\chi)_{\text{МК}}$, p_0 , s_{max} ; а также величин сравнения: $R_{\text{D\&R}}$, ΔR , $f(\chi)_{\text{Phil}}$, $\Delta f(\chi)$.

2) Построение функции распределения рентгеновского излучения по глубине образца $\varphi(\rho z)$. Толщина тонкого слоя z_0 задавалась от 4 до 100 нм. Приложение выводит массив значений числа ионизаций q -уровня элемента в каждом j -м слое $(\Delta N)_j$ на соответствующей глубине образца вплоть до достижения электронами энергии ионизации E_q или предельного количества слоёв (задавалось равным 200). Массив выводится в текстовый файл, данные которого могут быть использованы для построения графика функции распределения рентгеновского излучения по глубине образца $\varphi(\rho z)$ в MS Excel.

3) Построение латерального (2D) или радиального (3D) распределения рентгеновского излучения в образце. Приложение выводит массив значений

относительной интенсивности рентгеновского излучения $(I_{\text{rel}})_j$ на соответствующем расстоянии x_j от центра падающего пучка электронов по оси x вплоть до $I_{\text{rel}} \rightarrow 0$ или до достижения максимально заданного значения x . Массив значений также выводится в текстовый файл, значения которого могут быть использованы для построения графиков $I_{\text{rel}}(x)$ в MS Excel.

Точность решения уравнения торможения Бете и поиска p_0 задавалась равной 0.001, что обеспечило погрешность счёта для оценки R -фактора на уровне 0.03 % и менее. Диаметр пучка электронов для точечного зонда $d \rightarrow 0$, а для зонда в форме пятна d задавался в диапазоне от 0.2. до 1.5. мкм. Траектории электронов при моделировании были поделены на $N_s=200$ интервалов, моделирование проводилось по 5 тыс. траекторий. Указанные значения параметров для проведения расчётов позволяют получать кривые $\phi(\rho z)$ и $I_{\text{rel}}(x)$, не имеющих значительных артефактов численного счёта. Поскольку параметр p_0 отличается для 2D- и 3D-случая, все описанные приложения реализованы в отдельных пакетах для 2D- и 3D-моделирования.

2.2. Сопоставление 2D- и 3D-моделей возбуждения рентгеновского излучения в образце

Геометрия возбуждения рентгеновского излучения при РСМА и РЭМ имеет аксиальную (цилиндрическую) симметрию (см. рисунок 13). С этой точки зрения достаточно двух координат для описания картины взаимодействия электронов с веществом: радиальной координаты y (т.е. расстояния от центра падающего пучка) и координаты глубины в образце z . Было проведено сопоставление двумерной и трёхмерной модели на примере описания распределения рентгеновского излучения в образце с начальной энергией электронов 20 кэВ при определении Au, Ag, Cu и некоторых других элементов, энергии излучения которых лежат в области более 3 кэВ [188]. Эти элементы представляют интерес при исследовании включений в сульфидных минералах золоторудных месторождений [144].

Были построены функции распределения рентгеновского излучения по глубине образца $\varphi(\rho z)$ с помощью 2D- и 3D-моделей [188]. Функция $\varphi(\rho z)$ представляет собой зависимость числа ионизаций q -уровня элемента от глубины в образце. В выбранном j -м слое Δz_j число ионизаций $(\Delta N)_j$ будет равно:

$$(\Delta N)_j = n_j \cdot Q(U_j) \cdot \Delta s; \quad (58)$$

где $n_j = \rho \cdot N_A / A$ – число атомов в единице объёма вещества; N_A – число Авогадро; A – атомная масса; Δs – пробег электрона в слое толщиной Δz .

В каждом интервале по глубине в образце рассчитывали поглощение рентгеновского излучения: $\exp(-\chi \rho z)$; где z – глубина. Фактор поглощения $f(\chi)$ может быть выражен через функцию $\varphi(\rho z)$ в соответствии с выражением (27). Фактор $f(\chi)$, рассчитанный методом Монте-Карло, сравнивали со значением, полученным по формуле Филибера (38) с параметрами Хайнриха (39).

На рисунке 24 приведены функции $\varphi(\rho z)$, построенные по 2D- и 3D-моделям для Cu, Ag и Au при $E_0 = 20$ кэВ, а в таблице 7 соответствующие им поправки на поглощение.

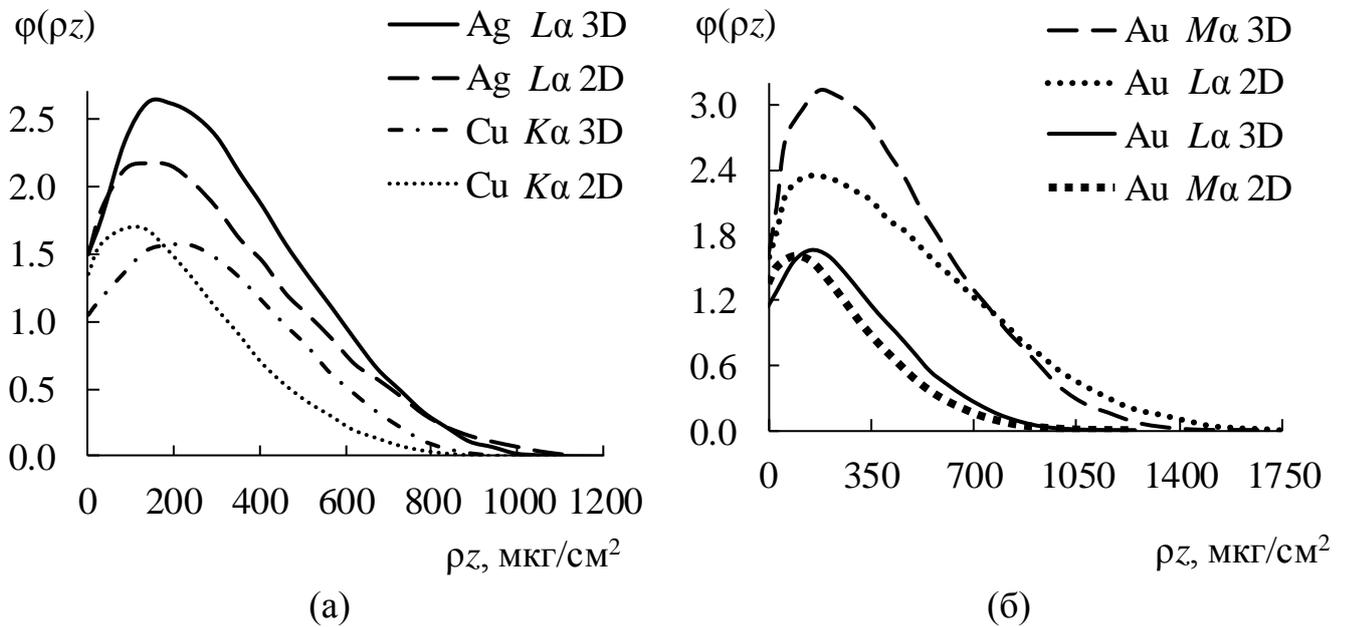


Рисунок 24. Сопоставление функций $\varphi(\rho z)$, построенных с помощью 3D- и 2D-моделей Монте-Карло: (а) для Cu $K\alpha$, Ag $L\alpha$ и (б) Au $L\alpha$, Au $M\alpha$

Таблица 7. Сопоставление поправок на поглощение для 2D- и 3D-моделей

Линия	Энергия, кэВ	$f(\chi)_{\text{Phil}}$	Расчёт $f(\chi)$ методом Монте-Карло		$\Delta f(\chi)$ 2D-3D
			2D	3D	
Cu $K\alpha$	8.048	0.987	0.987	0.985	0.002
Ag $L\alpha$	2.984	0.859	0.823	0.845	0.022
Au $L\alpha$	9.713	0.977	0.963	0.966	0.003
Au $M\alpha$	2.125	0.758	0.627	0.731	0.104

Из таблицы 7 и рисунка 24 видно, что для относительно низкой энергии Au $M\alpha$ -линии расчёты по 2D-модели приводят к существенному занижению фактора поглощения. Это связано с тем, что в длинноволновой области излучения коэффициенты поглощения, как правило, больше 1000 и их неопределённость составляет 5–10 %. Несмотря на то, что на рисунке 24 кривые $\phi(\rho z)$ для 2D-модели систематически занижены и имеют смещение пиков по сравнению с кривыми для 3D-модели, интегрирование функций $\phi(\rho z)$ для 2D- и 3D-моделей согласно данным в таблице 7 приводит к близким значениям $f(\chi)$. Таким образом, для энергий около 3 кэВ и более не наблюдается существенного отличия при моделировании распределения рентгеновского излучения по глубине образца в 2D и в 3D.

Расчёты $f(\chi)$, проведённые с помощью описанной 3D-модели, были сопоставлены с литературными данными В. Вернера [99] в приближении непрерывного замедления (CSDA – continuous slowing down approximation) и гауссианом Р. Паквуда и Дж. Брауна [17, 71]:

$$\phi(\rho z) = \gamma_0 \exp[-\alpha^2(\rho z)^2] (1 - q \exp[-\beta \rho z]); \quad (59)$$

$$\text{где } \alpha = 2.14 \times 10^5 \frac{Z^{1.16}}{A E_0^{1.25}} \sqrt{\frac{\ln(1.166 E_0/J)}{E_0 - E_q}}; \quad \beta = 8.5 \times 10^5 Z^2 / [A E_0^2 (\gamma_0 - 1)];$$

$$\gamma_0 = 5\pi U_0 (\ln U_0 - 5 + 5U_0^{-0.2}) / \ln U_0 (U_0 - 1); \quad q = [\gamma_0 - \phi(0)] / \phi(0);$$

$\phi(0) = 1 + 2.8\eta(1 - 0.9/U_0)$ – функция поверхностной ионизации (эмпирическое выражение Ройтера); η – коэффициент обратного рассеяния электронов (из базы

данных Д. Джоя [45]); $U_0 = E_0/E_q$.

На рисунке 25 представлены кривые $\varphi(\rho z)$, рассчитанные методом Монте-Карло с помощью описанной модификации модели, в сравнении с кривыми $\varphi(\rho z)$, построенными по литературным данным. Сплошными линиями обозначены кривые, полученные с помощью авторской программы, а прерывистыми линиями обозначены данные CSDA из статьи [99] (рисунок 25а) и гауссиан, рассчитанный по формуле (59) (рисунок 25б).

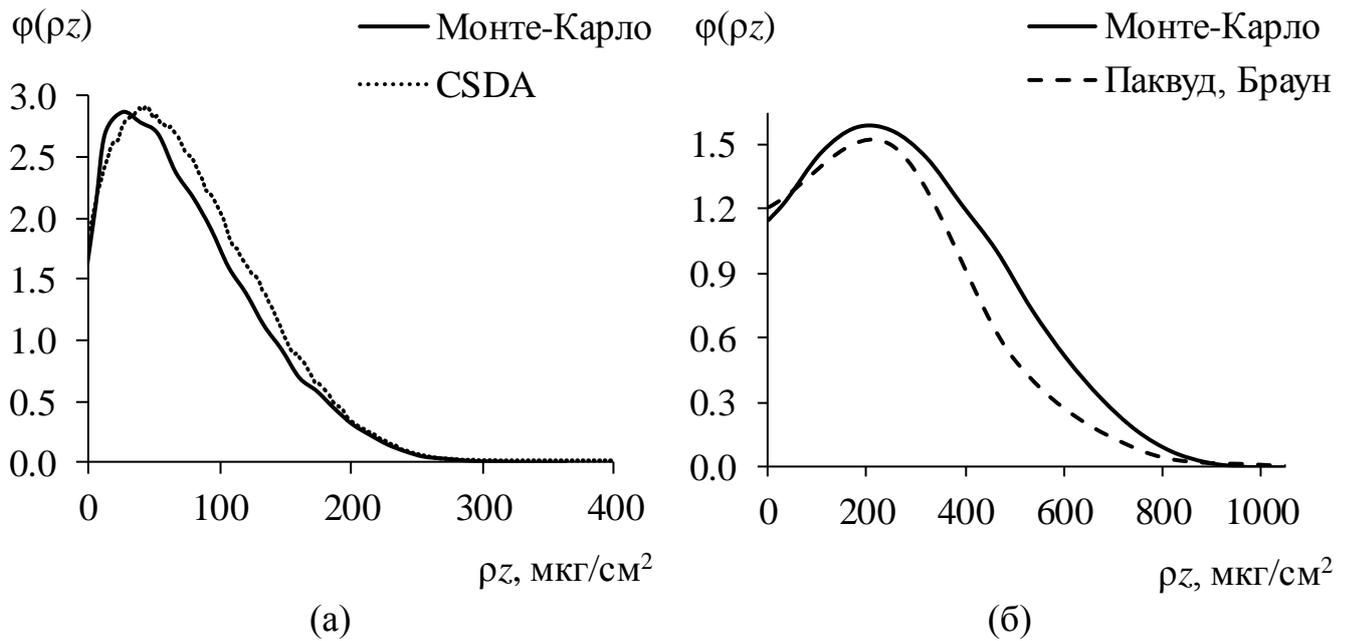


Рисунок 25. Сопоставление функций $\varphi(\rho z)$, построенных методом Монте-Карло, с литературными данными: (а) в приближении непрерывного замедления (CSDA) для Si $K\alpha$ при $E_0 = 10$ кэВ [99]; (б) для Cu $K\alpha$ при $E_0 = 20$ кэВ [17, 71]

Из рисунка 25 видно, что по сравнению с литературными данными кривые $\varphi(\rho z)$, построенные методом Монте-Карло, имеют незначительное смещение и характер поведения функций $\varphi(\rho z)$ сопоставим с ранее опубликованными работами. Сходство графических зависимостей $\varphi(\rho z)$ на рисунке 25 позволяет утверждать о том, что предложенный в разделе 2.1. алгоритм расчётов и разработанное на его основе программное обеспечение могут быть использованы для выполнения моделирования и дают возможность получать адекватные результаты расчётов с целью проведения оценки характеристик возбуждения рентгеновского излучения при РСМА. Однако, для аналитических линий с

энергиями менее 3 кэВ предпочтительно использовать 3D-модель, поскольку 2D-модель в этом случае приводит к занижению кривых $\varphi(\rho z)$.

2.3. Оценка пространственного разрешения (локальности) РСМА

При проведении анализа тонкодисперсных включений микронных и субмикронных размеров часть электронов зонда может попадать не только на анализируемую частицу, но и на окружающую её матрицу, что существенно искажает результаты определения состава включений. В этом случае для описания картины распределения рентгеновского излучения в мишени необходимо учитывать распределение рентгеновского излучения не только по глубине образца, но и по горизонтальной площади анализируемого объекта.

Применительно к растровым изображениям пространственное разрешение может быть определено как минимальное расстояние, при котором два объекта можно различить друг от друга. В микроанализе пространственное разрешение связано с поперечным распределением рентгеновского излучения в образце и может быть описано с помощью функции $\psi(\rho x)$, подобной функции распределения эмиссии по глубине образца $\varphi(\rho z)$. Таким образом при проведении количественного анализа пространственное разрешение РСМА может быть определено как минимальный размер частицы или включения, при котором может быть установлена заданная аналитическая точность. При качественном анализе пространственное разрешение определяется преимущественно диаметром электронного зонда, влияющим на рассеяние электронов в мишени [181].

В работах [181–182] приведена номограмма С. Рида для оценки пространственного разрешения d_x электронного зонда, однако в ней не предусмотрена возможность вычисления d_x для веществ с $\rho > 10$ г/см³ (плотность самородного золота в 1.5–2 раза выше этого значения). Номограмма опирается на выражение:

$$d_x = \text{const} \cdot (E_0^{1.5} - E_q^{1.5}) / \rho; \quad (60)$$

где d_x выражен в мкм, E_0 и E_q в кэВ, а константа $\text{const} = 0.077$ была определена с использованием данных Бишопа для меди [10].

Пространственное разрешение зависит преимущественно от вида и протяжённости «хвостов» функции $\psi(\rho x)$, причём для них может быть неприменима простая гауссова форма кривых [181]. Поскольку общая точность анализа составляет примерно 1 %, пространственное разрешение может быть определено путём оценки размера области, содержащей 99 % генерируемого излучения. Если предположить, что вдали от максимума функция $\psi(\rho x)$ имеет экспоненциальный вид, то область, содержащая 99 % генерируемого излучения, должна быть примерно в 3 раза больше, чем оценка по выражению (60).

Для оценки локальности анализа методом Монте-Карло были построены кривые латерального и радиального распределения рентгеновского излучения в образце [188]. Латеральное распределение по оси x в двумерном случае должно отличаться от радиального распределения в трёхмерном случае, поскольку для трёхмерного случая распределение на плоскости x - z является лишь проекцией радиального распределения на эту плоскость.

На рисунке 26 приведены зависимости относительной интенсивности рентгеновского излучения I_{rel} от расстояния x до точки эмиссии относительно центра падающего пучка электронного зонда для Au $L\alpha$ -линии, полученные при моделировании методом Монте-Карло.

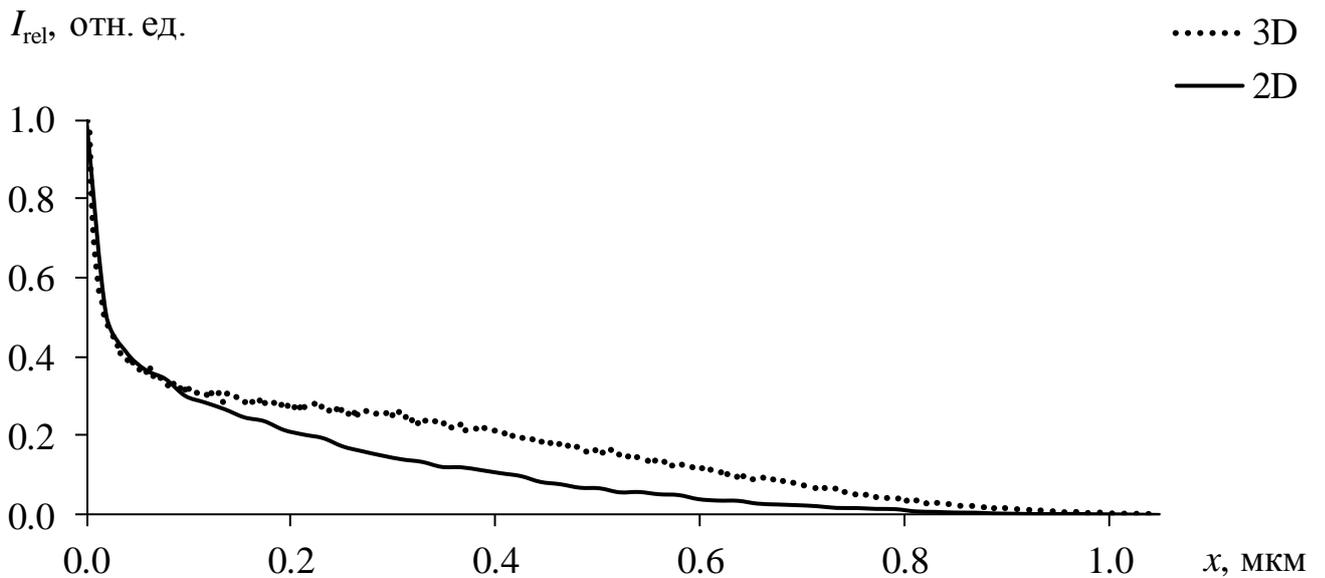


Рисунок 26. Сопоставление латерального распределения в 2D и радиального распределения в 3D для Au $L\alpha$ при $E_0=20$ кэВ для точечного зонда

Из рисунка 26 видно, что латеральное (2D) и радиальное (3D) распределение сходятся к нулевому значению интенсивности при близких значениях x , следовательно, оба распределения должны приводить к сопоставимым оценкам пространственного разрешения электронного зонда.

На рисунке 27 приведены латеральные распределения для Au $L\alpha$ -, Ag $L\alpha$ -, и Cu $K\alpha$ -линий. Выделенные точки на графиках соответствуют границе области латерального распределения x_{99} , на которую приходится 99 % интенсивности рентгеновского излучения.

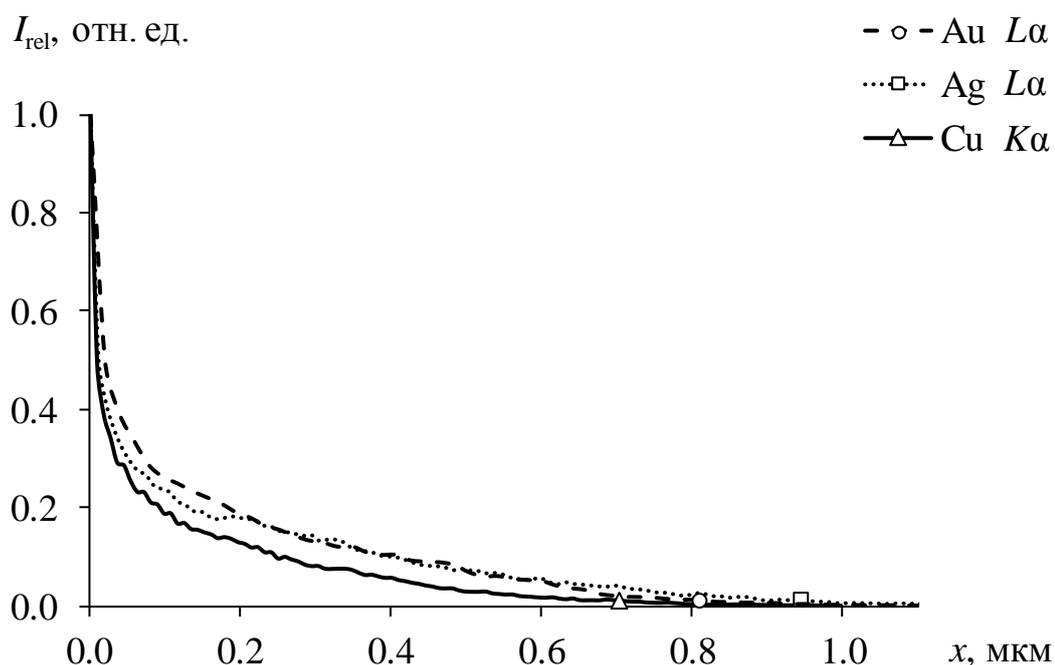


Рисунок 27. Сопоставление латеральных распределений для Au $L\alpha$, Ag $L\alpha$, и Cu $K\alpha$ при $E_0=20$ кэВ для точечного зонда

Поскольку латеральные распределения на рисунке 27 были построены от центра падающего пучка электронов, а в отрицательной области значений x график имеет симметричный вид, разрешение количественного анализа d_x может быть определено как удвоенное расстояние x_{99} . Используя данные латеральных распределений для элементов с Z от 11 до 34, полученных при моделировании методом Монте-Карло при $E_0=20$ кэВ для точечного зонда, и принимая во внимание выражение (60), в рамках данной работы была получена аппроксимация, позволяющая оценить разрешение количественного РСМА в

зависимости от атомного номера Z для элементов, которые, как правило, определяются при проведении РСМА по аналитическим линиям K -серии:

$$(d_x)_K = 0.0394 \cdot Z^{0.5} (E_0^{1.5} - E_q^{1.5}). \quad (61)$$

На рисунке 28 приведён график зависимости d_x от Z для элементов, которые определяются по линиям K -серии при $E_0=20$ кэВ. Кривая соответствует аппроксимации по формуле (61) с коэффициентом детерминации 0.998, а точки на графике соответствуют результатам расчётов методом Монте-Карло.

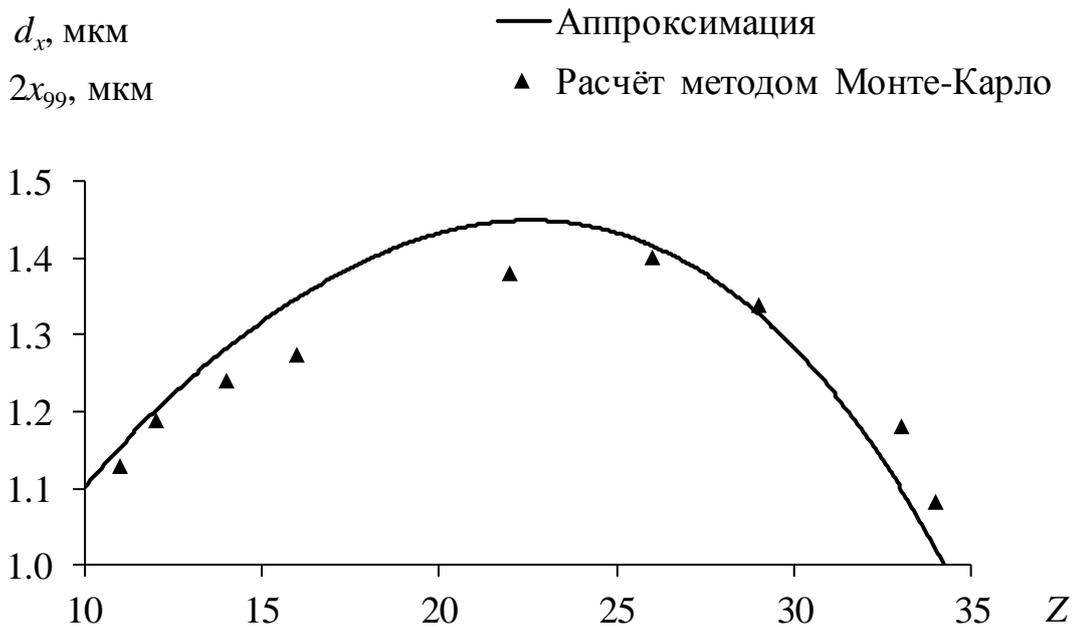


Рисунок 28. Зависимость пространственного разрешения РСМА от атомного номера элемента для аналитических линий K -серии

Для аналитических линий L -серии расчёты латеральных распределений методом Монте-Карло проводили в диапазонах Z от 44 до 50 и от 74 до 82, в которых расположены элементы, представляющие интерес при исследовании минералов золоторудных месторождений. Получена аппроксимация с коэффициентом детерминации 0.998, которая позволяет определить пространственное разрешение РСМА для данных элементов:

$$(d_x)_L = 0.00159 \cdot Z^{0.7} (E_0^{1.5} - E_q^{1.5}). \quad (62)$$

В таблице 8 приведены значения пространственного разрешения, рассчитанные методом Монте-Карло по границе x_{99} , и значения $(d_x)_{K,L}$,

рассчитанные по формулам (61) и (62), для некоторых элементов, представляющих интерес при исследовании тонкодисперсных включений самородного золота, серебра и элементов платиновой группы в минералах золоторудных месторождений. В таблице приведены также отклонения Δd_x расчётов Монте-Карло от аппроксимаций (61) и (62).

На рисунке 29 приведены латеральные распределения, полученные при $E_0=20$ кэВ для Au $L\alpha$ -линии при различных диаметрах электронного зонда, сфокусированного на поверхности образца в форме пятна размером от 0.2 до 1.5 мкм. Заданное количество электронов было равномерно распределено по квадратной сетке, границы которой ограничивались диаметром зонда.

I_{rel} , отн. ед.

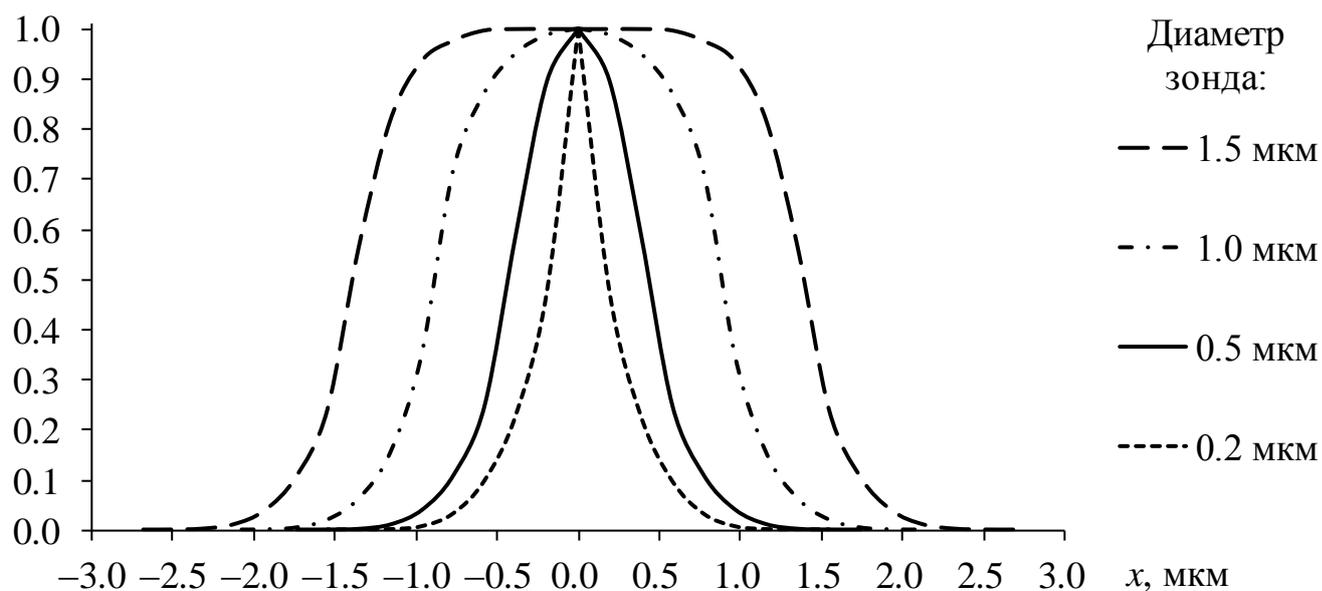


Рисунок 29. Латеральные распределения для электронного зонда в форме пятна

Из рисунка 29 видно, что пространственное разрешение для зонда в форме пятна по сравнению с точечным зондом увеличивается на величину диаметра зонда. Таким образом, для оценки локальности количественного РСМА к величине d_x необходимо прибавить диаметр зонда. Полученное значение позволит оценить минимальный размер тонкодисперсных включений, при котором они могут быть проанализированы без «захвата» элементов матрицы.

Таблица 8. Оценки пространственного разрешения РСМА при $E_0=20$ кэВ для точечного зонда

Z	ρ , г/см ³	Линия	E_q , кэВ	s_{\max} , мкм	x_{99} , мкм	$(d_x)_{K,L}$, мкм	Δd_x , мкм
29	8.92	Cu $K\alpha$	8.979	1.76	1.34	1.33	0.01
34	4.79	Se $K\alpha$	12.658	3.64	1.08	1.02	0.06
44	12.41	Ru $L\alpha$	2.838	1.50	1.96	1.91	0.05
45	12.41	Rh $L\alpha$	3.004	1.51	1.94	1.93	0.01
46	12.02	Pd $L\alpha$	3.173	1.58	1.92	1.95	0.03
47	10.50	Ag $L\alpha$	3.351	1.81	1.89	1.95	0.06
76	22.59	Os $L\alpha$	10.871	1.09	1.81	1.77	0.04
77	22.65	Ir $L\alpha$	11.215	1.09	1.72	1.73	0.01
78	21.45	Pt $L\alpha$	11.564	1.16	1.80	1.69	0.11
79	19.32	Au $L\alpha$	11.919	1.29	1.74	1.64	0.10
80	13.55	Hg $L\alpha$	12.284	1.86	1.41	1.55	0.14
82	11.34	Pb $L\alpha$	13.035	2.26	1.52	1.48	0.04

Из таблицы 8 видно, что отклонение Δd_x расчётов пространственного разрешения d_x , выполненных с помощью аппроксимаций (61) и (62), от соответствующих расчётов границы x_{99} методом Монте-Карло, не превышает 0.2 мкм.

Выводы к главе 2

Описаны инструменты для проведения моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом при РСМА и предложены модификации квазиодномерной Монте-Карло модели Лава, Кокса и Скотта для двумерного и трёхмерного случая. На их основе разработано специализированное программное обеспечение, позволяющее выполнять оценку характеристик возбуждения рентгеновского излучения для случая включений в гомогенной матрице. Проведена калибровка и тест моделей: прицельный параметр для расчёта

траекторий электронов был подобран таким образом, чтобы обеспечить минимальное отклонение расчётного фактора обратного рассеяния от аппроксимации Данкамба-Рида. Сведения о глубине проникновения электронов и форме их облаков, полученные по результатам моделирования, удовлетворительно согласуются с данными в ранее опубликованных работах.

Приведены результаты моделирования для компонентов, представляющих интерес при изучении сульфидных минералов золоторудных месторождений. Установлено, что для элементов, которые определяются по аналитическим линиям с энергией более 3 кэВ, расчёты методом Монте-Карло могут быть выполнены с помощью 2D-модели без использования специализированного программного обеспечения в широко доступном программном решении MS Excel в формате электронных таблиц с макросами. Упрощение процедуры моделирования позволяет оперативно получать надёжные результаты, так как для построения траекторий электронов в этом случае не требуется проводить вычисление матрицы поворота.

Установлено, что оценка пространственного разрешения (локальности) РСМА может быть проведена как при 2D-, так и при 3D-моделировании. Получены аппроксимации, позволяющие оценить пространственное разрешение в зависимости от атомного номера для элементов, определяемых по аналитическим линиями *K*-серии, и некоторых элементов, определяемых по линиям *L*-серии. С использованием предложенных выражений может быть дана оценка минимального размера включений, при котором они могут быть проанализированы без возбуждения элементов окружающей матрицы. Это важно в практическом отношении, поскольку сопоставление локальности и размера включений позволяет судить о возможном наличии или об отсутствии в составе включений примесных элементов, которые являются также составляющими элементами матрицы.

Предложенный подход для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом позволяет получать результаты, которые могут быть использованы для обоснования зависимости интенсивности аналитического

сигнала от размера включений в гомогенной матрице. Описанные инструменты для моделирования и практические аспекты их использования будут применены в главе 3 при разработке способа оценки содержаний основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсных включений самородного золота в гомогенной матрице сульфидных минералов.

ГЛАВА 3. СПОСОБ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЙ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА МИКРОННЫХ И СУБМИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ В СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ

Методы матричной коррекции при РСМА, обзор которых приведён, например, в работе [146], позволяют уверенно определять содержания Au, Ag и других сопутствующих элементов в частицах размером больше, чем размер области генерации рентгеновского излучения, как правило, более 3–5 мкм. На многих золоторудных месторождениях часть самородного золота находится в виде тонкодисперсных включений микронных и субмикронных размеров. При анализе таких включений часть электронов зонда возбуждает элементы окружающей матрицы минерала и это обстоятельство существенно ограничивает достоверное количественное определение состава включений. Поскольку состав матрицы сульфидного минерала, как правило, хорошо определён, на практике используют процедуру исключения элементов матрицы с последующим нормированием содержаний элементов включения и приведением их суммы к 100 %. Однако неопределённость результата определения содержаний в этом случае неизвестна. Поэтому в рамках диссертационной работы был предложен способ определения содержаний элементов во включениях микронных и субмикронных размеров, основанный на экстраполяции трендов содержаний, построенных при проведении измерений в выборке точек включения и матрицы. Предлагаемый подход позволяет определить содержание основных компонентов (Au, Ag) в тонкодисперсных включениях, находящихся в однородных матрицах, и оценить погрешность такого определения.

3.1. Оценка влияния размера микровключений и диаметра зонда на интенсивность аналитического сигнала

Оценка влияния размера включений. На рисунке 30 приведены рассчитанные методом Монте-Карло зависимости относительной интенсивности рентгеновского излучения Au $L\alpha$ - и Fe $K\alpha$ -линии от размера включения золота в матрице минерала пирита при диаметре зонда 0.5 мкм для модели кубической частицы и длинного тонкого слоя золота (пластинки в трещине или каверне),

вкрапленного перпендикулярно плоской поверхности образца.

Для интегрирования по площади пятна зонда на поверхности образца была задана сетка, содержащая 100 (10×10) точек. В каждой точке рассчитывали 200 траекторий и, таким образом, общее число траекторий было 20 000. Интенсивности на рисунке 30 нормированы на интенсивность массивного образца золота для Au $L\alpha$ -линии и массивного образца пирита для Fe $K\alpha$ -линии. Точки на рисунке 30 соответствуют результатам расчётов, линии – аппроксимации гладкой кривой функции гиперболического тангенса. Из рисунка 30 видно, что характер зависимости относительной интенсивности I_{rel} от размера включения r кубической частицы и слоя существенно отличается.

I_{rel} , отн. ед.

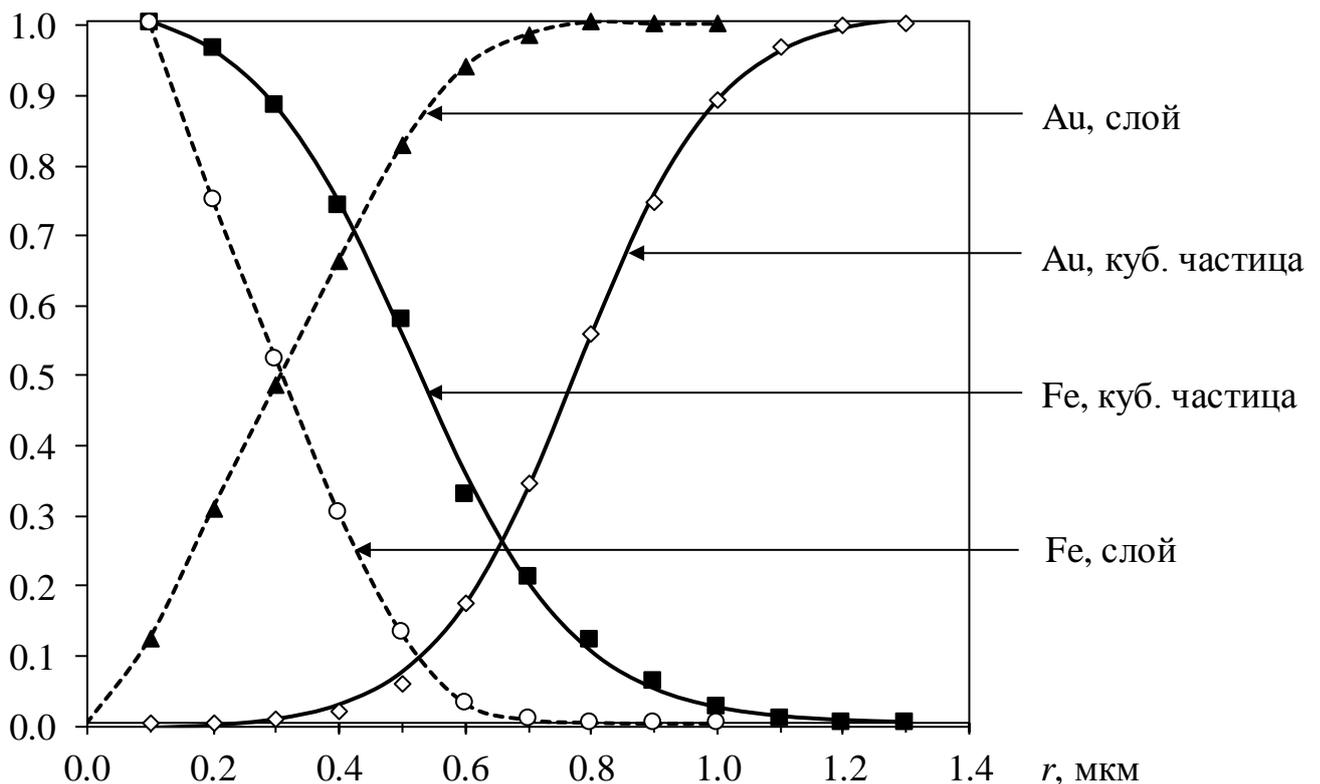


Рисунок 30. Расчётные зависимости интенсивности рентгеновского излучения Au $L\alpha$ - и Fe $K\alpha$ -линий от размера включения самородного золота в пирите для зонда диаметром 0.5 мкм

С увеличением размера включения интенсивность аналитического сигнала золота растёт быстрее для длинного тонкого слоя, чем для единичного включения

в матрице. Из рисунка 30 видно, что в момент начала интенсивного роста сигнала для единичного включения интенсивность для длинного тонкого слоя уже набирает почти половину от своего максимального значения. Таким образом, пространственная конфигурация включения (особенно субмикронных размеров) в матрице может существенно влиять на результаты РСМА.

Влияние диаметра зонда на интенсивность аналитического сигнала.

Для оценки диаметра электронного зонда на поверхности образца сравнивали изображения включения частицы золота в арсенопирите, полученные в обратно рассеянных электронах и рентгеновских лучах Au $L\alpha$ -линии (рисунок 31). Разница в ширине контуров микровключения золота на этих изображениях позволяет эмпирически определить размер области генерации рентгеновского излучения золота в данной матрице.

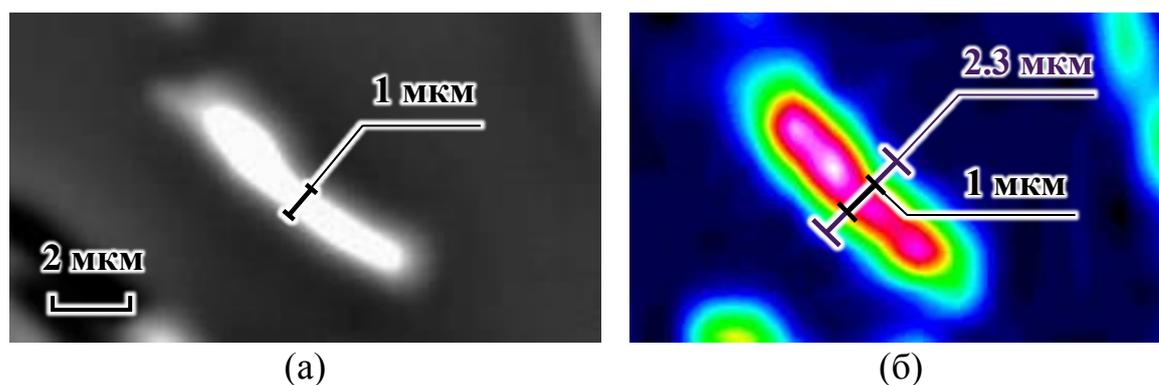


Рисунок 31. Включения золота в арсенопирите: (а) изображение в режиме BSE; (б) карта в рентгеновских лучах Au $L\alpha$ -линии (градации цвета от белого до голубого соответствуют интенсивности от максимальной до минимальной)

Разница между эмпирически определённым размером области генерации рентгеновского излучения и размером области генерации для точечного зонда, рассчитанным с помощью модели Монте-Карло (рисунок 19), позволяет судить о диаметре электронного зонда. Определённый таким путём диаметр зонда для интервалов, помеченных на рисунке 31, приблизительно равен 0.7 мкм. Однако область неопределённости диаметра зонда, найденная таким образом для различных участков микровключения, составляет 0.7–1.5 мкм. Полученное значение несколько больше предельного диаметра зонда, равного приблизительно 0.5 мкм, по оценке работы [181] для вольфрамового катода при ускоряющем

напряжении 20 кВ.

На рисунке 32 приведены рассчитанные методом Монте-Карло зависимости относительной интенсивности рентгеновского излучения Au $L\alpha$ - и Fe $K\alpha$ -линии от размера включения золота в матрице минерала арсенопирита при двух значениях диаметра зонда 1 мкм и 1.5 мкм. Интенсивности на рисунке нормированы на интенсивность массивного образца золота размером более 2 мкм для Au $L\alpha$ -линии и массивного образца пирита для Fe $K\alpha$ -линии. Точки на рисунке соответствуют результатам расчётов, а линии – аппроксимации гладкой кривой функции гиперболического тангенса.

I_{rel} , отн. ед.

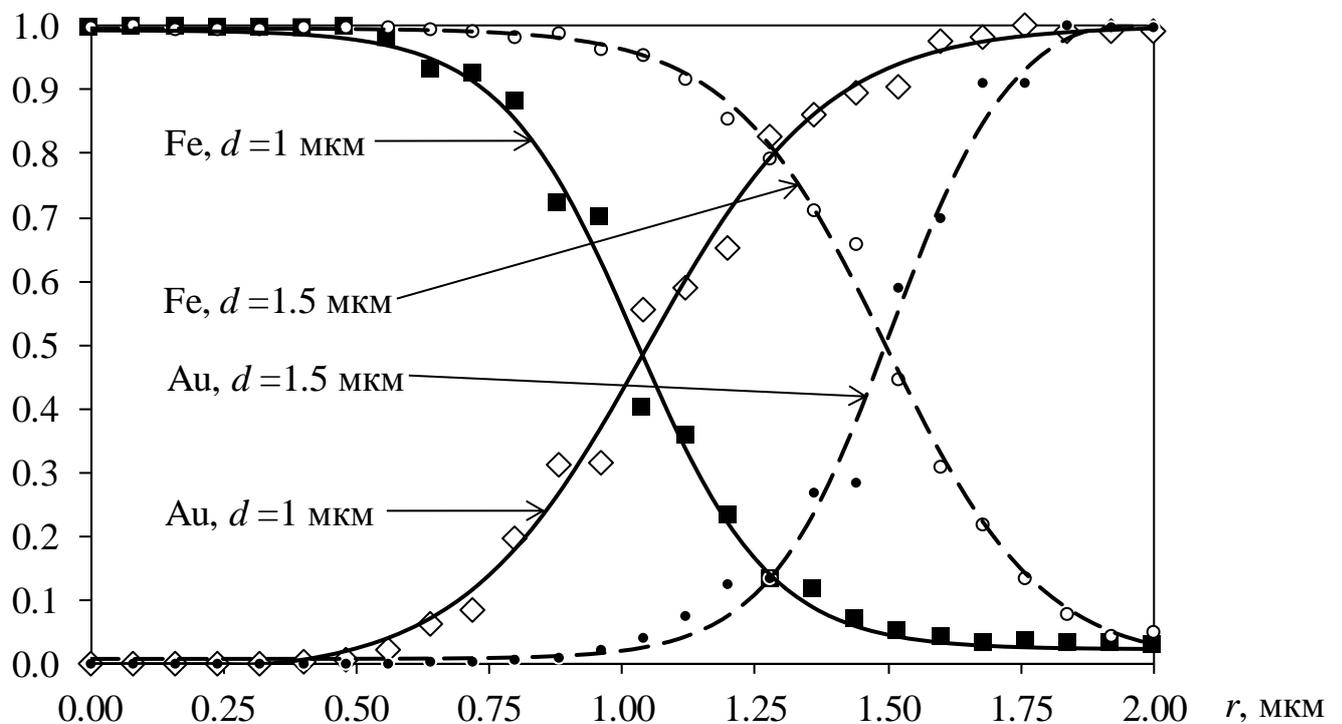


Рисунок 32. Расчётные зависимости интенсивности рентгеновского излучения Au $L\alpha$ - и Fe $K\alpha$ -линий от размера включения золота в арсенопирите при двух значениях диаметра зонда 1 мкм и 1.5 мкм

Из рисунка 32 видно, что величины интенсивности излучения элемента включения и элемента матрицы существенно различаются при разных диаметрах зонда в области размеров включения, соответствующей точкам перегиба кривых. Это означает, что неопределённость позиционирования зонда может приводить к кратному изменению интенсивности излучения, что и наблюдается на практике.

3.2. Построение зависимости между интенсивностями аналитического сигнала элементов включения и элементов матрицы

Очевидно, что интенсивность излучения элементов включения увеличивается с ростом размера включения, при этом интенсивность излучения элементов матрицы уменьшается. Поэтому с использованием метода Монте-Карло были построены расчётные зависимости между интенсивностями аналитического сигнала элементов включения и элементов матрицы. Далее подобные зависимости будут упоминаться в рамках настоящей работы как «тренды», поскольку они отражают тенденцию изменения интенсивности сигнала одного элемента при изменении интенсивности сигнала другого элемента в анализируемом объёме вещества. На рисунке 33 приведены линейные тренды $Fe \rightarrow Au$ – зависимости между интенсивностями аналитического сигнала золота и железа для случая описанных 2D-расчётов при диаметре зонда 1 и 1.5 мкм, соответствующих приведённым на рисунке 30 данным. Коэффициент детерминации для обоих трендов составляет 0.99.

$I_{rel} (Au L\alpha)$,
отн. ед.

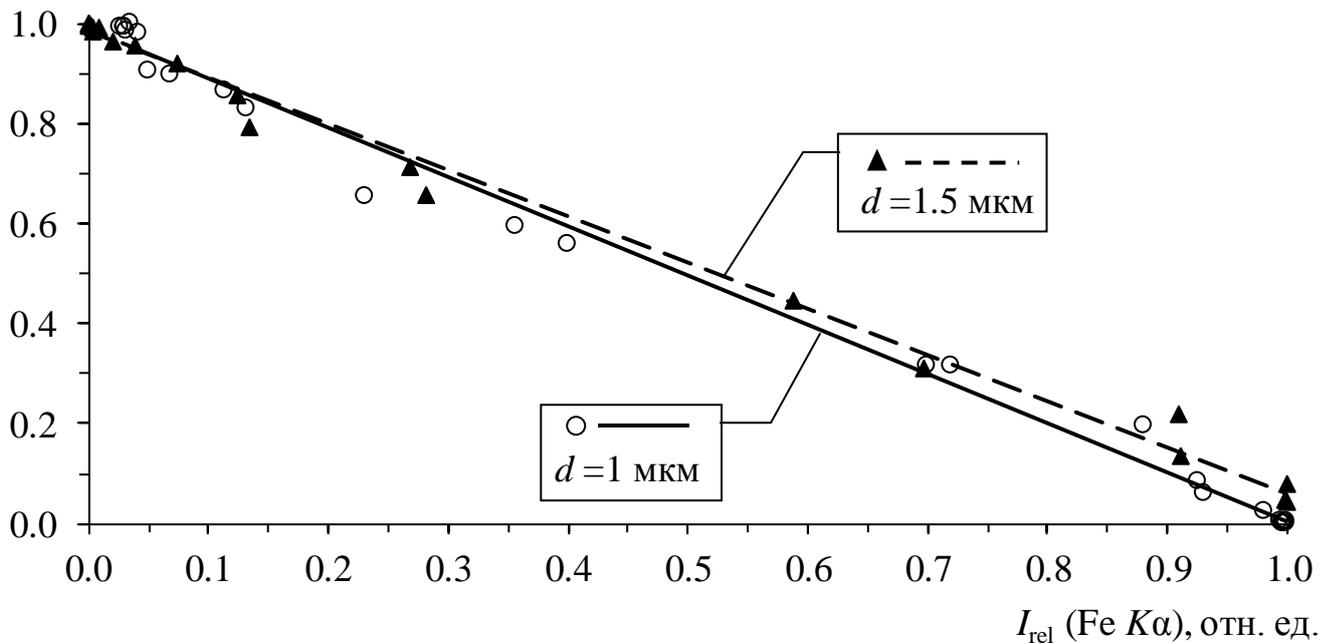


Рисунок 33. Расчётные тренды $Fe \rightarrow Au$ при двух диаметрах электронного зонда для включения самородного золота в пирите

Несмотря на различие в величинах интенсивностей излучения элемента включения и матрицы (рисунок 30), тренды на рисунке 33 для разных диаметров зонда близки и сходятся при стремлении содержания элемента матрицы к нулю. При проведении расчётов мы не учитывали флуоресценцию, возбуждённую рентгеновским излучением в образце, доля которой может составлять первые проценты [2], но не может существенно влиять на общий характер зависимости интенсивности от размера включения.

При изучении минералов с тонкодисперсным золотом методами РСМА и РЭМ можно выделить два основных типа включений: отдельные точечные фазы – крупички (рисунок 34) и нитевидные протяжённые вкрапления (рисунок 35).

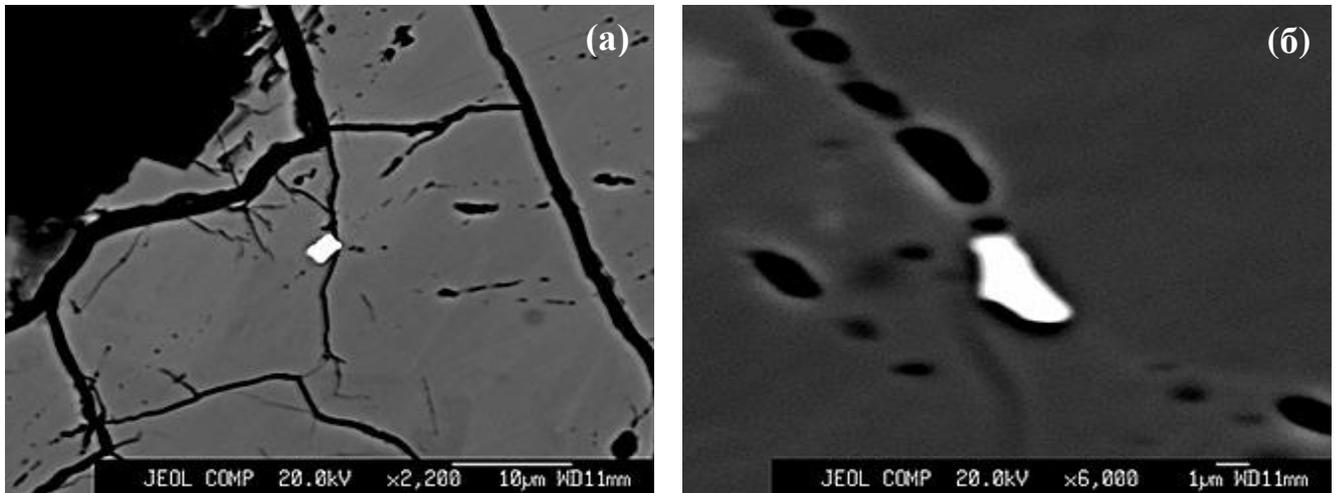


Рисунок 34. Изображения отдельных мелких вкраплений (крупич) самородного золота в матрице минерала арсенопирита (первый тип включений) в режиме BSE

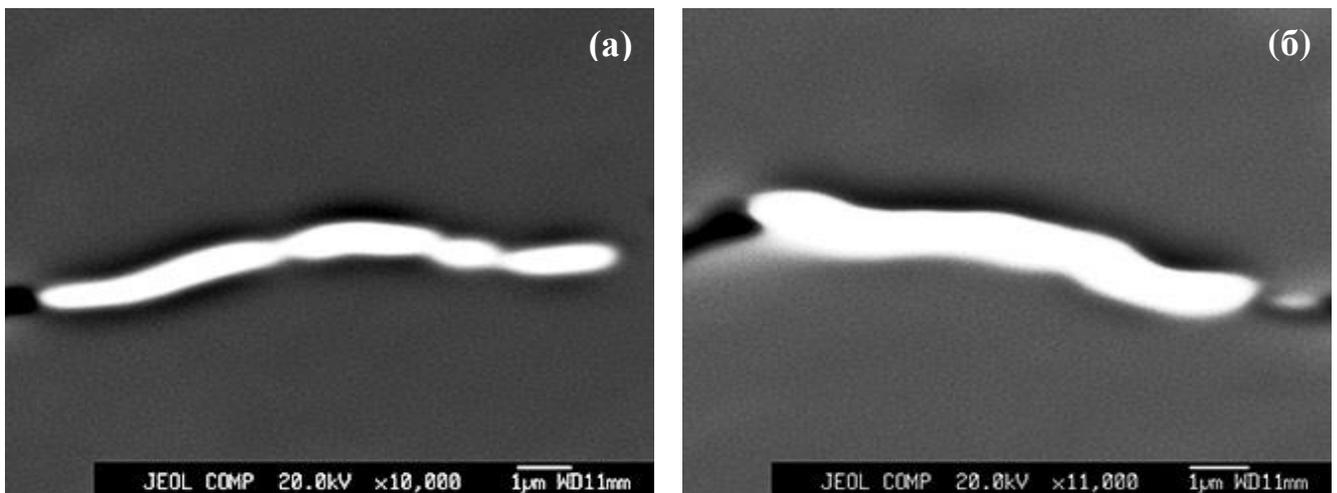


Рисунок 35. Изображения нитевидных вкраплений самородного золота в матрице минерала арсенопирита (второй тип включений) в режиме BSE

С учётом того, что геометрия тонкодисперсных включений и их конфигурация в матрице минерала могут существенно влиять на результаты определения фазового состава включений, было проведено 3D-моделирование для двух представленных выше основных типов включений. На рисунках 36–37 представлены тренды, полученные с помощью расчётов методом Монте-Карло при диаметре электронного пучка $d=0.5$ мкм для 20 тыс. траекторий электронов: на рисунке 36 приведены тренды для модели крупниц кубической формы, изображённых на рисунке 34а, а на рисунке 37 для модели нитевидных включений самородного золота, изображённых на рисунке 35.

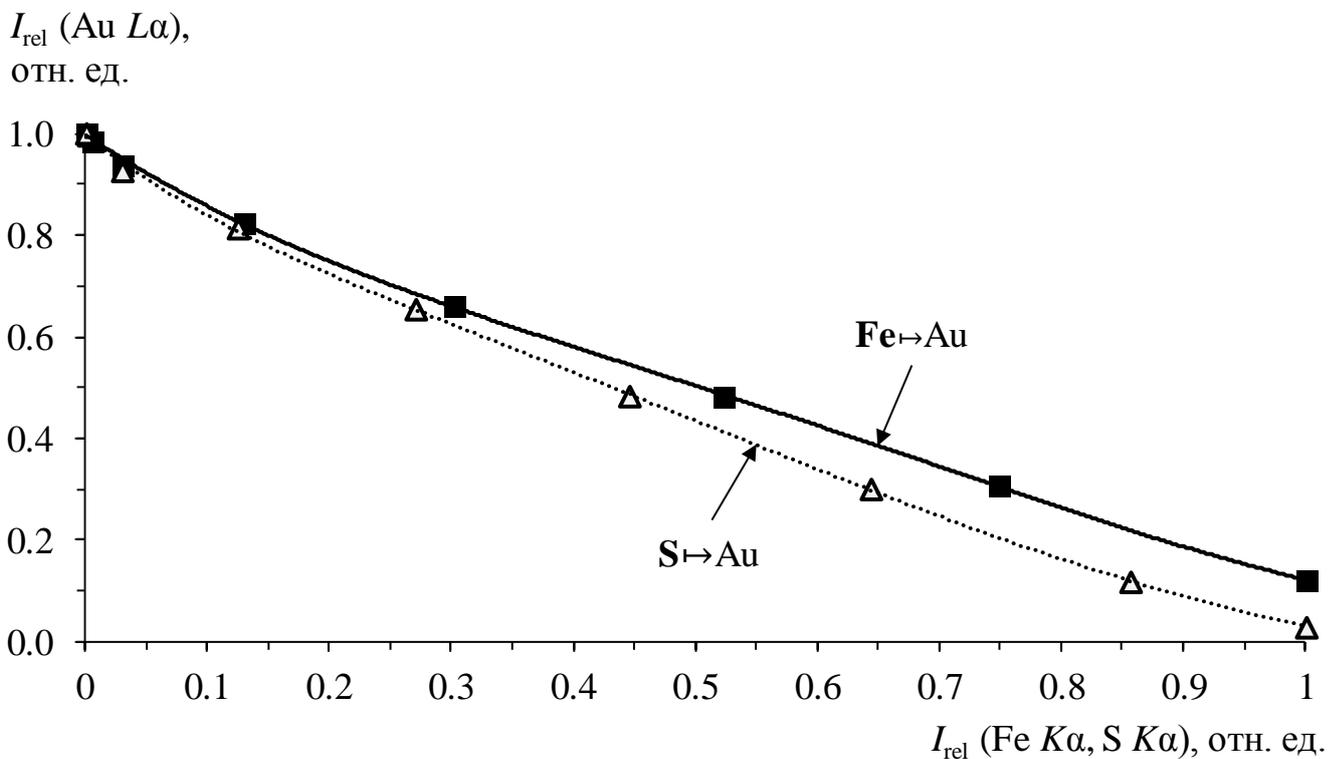


Рисунок 36. Расчётные тренды $\text{Fe} \rightarrow \text{Au}$ и $\text{S} \rightarrow \text{Au}$ для крупницы кубической формы в матрице минерала пирита

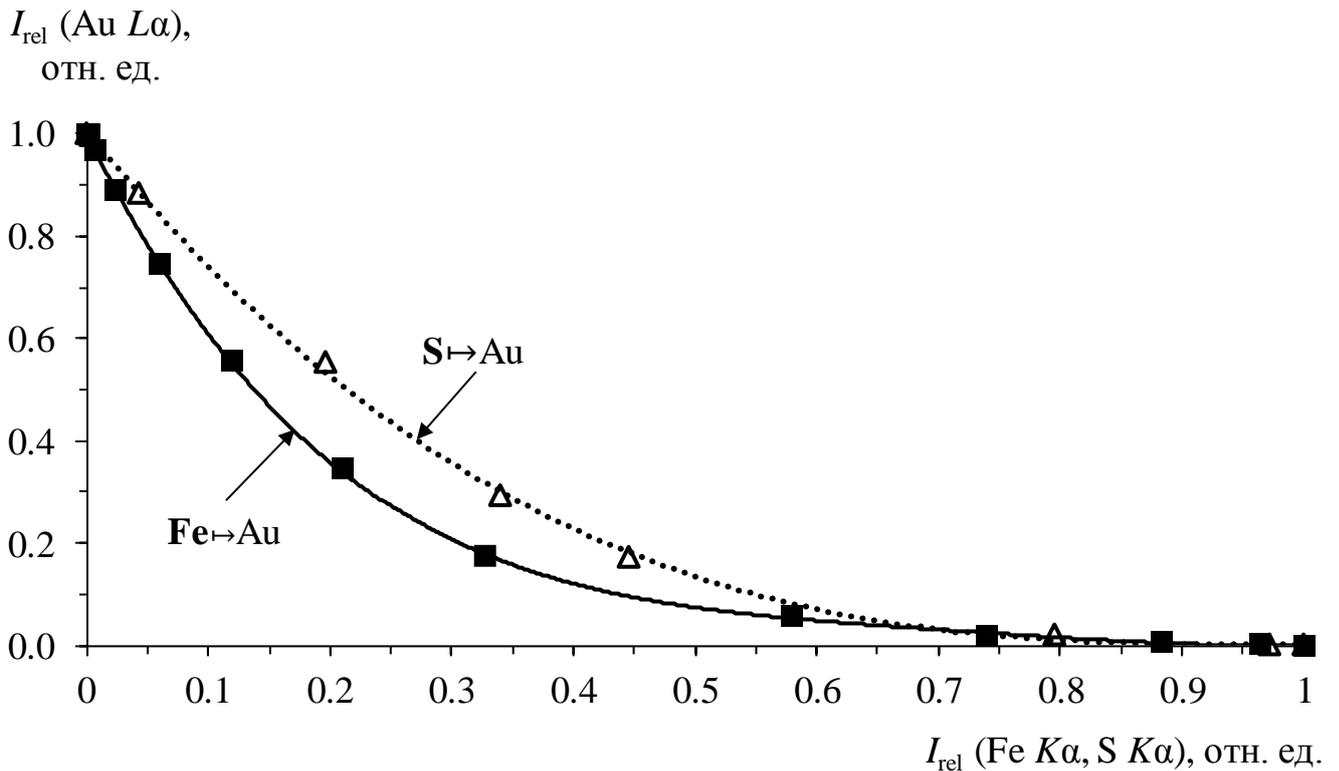


Рисунок 37. Расчётные тренды $\text{Fe} \rightarrow \text{Au}$ и $\text{S} \rightarrow \text{Au}$ для нитвеидного включения самородного золота в матрице минерала пирита

При 3D-моделировании наблюдается корреляция нелинейного характера, однако, несмотря на различие в величинах интенсивностей излучения элемента включения (Au) и элементов матрицы (Fe, S), тренды на рисунках 37–36 для разных типов включений также близки и сходятся при стремлении содержания элемента матрицы к нулю. Для обоих трендов коэффициенты детерминации равны 0.99. Пространственная конфигурация объектов анализа может влиять на результаты определения состава тонкодисперсных включений, поэтому для проведения оценки с помощью трендов необходимо выбирать однотипные включения схожей формы и размеров.

Таким образом, в ходе моделирования установлено, что для определения содержаний основных компонентов (Au, Ag) включений самородного золота, сечение которых приближённо можно рассматривать как квадрат (то есть для большинства природных вкраплений самородного золота в сульфидных минералах), достаточно линейной аппроксимации при построении трендов. Однако, при моделировании процессов РСМА в отношении протяжённых объектов – трещин и каверн, заполненных самородным золотом, был установлен

нелинейный характер этой зависимости. Из уравнения тренда можно вычислить содержание элемента включения, подставив туда нулевое значение содержания элемента матрицы, по которому проводилось построение тренда. Погрешность определения содержания в данном случае может быть оценена путём расчёта остаточного стандартного отклонения линейной регрессии.

3.3. Обработка аналитических данных

Уравнение линейной регрессии. Зависимости содержания элементов включения от содержания элементов матрицы аппроксимировали методом наименьших квадратов. Для построения трендов содержаний использовали уравнение линейной регрессии:

$$y = kx + b; \quad (63)$$

где y – функция значений x ; k и b – коэффициенты.

С использованием коэффициентов k и b из уравнения (63) содержание элемента микровключения $C_i^{\text{inkl trend}}$ для каждого i -го измерения элемента микровключения может быть рассчитано по выражению:

$$C_i^{\text{inkl trend}} = k \cdot C_i^{\text{matrix}} + b; \quad (64)$$

где C_i^{matrix} – содержание элемента матрицы, полученное при проведении i -го измерения.

Остаточное стандартное отклонение линейной регрессии определяли по выражению:

$$(S_0)_{\text{trend}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i^{\text{inkl trend}} - C_i^{\text{inkl}})^2}{N - n}}; \quad (65)$$

где C_i^{inkl} – содержание элемента микровключения, полученное при проведении i -го измерения; N – число измерений; n – число значимых коэффициентов в уравнении линейной регрессии (при использовании уравнения (63) $n=2$).

В MS Excel для массива значений C_i^{inkl} и C_i^{matrix} , полученных при проведении РСМА, вычисление параметров тренда b и S_0 может быть выполнено

с помощью функции ЛИНЕЙН (LINEST).

Процедура «нормировки» содержаний элементов микровключения заключается в следующем: элементы матрицы исключают из результатов РСМА, а содержания элементов включения нормируют на 100 % (далее в тексте настоящей работы упоминается как «нормировка»). Содержание элемента микровключения оценивали следующим образом:

$$\bar{C}^{\text{inkl } 1} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_i^{\text{inkl } 1}}{C_i^{\text{inkl } 1} + C_i^{\text{inkl } 2} + \dots} \right); \quad (66)$$

где $C_i^{\text{inkl } 1}$ – измеренное содержание элемента 1, $C_i^{\text{inkl } 2}$ – измеренное содержание элемента 2 (в случае определения пробыности самородного золота – Au и Ag соответственно).

Стандартное отклонение выборки N измерений при проведении процедуры «нормировки» определяли по выражению:

$$(S_0)_{\text{norm}} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (C_i^{\text{inkl}} - \bar{C}^{\text{inkl}})^2}. \quad (67)$$

Процедура «нормировки» часто используется в аналитической практике РСМА, однако в литературе не упоминается, поскольку корректность такой процедуры в применении к определению состава самородного золота не обоснована.

Приведённые в данном разделе формулы будут использованы для обработки результатов РСМА, а также для их сопоставления при определении состава тонкодисперсного самородного золота с помощью трендов содержаний и с помощью процедуры «нормировки».

3.4. Экспериментальная проверка способа на искусственном образце пирита с напылённым слоем золота

При подготовке образцов с тонкодисперсным золотом к РСМА необходимо выполнять процедуры, описанные в ГОСТ Р ИСО 22309–2015 [129]. Можно выделить ряд дополнительных условий, обеспечение которых позволяет

построить согласующиеся между собой тренды содержаний с высокой корреляцией.

1. Участок матрицы, окружающий включение, и само включение должны быть однородными в той области, где будут проведены измерения для построения трендов. Гомогенность матрицы может быть предварительно оценена по МАР-изображениям распределения интенсивности в рентгеновских лучах.

2. Необходимо обеспечить ровную поверхность образца, на которой включение находится примерно на одном уровне по высоте с окружающей его матрицей. Если включение существенно углублено в трещине или каверне минерала, то построение тренда с высокой корреляцией затруднительно. С учётом того, что сплавы золота с серебром достаточно мягкие по сравнению с сульфидными минералами, для формирования гладкой поверхности требуется деликатная полировка образца. Для обеспечения проводимости анализируемой поверхности предпочтительно выполнять напыление образца углеродным покрытием.

3. Измерения для построения трендов необходимо проводить при минимально возможном диаметре электронного зонда, предусмотренном в опциях программного обеспечения микроанализатора. В том случае если визуально наблюдаются процессы деформации и отслаивания включения от матрицы по изображениям в режимах SEI и BSE, то необходимо подобрать такие условия измерений (уменьшить экспозицию и силу тока зонда), чтобы существенные деформации не возникали по крайней мере за время 4-5 измерений. При анализе протяжённого нитевидного включения серия измерений для построения тренда может быть проведена не только поперёк включения, но и вдоль него, что позволяет снизить риски деформаций, которые могут повлиять на результаты РСМА.

4. Измерения должны охватывать диапазон содержаний элемента микровключения, по которому проводится построение тренда, от максимально регистрируемого в данных условиях РСМА до 0.1–0.5 мас %.

5. В выборку результатов измерений желательно включать те измерения, суммы содержаний элементов в которых близки к 100 %.

Для проверки предположения о поведении трендов содержаний – зависимостей между содержаниями элементов включения и элементов матрицы был приготовлен специальный образец пирита с напылёнными в вакууме слоями чистого золота, имитирующими природные тонкодисперсные включения. Содержание примесей напылённом золоте составляет менее 0.5 %. Образец был приготовлен следующим образом: на две полированные поверхности пирита нанесли слой чистого золота толщиной 0.5–1.5 мкм, затем поверхности прижали друг к другу и запаковали в брикет с эпоксидной смолой. Внешнюю поверхность скреплённых кусков пирита полировали и напыляли углеродом. На рисунке 38 приведено изображение приготовленного таким образом образца, полученное в режиме BSE. Изготовленный искусственный образец, в некоторой степени, подобен таким природным объектам, как самородное золото в трещинах и кавернах на границах сульфидных минералов.

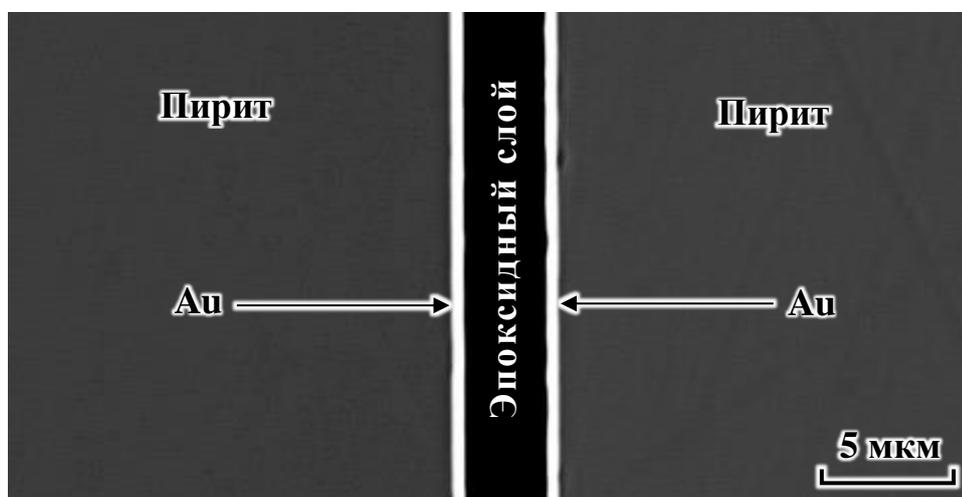


Рисунок 38. Изображения пластин пирита с напылёнными слоями золота в режиме BSE

Измерения на спектрометрах с волновой дисперсией (ВДС). Для определения содержаний интересующих элементов на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (Jeol Ltd., Япония) использовали 5 рентгеновских спектрометрических каналов, оснащённых кристаллами-анализаторами: LiF(200) для измерения интенсивности аналитических линий Fe $K\alpha$ и Au $L\alpha$, PETJ для

измерения линий $S K\alpha$, $Ag L\alpha$, а также ТАРН для измерения линии $As L\alpha$. Каналы снабжены отпаянными ксеноновыми или проточными аргон-метановыми счётчиками. Фон измеряли с обеих сторон от пика аналитической линии. Время измерения на пике линии составляло 30 и фона 15 с. Измерения выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 20 нА.

Обработка результатов РСМА проводилась в MS Excel: были построены тренды – зависимости между содержаниями одного из элементов включения и одного из элементов матрицы. Для этих целей использовали только такие серии аналитических данных, в которых сумма рассчитанных концентраций была близка к 100 %. На рисунке 39 приведены линейные тренды содержаний золота в сравнении с содержаниями серы и железа (элементов матрицы), построенные по данным таблицы 9. Как видно из рисунка 39, экстраполяция построенных трендов в область нулевых содержаний элементов матрицы (Fe и S) приводит к правильной оценке содержания золота в интервале 99.2–100 мас. %.

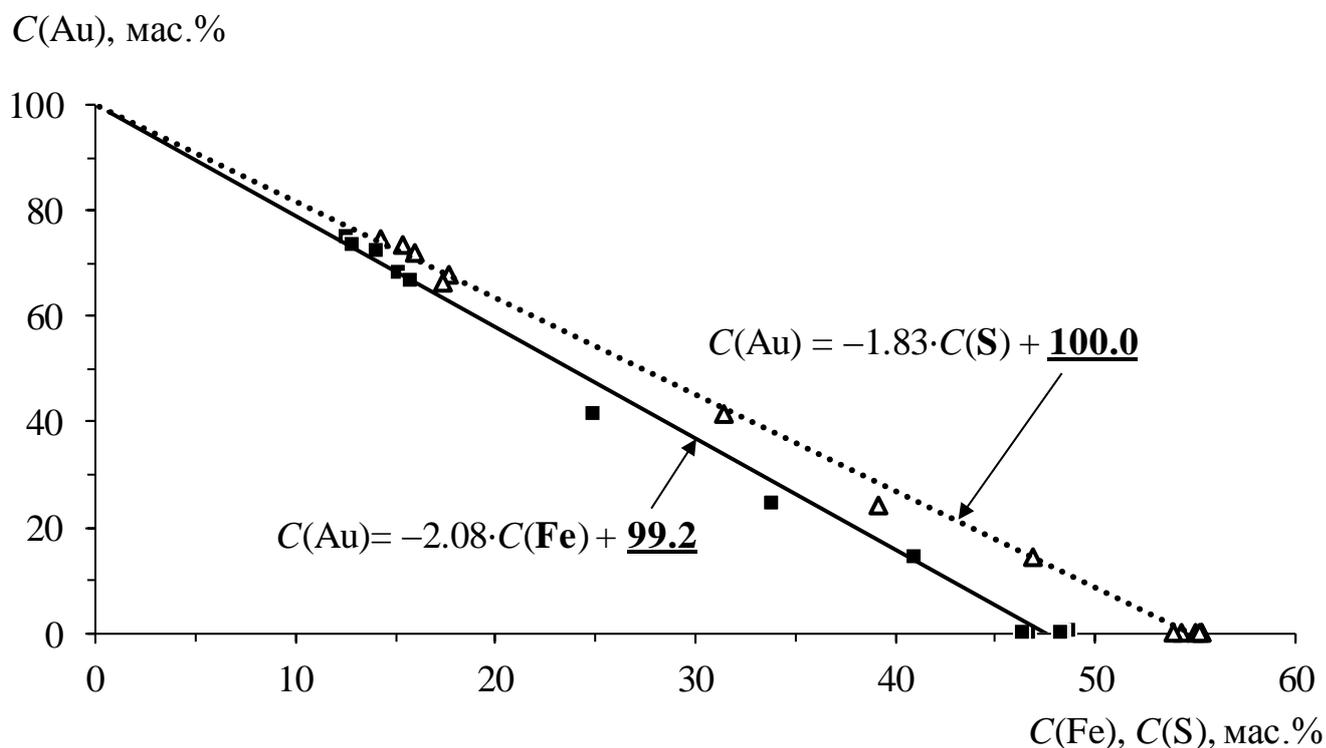


Рисунок 39. Тренды содержаний золота в сравнении с содержаниями железа и серы, полученные при проведении РСМА торцевой части слоя золота, нанесённого на поверхность пирита, с использованием ВДС

Таблица 9. Результаты РСМА в срезе образца чистого золота, нанесённого на поверхность пирита, мас. %

№	Au	S	Fe	Сумма
1	0.1	55.4	48.7	104.2
2	0.2	55.1	48.8	104.0
3	0.0	55.3	48.5	103.8
4	0.1	55.2	48.4	103.7
5	72.1	16.0	14.1	102.2
6	14.2	46.9	41.1	102.2
7	74.7	14.3	12.7	101.7
8	73.4	15.4	12.9	101.7
9	0.0	54.3	46.8	101.1
10	67.9	17.7	15.3	100.9
11	0.1	54.0	46.4	100.5
12	66.4	17.4	15.9	99.6
13	41.5	31.4	25.0	97.8
14	24.3	39.2	34.0	97.4

В таблице 10 приведён пример измерения содержания железа и золота вдоль красной линии на рисунке 40 перпендикулярно напылённому слою золота. Также приведена оценка расстояния x от точки измерения до границы раздела фаз. Измерения содержания Au и Fe выполнены на ВДС. Содержание золота измеряли по Au $L\alpha$ -линии.

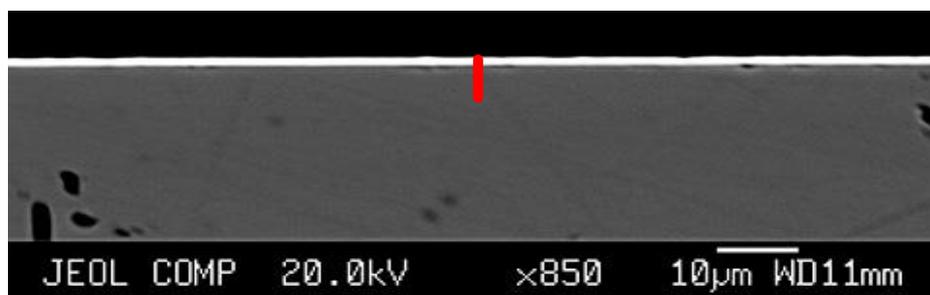


Рисунок 40. Слой чистого золота, полученный вакуумным напылением, на поверхности пластины пирита (изображение в режиме BSE)

Таблица 10. Результаты РСМА торцевой части золота, нанесённого на поверхность пирита, измерения вдоль линии на рисунке 40

Аu, мас. %	Fe, мас. %	Расстояние от границы золота с пиритом x , нм	Положение электронного зонда
75.6	8.0	330	По центру слоя чистого золота
68.0	10.8	250	В чистом золоте на расстоянии от границы с пиритом
57.1	18.3	170	
55.2	19.4	85	
34.0	26.2	0	На границе раздела фаз
30.8	28.3	90	В пирите на расстоянии от границы с чистым золотом
14.0	32.5	170	
7.9	36.2	330	
4.9	36.6	420	
3.5	37.8	500	
2.2	38.4	590	
1.7	38.9	670	
1.0	39.6	750	
1.1	39.5	840	
0.7	40.2	920	
0.8	40.0	1000	
Оценка содержания золота путём экстраполяции тренда Fe→Au, мас. %			98.1 ± 2.1

Измерения на энергодисперсионном спектрометре (ЭДС). Измерения проводили с использованием спектрометра EX-84055MU (Jeol ltd., Япония) на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (Jeol ltd., Япония) в 15 точках в золоте, расположенных вблизи границы с пиритом. Содержание золота определяли по Au $L\alpha$ -линии, а содержание железа и серы по Fe $K\alpha$ - и S $K\alpha$ -линиям. Максимальное обнаруженное содержание золота составляет 84 мас. %, что значительно меньше его содержания в чистом золоте. По результатам измерений были построены

тренды содержаний золота в сравнении с содержаниями железа и серы, которые приведены на рисунке 41. Как видно из рисунка 41, тренды сходятся в область содержаний золота, близкую к 100 мас. % при приближении содержаний элементов матрицы к нулю. Оценка содержания золота по тренду Fe→Au даёт значение 96.8 мас. %, а по тренду S→Au – 101.4 мас. %. Эти оценки значительно ближе к истинному значению, чем максимально обнаруженное содержание золота. Коэффициент детерминации для тренда Fe→Au равен 0.98, а для тренда S→Au равен 0.99.

Экстраполяция тренда, построенного по данным таблицы 10, приводит к значению содержания золота 98.1 ± 2.1 мас. %. После знака «±» приведена оценка погрешности, соответствующая стандартному отклонению коэффициента b в уравнении линейной регрессии $C(\text{Au}) = b + k \cdot C(\text{Fe})$, коэффициенты которого определены методом наименьших квадратов (см. раздел 3.3).

$C(\text{Au})$, мас.%

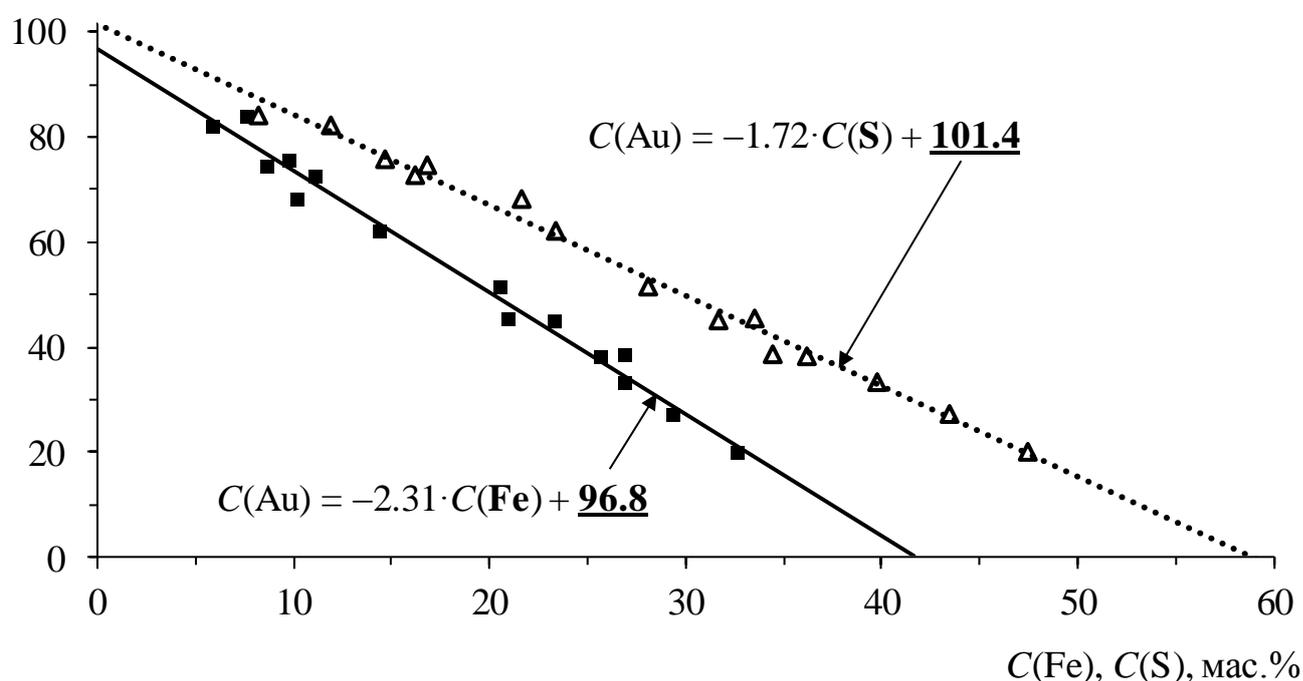


Рисунок 41. Тренды содержаний, построенные по результатам ЭДС-измерений золота по Au $L\alpha$ -линии и элементов пирита по Fe $K\alpha$ - и S $K\alpha$ -линиям

Таким образом, для серий измерений искусственного образца пирита с напылённым слоем золота (таблицы 9–10) экстраполяция трендов содержаний

(рисунки 39 и 41) в область нулевых значений содержания элементов матрицы приводит к правильной оценке содержания золота в интервале 96.8–101.4 мас. %, как при выполнении измерений на ВДС, так и на ЭДС.

Все экспериментальные данные были получены при ускоряющем напряжении 20 кВ. При снижении ускоряющего напряжения локальность анализа может быть улучшена. Однако, напряжения 10 кВ недостаточно для удовлетворительного возбуждения Fe $K\alpha$ -линии, а использование в качестве аналитической Fe $L\alpha$ -линии привносит дополнительные ограничения, связанные с выбором спектрометрических каналов и увеличением неопределённости коррекции на матричные эффекты для длинноволнового излучения (при энергии менее 1 кэВ).

Выводы к главе 3

Предложен способ определения содержаний элементов, позволяющий оценить основной состав (Au, Ag) тонкодисперсных включений самородного золота в сульфидных минералах в тех случаях, когда размер включений сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце при РСМА (менее 3 мкм). Способ предполагает проведение серии измерений в каждом включении на электронно-зондовом микроанализаторе или растровом электронном микроскопе с использованием ВДС или ЭДС. Измерения необходимо проводить как по центру включения, так и на расстоянии от центра вплоть до границы раздела фаз матрицы и включения, а в некоторых случаях и за пределами этой границы. По точкам измерений должны быть построены зависимости между содержаниями элемента включения и элемента матрицы. Экстраполяция полученных трендов в область, где содержание элемента матрицы стремится к нулю, позволяет достоверно определить состав тонкодисперсного включения, причём погрешность такого определения может быть оценена путём расчёта остаточного стандартного отклонения линейной регрессии.

Способ теоретически обоснован с использованием расчётных зависимостей интенсивности аналитического сигнала от размера включений путём моделирования траекторий электронов в веществе методом Монте-Карло.

Установлено, что экстраполяция расчётных трендов содержаний в область нулевых значений содержания элементов матрицы позволяет определить состав включений самородного золота различной конфигурации (точечных и нитевидных) с использованием разных диаметров электронного зонда.

Экспериментальная проверка предложенного способа была проведена на специально подготовленном образце пирита с напылённым в вакууме слоем чистого золота размером около 1 мкм. Экстраполяция трендов измеренных содержаний в область нулевых значений содержания элементов матрицы приводит к оценке содержания, соответствующей известному составу напылённого золота, причём как при проведении измерений на ВДС, так и на ЭДС.

Таким образом, с использованием предложенного способа может быть определена пробность тонкодисперсного золота микронных и субмикронных размеров в гомогенной матрице сульфидного минерала в тех случаях, когда размер включений золота сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце, характеризующей пространственное разрешение метода РСМА. По сравнению с процедурой «нормировки» содержаний на 100 % и исключением элементов матрицы из результатов РСМА, которая часто применяется на практике при анализе тонкодисперсного золота в минералах, предложенный способ позволяет получить результаты, неопределённость которых ниже как минимум на 3–5 отн. %. по сравнению с «нормировкой».

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ЗОЛОТА В МИНЕРАЛАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ

4.1. Характеристика объектов анализа и пробоподготовка

4.1.1. Сульфидные минералы Наталкинского месторождения

В качестве объектов для анализа были выбраны минералы Наталкинского золоторудного месторождения, которое расположено на территории Приколымья (Магаданская область), входит в Омчакский рудно-россыпной узел и является одним из крупнейших в России по запасам золота. Рудные тела залегают в окварцованных осадочных и вулканогенно-осадочных породах пермского возраста и представляют собой минерализованные зоны, пронизанные сетью кварцевых жил, линз, участков брекчирования, тонких ветвящихся или параллельных прожилков, с участками окварцевания и арсенопиритизации различной интенсивности. Золото в руде находится, главным образом, в свободном состоянии в жильном кварце и в сростках с сульфидными минералами, в основном, с арсенопиритом. Преобладает крупное золото [125–126]. Арсенопирит является самым распространённым рудным минералом на месторождении, данные по изучению его состава немногочисленны [88, 125, 144]. В.И. Гончаровым с соавторами в мономинеральных пробах арсенопирита обнаружены следующие элементы-примеси: с помощью приближённо-количественного спектрального анализа: Sb, Se, Te, Cu, Pb, Ni, Co, Bi, Mn; с помощью атомно-абсорбционного: Au, Ag, Sb, Cu, Zn, Ni, Co, Cd; в кристаллах арсенопирита с помощью лазерного микроанализатора ЛМА-1: Ag, Ni, Co, Cu. Предполагается, что Au входит в состав арсенопирита в виде микровключений [125]. Позднее О.Т. Соцкой с соавторами ещё для ряда элементов были установлены собственно минеральные формы. Найдены микровключения галенита (PbS), герсдорфита (NiAsS), кобальтина (CoAsS) [88]. Р.Г. Кравцовой с соавторами впервые в арсенопиритах изученного месторождения выявлено существование двух основных неминеральных форм нахождения (ФН) равномерно распределённых Au, Pt и Pd – структурной и поверхностно-связанной. Для определения ФН были использованы метод статистических выборок

аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ) и ЛА-ИСП-МС. Установлено, что природа высоких концентраций неминеральных ФН Au, Pt и Pd в арсенопирите, в основном, поверхностная. Собственных минеральных форм Pt и Pd не обнаружено, тогда как для Au самородная форма является основной [144]. Очевидно, что не только ФН элементов-примесей изучены в недостаточной степени, также не до конца определён их качественный и количественный состав.

Руды уникального по масштабам Наталкинского месторождения, несмотря на разнообразие, формируют однотипную по внутреннему строению залежь, состоящую из зон кварцевых, карбонат-кварцевых, сульфидно-кварцевых жил и прожилков, окружённых широким ореолом сульфидизированных пород. Характеризуются они, в целом, одним и тем же элементным и минеральным составом, отличаясь только по степени их проявленности (количественными соотношениями). Установлены такие нерудные минералы как кварц, карбонаты, полевые шпаты, серицит и хлорит.

Арсенопирит и пирит – самые распространённые сульфидные минералы на Наталкинском месторождении. Из рудных минералов, наряду с арсенопиритом и пиритом, количество которых составляет примерно 4–7 %, были установлены галенит, сфалерит, халькопирит, самородное золото и рутил (менее 1 %). Подробно геология, минералогия, геохимия и условия формирования золоторудного месторождения-гиганта Наталкинское описаны в работах: Еремин, Осипов 1974 [133]; Калинин и др., 1992 [134]; Ворошин и др., 2000 [124]; Горячев и др., 2000 [127], 2008 [126]; Межов, 2000 [155]; Приставка и др., 2000 [179]; Гончаров и др., 2002 [125]; Плюснина и др., 2003 [177]; Волков и др., 2006 [121–122], 2016 [123]; Григоров и др., 2006 [131], 2007 [130]; Стружков и др., 2006 [184]; Шарафутдинов и др., 2008 [197]; Sotskaya et al., 2012 [88]; Кравцова и др., 2015 [144].

Самородное золото пробностью от 750 ‰ до 900 ‰ (в основном крупное), реже электрум, находится, главным образом, в свободном состоянии в жильном кварце и в сростках с сульфидными минералами. Сульфидные минералы, главные из которых арсенопирит и пирит, кроме включений золотин, являются концентраторами тонкодисперсного и так называемого «невидимого» примесного

золота. Тот факт, что сульфиды – это концентраторы Au, подтверждается данными атомно-абсорбционного анализа монофракций этих минералов. В качестве примера в таблице 11 приведены данные по содержанию Au в монофракциях арсенопирита, отобранных из золото-сульфидно-кварцевых руд Наталкинского месторождения, полученные методом атомно-абсорбционного анализа.

Таблица 11. Содержание Au в монофракциях по данным атомно-абсорбционного анализа (Наталкинское золоторудное месторождение)

№№ пп	Шифр проб	Характеристика проб	Au, г/т
1	М-129/10	Арсенопирит (–1 мм)	3.3
2	М-131/10	Арсенопирит (+0.5 мм ÷ –1 мм)	4.3
3	М-131/10	Арсенопирит (+0.25 мм ÷ –0.5 мм)	1.5
4	М-131/10	Арсенопирит (+0.14 мм ÷ –0.25 мм)	3.2
5	М-161/10	Арсенопирит (–1 мм)	1.3
6	М-161/10	Арсенопирит (+0.5 мм ÷ –1 мм)	19.0
7	М-161/10	Арсенопирит (+0.25 мм ÷ –0.5 мм)	28.4
8	М-161/10	Арсенопирит (+0.14 мм ÷ –0.25 мм)	1383

Максимальные концентрации Au (до 1383 г/т) отчётливо приурочены к мелкой фракции (<0.25 мм), подтверждая данные о преобладании в ассоциации с арсенопиритом мелкого, тонкодисперсного и примесного золота (10–70 мкм, <10 мкм и <1 мкм, соответственно), которым эти фракции, как правило, резко обогащены.

Данные по изучению поверхности сульфидных минералов Наталкинского месторождения методом РЭМ, сопряжённой с энергодисперсионной спектроскопией (РЭМ-ЭДС) подтвердили присутствие на поверхности кристаллов арсенопирита и пирита тонкодисперсного и примесного Au. Предполагается, что для золотоносных арсенопиритов и пиритов существует единый механизм поглощения примеси, связанный с активной ролью поверхности кристалла и поверхностных дефектов. В связи с этим, вполне реальными являются методы извлечения упорного Au без разрушения структуры минерала. Это обстоятельство

важно учитывать в практическом отношении, например, при обогащении руд, в состав которых входят сульфиды, в данном случае арсенопирит [144].

Арсенопирит приурочен к жилам и прожилкам кварца, образуя в них изометрично-гнездовую вкрапленность. Арсенопирит присутствует в виде довольно однородно рассеянных вкрапленных и разно ориентированных вкраплено-прожилковидных выделений и кристаллов короткопризматического облика размером до 1–2 мм в зонах окварцевания и трещиноватости во вмещающих породах. Арсенопирит образует тонкозернистые агрегаты, встречается в виде катаклазированных зёрен. Наиболее часто встречаются ассоциации арсенопирит-пирит-золото, арсенопирит-золото, реже – арсенопирит-галенит-золото, ещё реже арсенопирит находится в сростании с другими сульфидами.

Методом РСМА установлено, что большинство элементов-примесей (Au, Ag, Sb, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mo, W) в арсенопирите представлено микро- и тонкодисперсными включениями собственных минералов, приуроченных, в основном, к трещинкам, кавернам и интерстициям [170]. Отмечаются тонкие ксеноморфные выделения пирротина, халькопирита, галенита, блеклой руды, золота. К трещинкам и граням зёрен арсенопирита приурочены включения тонкодисперсного золота (Native Au на рисунке 42). Часто встречаются агрегаты арсенопирита с микровключениями золота, галенита, молибденита. В виде реликтов в арсенопирите найдены включения пирита, халькопирита с пирротинном, сфалерита с эмульсионной вкрапленностью халькопирита. Во включениях присутствуют тонкопризматические агрегаты, предположительно, ферберита, отмечается кобальтин и герсдорфит. Часто встречаются катаклазированные зёрна арсенопирита в ассоциации с крупными зёрнами самородного золота пробностью 780–800 ‰ (рисунок 43). В виде распространённой «невидимой» примеси в этих зёрнах установлены Mo, Au, Ag, W, Cu, Ni (таблицы 12 и 13) [185].

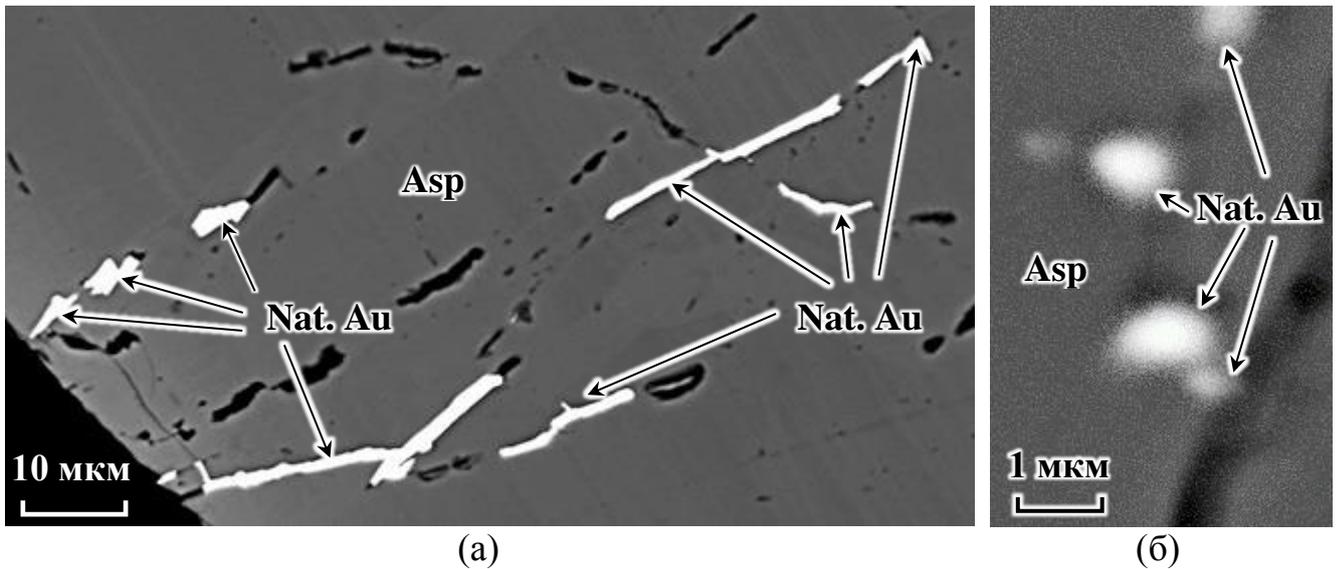


Рисунок 42. Изображение включений самородного золота в режиме BSE: (а) заполняющих трещины в арсенопирите; (б) отдельные точечные крупы

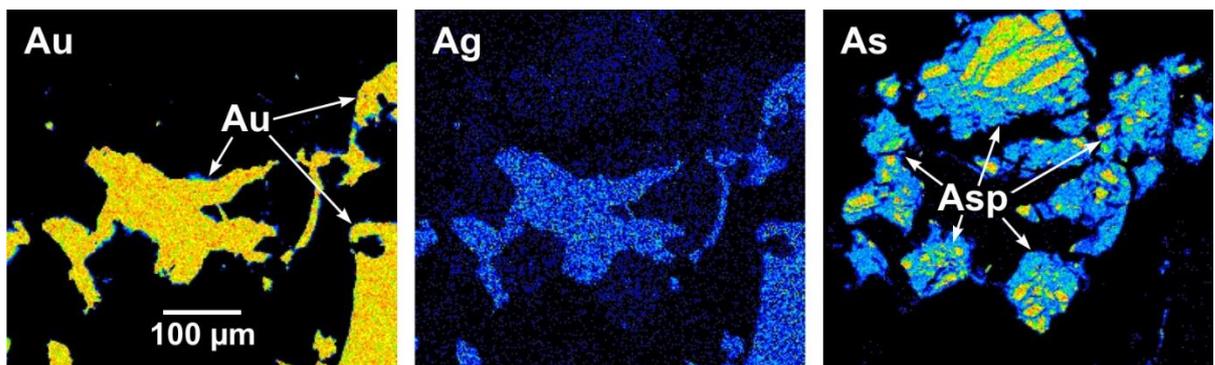


Рисунок 43. Изображения катаклазированных зёрен арсенопирита (Asp) в ассоциации с самородным золотом (Au) в режиме MAP

Таблица 12. Элементы-примеси в зёрнах арсенопирита [185]

№ п/п	Fe	As	S	Au	Cu	W	Ni	Сумма
1	33.91	50.47	16.19	<0.10	<0.15	0.11	<0.10	100.68
2	33.54	49.93	16.40	—	0.94	0.13	—	100.94
3	33.34	48.27	17.59	—	<0.15	<0.10	0.41	99.61
4	32.31	49.59	17.13	0.16	—	—	<0.10	99.19
5	33.79	50.72	15.66	<0.10	—	0.19	—	100.36

Примечание: Ag, Hg, Sb, Se, Te, Pb, Zn, Mo, Sn, Bi, Pt, Pd, Si, Al, Mn не обнаружены.

Таблица 13. Элементы-примеси в катаклазированных зёрнах арсенопирита [185]

№ п/п	Fe	As	S	Au	Ag	Mo	Сумма
1	35.09	43.45	21.35	<0.10	<0.12	0.27	100.16
2	35.09	43.45	21.30	—	—	0.27	100.11
3	35.10	43.46	21.35	—	—	0.27	100.18
4	35.09	43.45	21.35	—	—	0.27	100.16
5	31.30	43.80	20.46	3.21	0.85	0.24	99.86
6	33.77	45.86	20.59	<0.10	<0.12	0.29	100.51
7	33.64	46.66	20.76	—	—	0.29	101.35
8	30.58	48.78	20.78	—	—	0.31	100.45
9	32.38	49.74	17.08	—	—	0.27	99.47
10	30.57	48.61	20.83	—	—	0.24	100.25
11	34.26	50.49	15.19	0.36	—	0.29	100.59

Примечание: Hg, Sb, Se, Te, Pb, Zn, Cu, W, Sn, Bi, Pt, Pd, Si, Al, Mn не обнаружены.

Таким образом, при изучении элементов-примесей в арсенопиритах методом РСМА обнаружены Au, Ag, Sb, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mo, W. Описанные в работах предыдущих исследователей [88, 125, 144] примесные элементы Se, Te, Bi, Cd, Pt, Pd и Mn с помощью РСМА в рамках данной работы не выявлены [185]. Установлено, что большая часть примесей в арсенопиритах представлена микро- и тонкодисперсными включениями собственно рудных минералов. Примесная, так называемая «невидимая», ФН элементов (ультрадисперсные включения, сорбционная составляющая, неавтономные фазы) встречается реже. В данном случае, она характерна для Mo, реже для Au и W, ещё реже для Ag, Cu, Ni. Очевидно, что для определения «невидимой» формы примеси, имеющихся методик РСМА недостаточно. Особенно это актуально для элементов платиновой группы (ЭПГ) [185].

4.1.2. Отбор и подготовка проб

Образцы для анализа готовили в виде полированных шайб (монтированных брикетных форм) диаметром 18 мм и высотой 10 мм с запрессованными в них минеральными зёрнами с помощью эпоксидной смолы (рисунки 44а и 44б) и аншлифов из цельных кусков породы (рисунок 44в). Размеры шайб обусловлены габаритами круглого держателя микроанализатора Superprobe JXA-8200. Образцы напыляли проводящим углеродным покрытием на установке QR150R ES (Quatum Technologies Ltd., Великобритания) с целью исключения скопления электронов, которые могут приводить к нагару и деформациям на поверхности образца, при этом толщина покрытия составляла около 20 нм.



Рисунок 44. Полированные шайбы для проведения РСМА

Для изготовления полированных шашек выполняли предварительный ручной отбор сульфидных минералов под бинокляром (МБС-2 и МБС-10). Для повышения вероятности попадания в шашку сульфидных минералов с включениями золота, их зёрна отбирали из большеобъёмных минералогеохимических проб, которые в свою очередь были взяты по рудным интервалам с высокими содержаниями Au. В дальнейшем поиск зёрен сульфидных минералов с тонкодисперсными включениями золота осуществляли под микроскопом Микромед ПОЛАР-3, оборудованным видеоокуляром DCM-510. Этот способ достаточно надёжно позволяет выявить включения золота размером 1–2 мкм и более. Для последующего быстрого поиска выбранных для изучения сульфидов

методом РСМА на изображениях в режиме BSE, каждое такое зерно было сфотографировано и пронумеровано (рисунок 45).

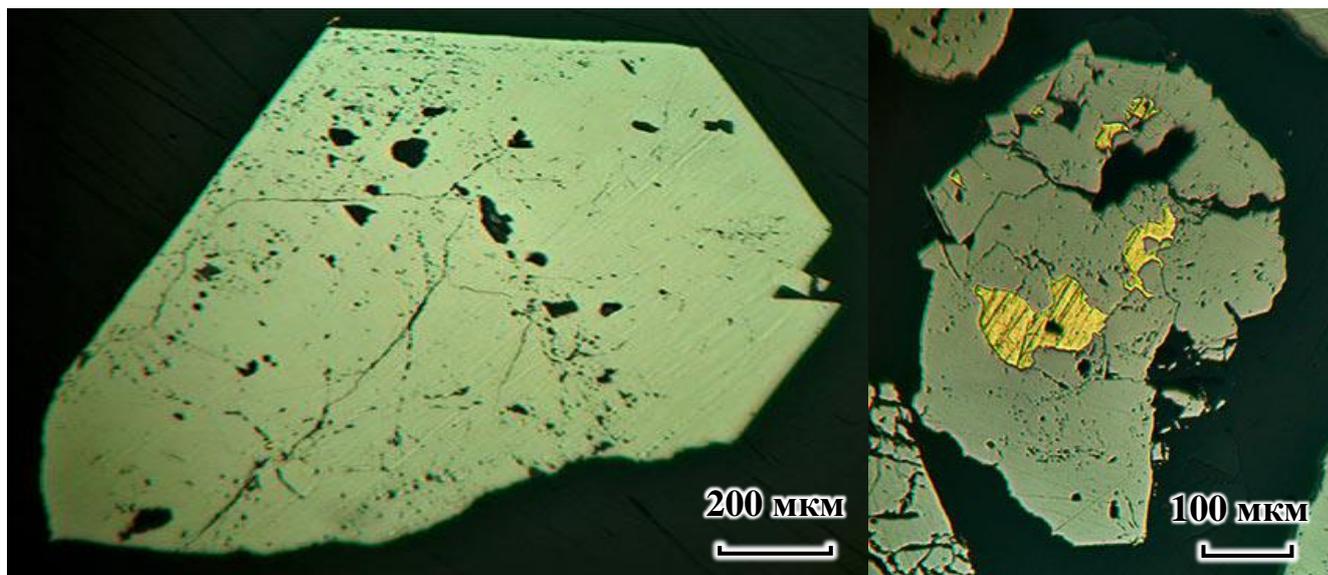


Рисунок 45. Трещиноватые и корродированные гипидиоморфные зерна арсенопирита с включениями золота

Зёрна арсенопирита (Asp) с включениями золота отобраны из руд на центральном участке месторождения Наталкинское. Примеры тонкодисперсных включений в отобранных зёрнах приведены на рисунках 46а и 46б (изображения в режиме BSE). Поперечный размер нитевидных включений почти всюду около 1 мкм и менее.

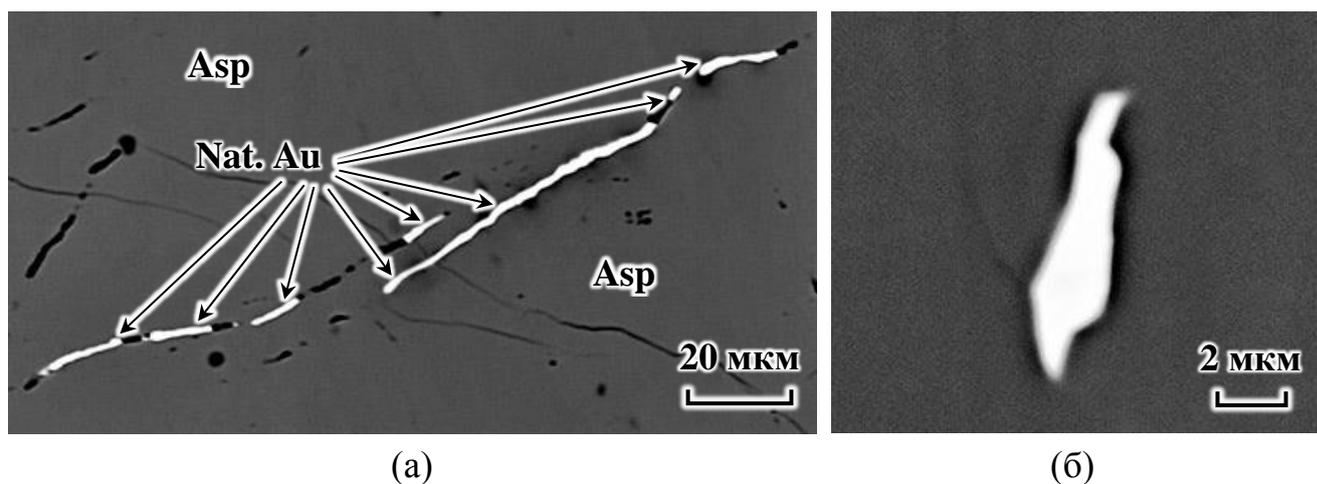


Рисунок 46. Включения самородного золота (Au) в матрице арсенопирита (BSE): (а) нитевидные вкрапления в трещинах; (б) единичное включение

4.2. Аппаратура, условия измерения и образцы сравнения

Исследования методом РСМА выполняли с использованием микроаналитического комплекса Superprobe JXA-8200 (Jeol ltd., Япония). Анализ выполняли с использованием кристалл-дифракционных спектрометров с дисперсией по длинам волн (ВДС) для количественных измерений и энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) EX-84055MU (Jeol ltd., Япония) для поиска микровключений и диагностики их состава.

Время измерения на пике линии составляло 30 с и фона 15 с. Фон измеряли с обеих сторон от пика. Измерения выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА. ВДС-каналы оснащены монохроматорами LiF(200), PETJ и TAPH, отпаянными ксеноновыми и проточными аргон-метановыми счётчиками. Кристаллы-анализаторы (монохроматоры), используемые для измерения аналитических линий, приведены в таблице 14.

Таблица 14. Линии и монохроматоры, используемые для измерений на ВДС

Линия	<i>Kα</i>				<i>Lα</i>			<i>Mα</i>
Элемент	S	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Au	Au
<i>E</i> , кэВ	2.308	6.404	8.048	8.639	10.544	2.984	9.713	2.123
Кристалл	PETJ	LiF(200)			TAPH	PETJ	LiF(200)	PETJ

Для расчёта поправок на матричные эффекты использовали метод ZAF-коррекции, который имеется в фирменном программном обеспечении микроанализатора Superprobe JXA-8200 и хорошо зарекомендовал себя при проведении РСМА минералов с самородным золотом.

РСМА включений с золотом в сульфидных минералах обычно проводится при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 20–30 нА. Как правило, такой анализ проходит стабильно и без существенной деформации образца и образования нагара на его поверхности. Для измерения интенсивности аналитического сигнала золота в этом случае может быть использована как Au *L α* -линия, так и Au *M α* -линия. Улучшение локальности анализа возможно при снижении ускоряющего напряжения, однако края поглощения элементов

изучаемых матриц имеют достаточно высокие значения: для Fe $K\alpha$ -серии – 7.11 кэВ, а для Cu $K\alpha$ – 8.98 кэВ. В свою очередь, переход на линии L -серии для элементов матриц при ускоряющем напряжении 20 кВ приносит дополнительные ограничения, связанные с выбором каналов микроанализатора и неопределённостями коррекции на матричные эффекты для длинноволнового излучения (менее 1 кэВ).

Для обеспечения точности измерений аналитических линий на уровне 1–2 отн. % необходимо, чтобы ускоряющее напряжение было больше потенциала возбуждения определяемого элемента как минимум в 1.5–2 раза. Тогда для работы с пиритом оптимальным ускоряющим напряжением будет 10.7 кВ и более, а с халькопиритом – 13.5 кВ и более. В этом случае для измерения интенсивности аналитического сигнала золота может быть использована только Au $M\alpha$ -линия (в силу того, что потенциал возбуждения Au $L\alpha$ -серии – 9.71 кэВ). Однако, снижение ускоряющего напряжения приводит к потере интенсивности сигнала.

В качестве образцов сравнения использовали природные минералы известного состава пирит (FeS_2), арсенопирит ($FeAsS$), халькопирит ($CuFeS_2$) и сфалерит (ZnS), а также образцы чистого золота и сплавов золота с серебром изготовленные в НИИ «Иргиредмет», которые имеются в коллекции лаборатории рентгеновских методов анализа (шифр: лаб. № 25.1) ИГХ СО РАН (данные о составе образцов сравнения приведены в таблице 15). С учётом специфики метода РСМА к образцам сравнения предъявляются особые требования, обусловленные локальностью анализа. В этой связи микронеоднородные вещества (в том числе мелкодисперсные порошковые стандарты) не могут быть использованы для этих целей. Кроме того, под действием пучка электронов на поверхности образцов сравнения может возникать нагар и углубления, в особенности это касается образцов золота, которые легко деформируются на микроуровне от любого внешнего воздействия. Эталоны гомогенных сульфидных минералов с тонкодисперсными вкраплениями самородного золота и примесным (невидимым) золотом на данный момент не созданы и не аттестованы. Результаты определения содержаний элементов в образцах сравнения самородного золота по Au $L\alpha$ -линии

приведены в таблице 16, а в образцах сравнения сульфидных минералов в таблице 17. После знака «±» в таблицах 16–17 приведён доверительный интервал.

Таблица 15. Массивные образцы сравнения для проведения РСМА тонкодисперсного золота в сульфидных матрицах, содержания в мас. %

Самородное золото	Ag	Au	Минерал	S	Fe	Cu	Zn	As
1000 ‰	0	100	Пирит	53.46	46.54	—	—	—
900 ‰	10	90	Арсенопирит	19.62	34.30	—	—	46.01
850 ‰	15	85	Халькопирит	34.94	30.43	34.62	—	—
750 ‰	25	75	Сфалерит	32.94	—	—	67.06	—

Таблица 16. Результаты определения содержаний золота и серебра в образцах сравнения с использованием метода ZAF-коррекции (5 измерений)

Образец сравнения	Au 1000 ‰	Au 900 ‰	Au 850 ‰	Au 750 ‰
Ag, мас. %	0.2±0.4	9.7±0.4	14.8±0.5	25.2±0.9
Au, мас. %	99.8±0.6	89.4±1.4	84.9±0.7	74.5±1.4
Сумма, мас. %	100.0±0.6	99.1±1.7	99.7±0.4	99.7±1.0

Таблица 17. Результаты определения содержаний матричных элементов в образцах сравнения с использованием метода ZAF-коррекции

Образец сравнения	Пирит	Арсенопирит	Халькопирит	Сфалерит
S, мас. %	53.5±0.4	20.0±0.7	34.6±0.7	33.0±0.6
Fe, мас. %	46.7±0.3	34.3±1.5	30.3±1.1	—
Cu, мас. %	—	—	34.5±0.6	—
Zn, мас. %	—	—	—	66.9±0.7
As, мас. %	—	45.6±0.7	—	—
Сумма, мас. %	100.2±0.5	99.8±1.0	99.54±1.0	100.0±0.6

По данным таблиц 16–17 доверительный интервал результатов определения содержаний не превышает 1.7 мас. %, что сопоставимо с общей точностью метода РСМА.

В таблице 18 приведены поправки, использованные для расчёта содержаний элементов в массивных образцах сульфидных минералов и самородного золота с помощью программного обеспечения микроанализатора Superprobe JXA-8200 в рамках метода ZAF-коррекции (описание поправок дано в разделе 1.4). Эти поправки были получены для результатов измерений аналитических линий на ЭДС в соответствии с условиями измерений в таблице 14. Результирующая поправка ZAF определяется как произведение отдельных поправок Z , A и F .

Таблица 18. Поправки, использованные для расчёта содержаний в рамках метода ZAF-коррекции (пример для сульфидных минералов и самородного золота в рудах месторождения Наталкинское)

Компонент (минерал)	Элемент	Содержание, %		Коррекционные поправки			
		мас.	атом.	ZAF	Z	A	F
Пирит	S	55.3	68.3	0.914	1.042	0.878	1.000
	Fe	44.8	31.7	1.056	1.026	1.029	1.000
Арсено- пирит	S	20.3	34.4	1.148	0.952	1.206	1.000
	Fe	31.0	30.2	0.916	0.932	1.029	0.955
	As	48.8	35.4	1.535	1.085	1.416	1.000
Халько- пирит	S	37.0	52.1	0.993	1.004	0.989	1.000
	Fe	31.2	25.3	0.977	0.987	1.025	0.967
	Cu	31.8	22.6	1.138	1.098	1.036	1.000
Сфалерит	S	39.9	57.6	1.066	1.002	1.064	1.000
	Zn	60.1	42.5	1.099	1.094	1.004	1.000
Au 750 ‰	Ag	25.4	38.4	1.279	0.900	1.421	1.000
	Au	74.6	61.6	1.060	1.045	1.014	1.000
Au 800 ‰	Ag	20.1	31.4	1.294	0.892	1.451	1.000
	Au	79.9	68.6	1.047	1.035	1.011	1.000

Для приведённого набора компонентов наибольший вклад в результирующую ZAF-поправку вносят поправки на атомный номер Z и на поглощение A . При обработке результатов измерений содержаний в массивных образцах было зафиксировано, что Z -поправка может превышать 10 % для серебра, A -поправка для серы доходит до 10–21 %, а для мышьяка и серебра составляет более 40%. Значимая поправка на флуоресценцию F на уровне 3–5 % наблюдается для железа в арсенопирите и халькопирите. Для золота в отдельных случаях F -поправка может доходить до 0.1 %. Типичные ЭДС-спектры массивных зёрен минералов приведены в Приложении Д.

В целом, результирующие ZAF-поправки для элементов в сульфидных минералах обычно составляют 10–15 %, но для мышьяка в арсенопирите в некоторых случаях поправка превышает 50 %. Для золота ZAF-поправка обычно составляет 4–6 %, а для серебра доходит до 30 %.

4.3. Оценка состава природного тонкодисперсного золота в минералах с помощью трендов содержаний

4.3.1. Включения в арсенопирите

На рисунке 47 приведено изображение включений сложной конфигурации самородного золота в арсенопирите в режиме BSE, а в таблице 19 соответствующие результаты измерений с использованием ЭДС в обозначенных точках 1-5.

Таблица 19. Результаты определения состава в точках на рисунке 47

Точка измерения	Содержание, мас. %				
	Au	Ag	Fe	As	S
1	58.7	19.1	6.9	10.6	4.8
2	57.2	19.2	8.1	11.6	4.0
3	74.5	25.5	—	—	—
4	73.3	26.8	—	—	—
5	—	—	30.4	50.4	19.2

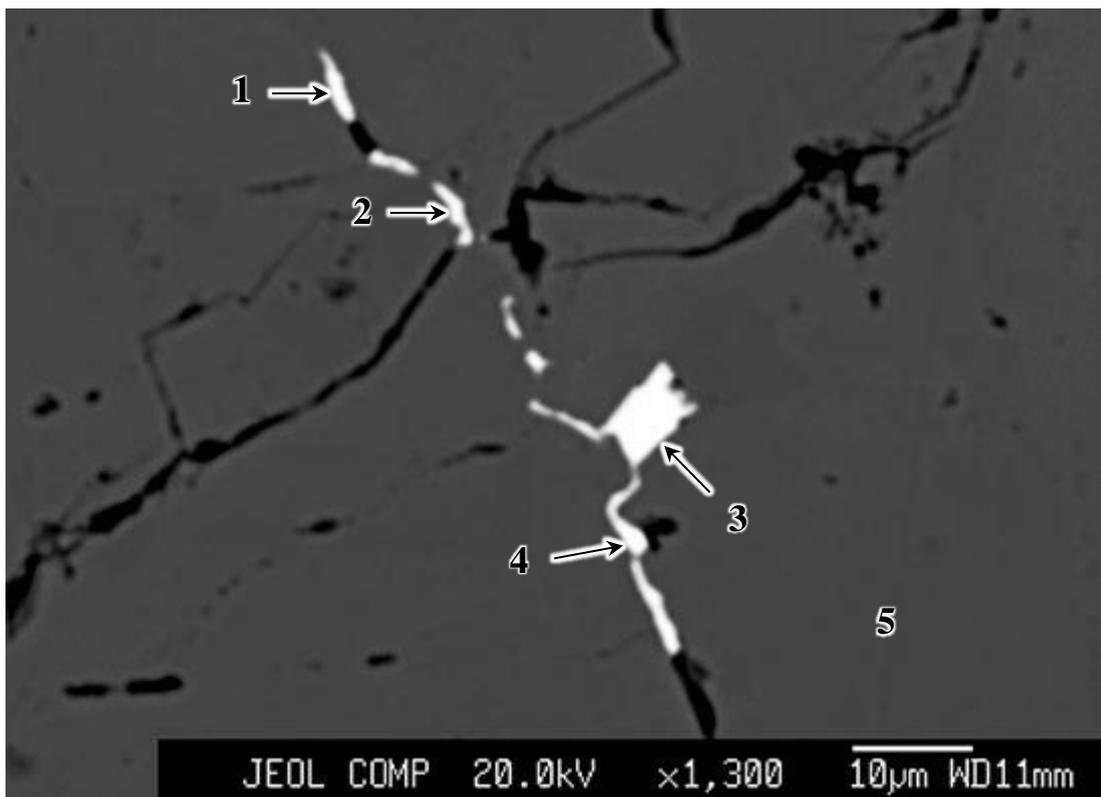


Рисунок 47. Изображение включений самородного золота в арсенопирите

В данном случае состав отдельных массивных фрагментов включений (таких как включение 3 на рисунке 47 размером около 7 мкм) может быть определён без применения специальных процедур, однако измерения нитевидных фрагментов (1, 2) могут быть проведены только с «захватом» элементов матрицы, поскольку их размер меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения. РСМА крупных включений самородного золота в арсенопирите (таких как фрагмент 3) размером более 3 мкм показал, что пробность золота в отобранных зёрнах составляет 750–800 ‰.

Как видно из таблицы 19, мелкие фрагменты включения (1, 2) на рисунке 47 размером от 0.8 до 1.5 мкм не удаётся проанализировать без «захвата» элементов матрицы. Типичный спектр тонкодисперсного включения самородного золота в матрице арсенопирита приведён на рисунке 48.

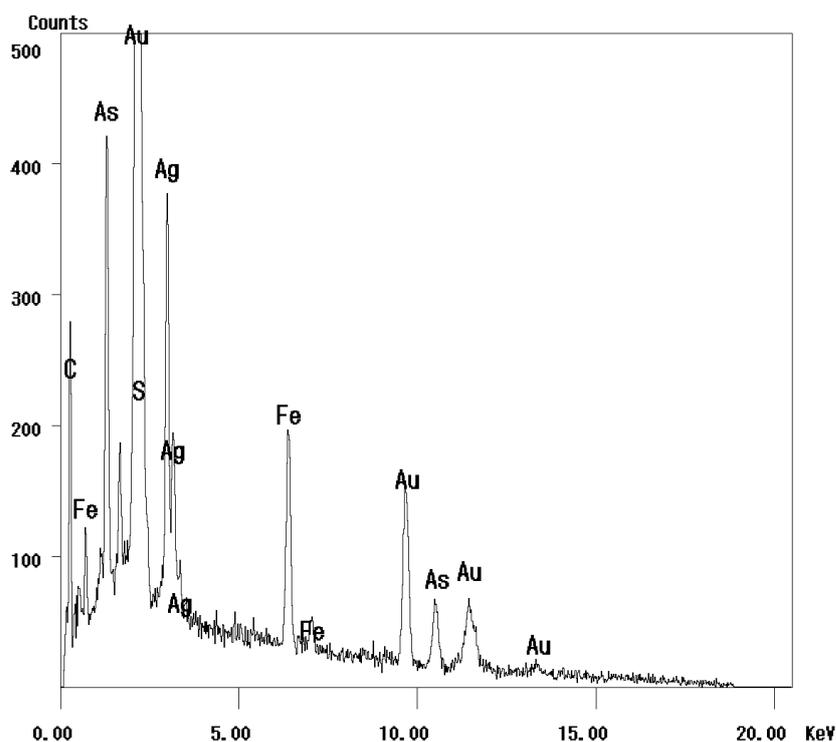


Рисунок 48. ЭДС-спектр от тонкодисперсного самородного золота в матрице арсенопирита, размер включения которого меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце

Пробность тонкодисперсных фрагментов золота при «нормировке» содержаний получается ниже, чем пробность массивных фрагментов одной и той же группы включений, поэтому процедура «нормировки» содержаний в данном случае не может гарантировать получение надёжного результата. Кроме того, необходимо также учитывать возможную неоднородность включений.

На рисунке 49 приведены карты распределения интенсивности характеристического рентгеновского излучения Au $L\alpha$ - и Ag $L\alpha$ -линий, а также изображение в режиме BSE для фрагмента включения, показанного на рисунке 46а. Видно неоднородное распределение интенсивности аналитического сигнала для излучения Au $L\alpha$ - и Ag $L\alpha$ -линий. Наблюдаемая на изображении в режиме BSE ширина золота в трещине варьировала в диапазоне 0.5–2 мкм. Оценку содержаний проводили в области высоких интенсивностей Au $L\alpha$ -линии поперёк трещины с золотом (красные зоны на рисунке 49а) на ВДС, чтобы учесть возможную неоднородность состава включений, которые содержат не только золото, но и серебро.

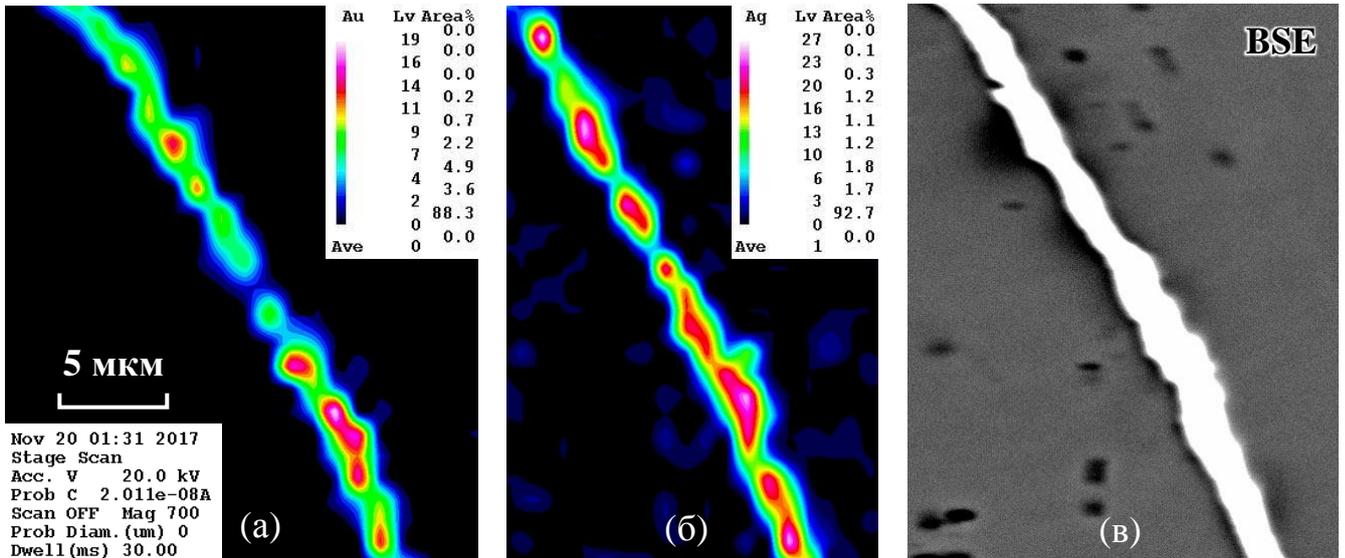


Рисунок 49. Изображения неоднородного по составу включения самородного золота: в рентгеновских лучах Au $L\alpha$ - (а) и Ag $L\alpha$ -линий (б) и в обратно рассеянных электронах (в). Градации цвета на картах от белого до чёрного соответствуют интенсивности излучения от максимальной до минимальной.

На рисунках 50–53 приведены тренды содержаний элементов – Au и Ag, полученные по результатам измерений вдоль трещины, заполненной самородным золотом. На рисунках 50–51 золото определяли по Au $L\alpha$ -линии, а на рисунках 52–53 по Au $M\alpha$ -линии. Серебро, железо, серу и мышьяк определяли по линиям из таблицы 14. Коэффициенты детерминации для трендов S→Au составляют 0.96–0.98, а для других трендов 0.99. Несколько более высокая погрешность определения серы связана с погрешностью измерения и неопределённостью матричной коррекции для длинноволнового излучения S $K\alpha$ [30].

Оценки содержания Au и Ag в арсенопирите, полученные путём экстраполяции трендов в область нулевых содержаний элементов матрицы, суммированы в таблице 20: для трендов после знака «±» приведена величина стандартного отклонения $(S_0)_{\text{trend}}$ оценки содержания, рассчитанная по формуле (65) (определяется из уравнения линейной регрессионной зависимости (64), соответствующей линии тренда). Для «нормировки» приведена величина стандартного отклонения $(S_0)_{\text{norm}}$, рассчитанная по формуле (67), которая характеризует близость друг другу нормированных значений для серии

измерений в разных областях включения в диапазоне содержаний Au и Ag.

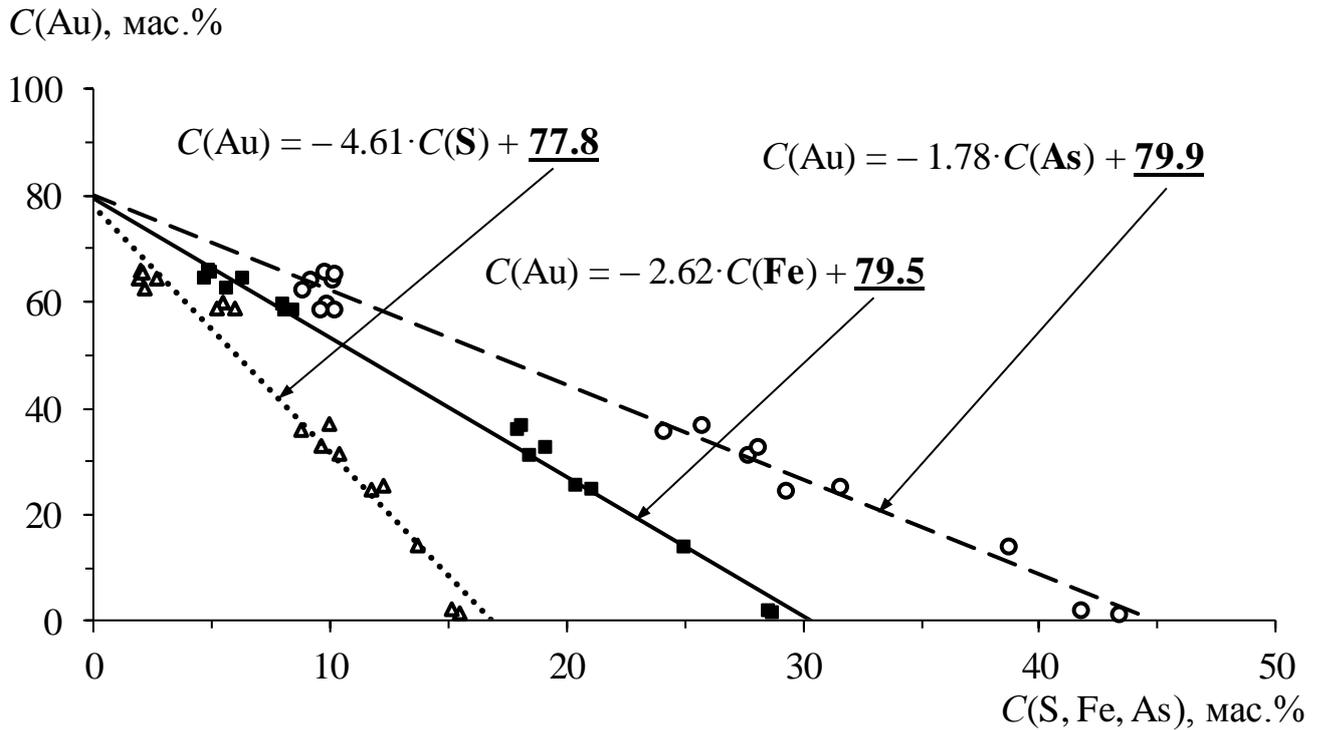


Рисунок 50. Тренды содержаний $\text{S} \rightarrow \text{Au}$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Au}$ и $\text{As} \rightarrow \text{Au}$, полученные при определении содержания золота по $\text{Au } L\alpha$ -линии

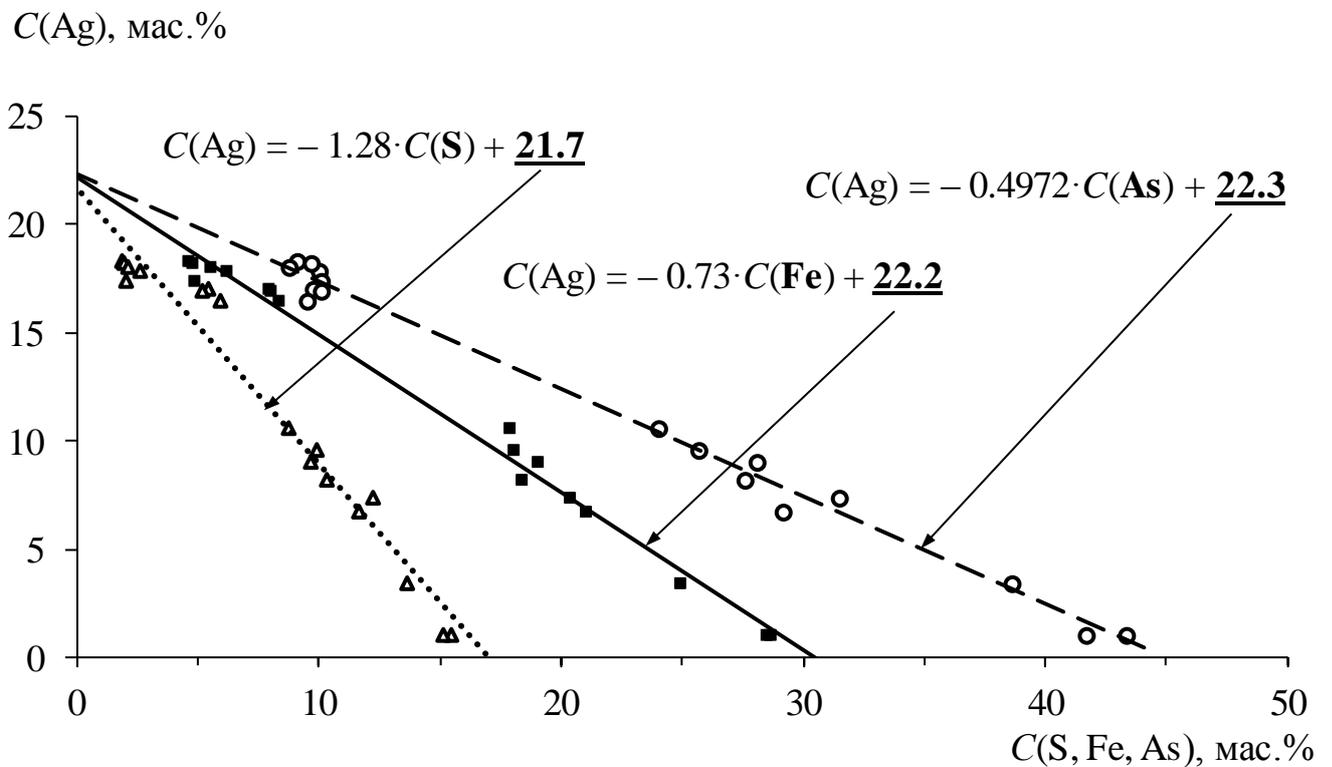


Рисунок 51. Тренды содержаний $\text{S} \rightarrow \text{Ag}$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Ag}$ и $\text{As} \rightarrow \text{Ag}$, полученные при определении содержания золота по $\text{Au } L\alpha$ -линии

C(Au), мас.%

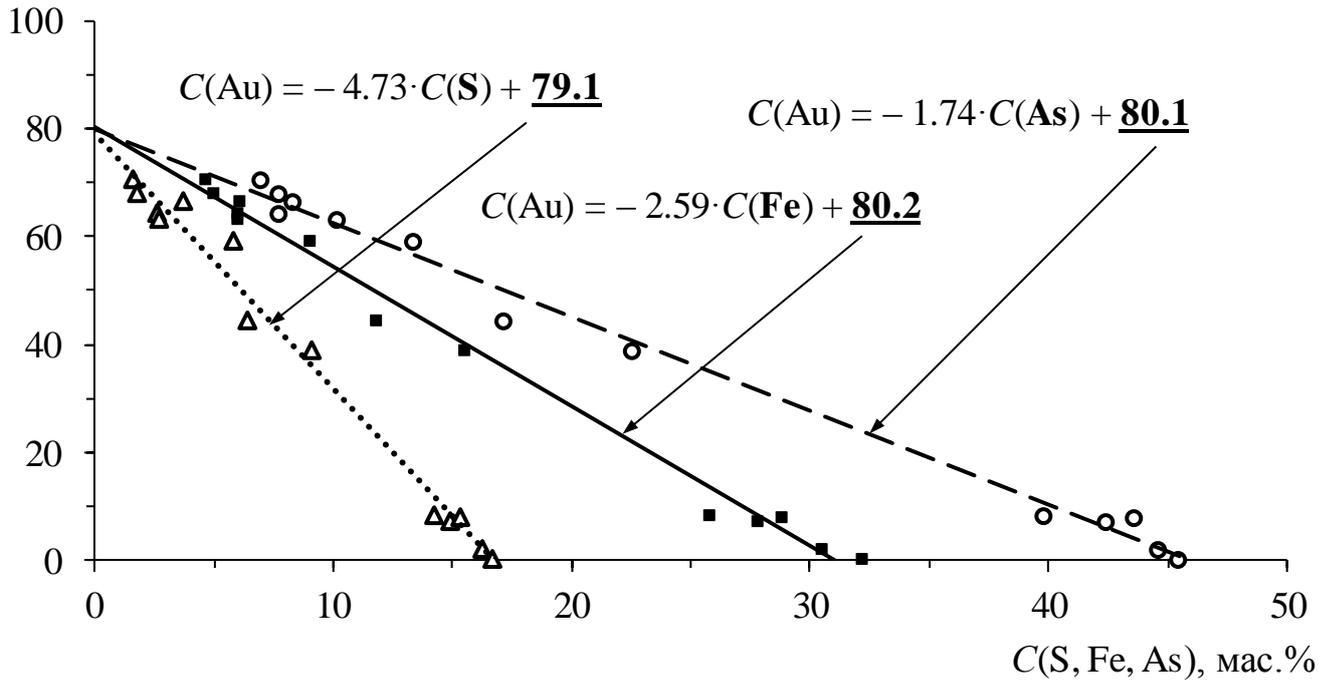


Рисунок 52. Тренды содержаний S→Au, Fe→Au и As→Au, полученные при определении содержания золота по Au Mα-линии

C(Ag), мас.%

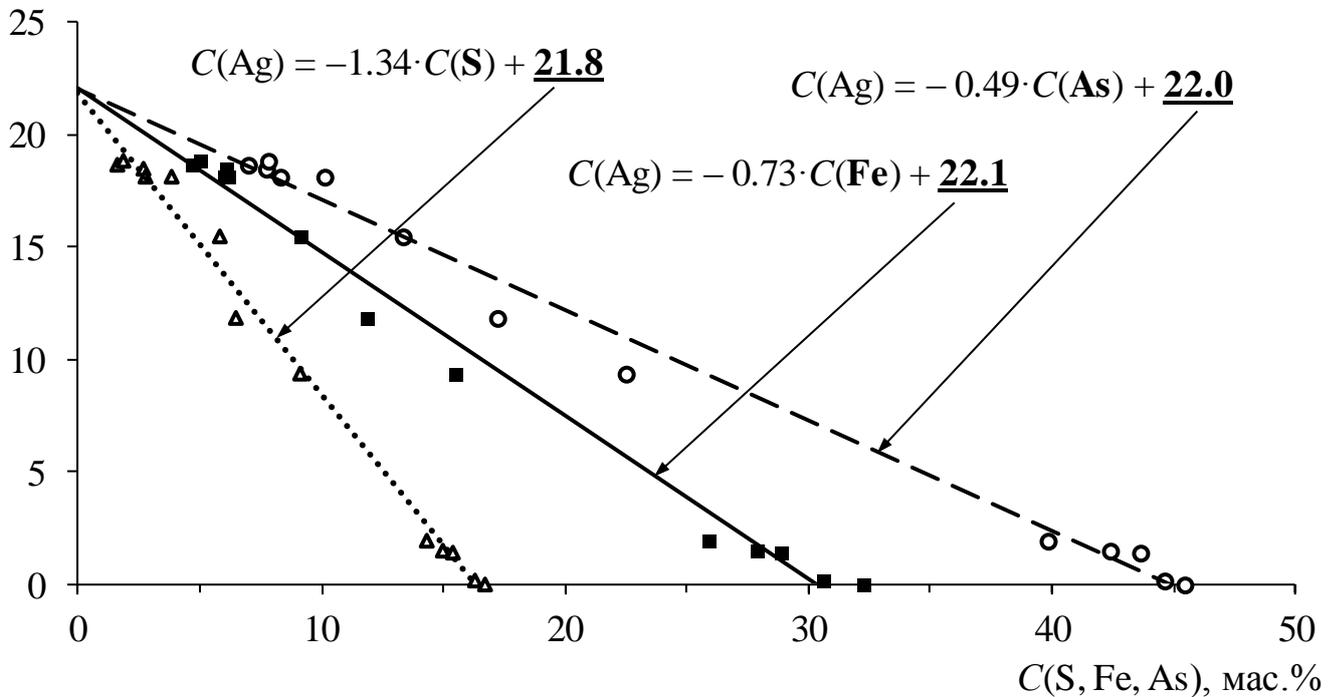


Рисунок 53. Тренды содержаний S→Ag, Fe→Ag и As→Ag, полученные при определении содержания золота Au Mα-линии

Таблица 20. Результаты оценки состава тонкодисперсного самородного золота в арсенопирите по трендам содержаний, приведённым на рисунках 50–53

Линия золота	Au, мас. %			Ag, мас. %		
	S→Au	Fe→Au	As→Au	S→Ag	Fe→Ag	As→Ag
Au Lα	77.8±2.2	79.5±1.1	79.9±1.4	21.7±0.6	22.2±0.3	22.3±0.3
	«Нормировка»: 76.6±5.1			«Нормировка»: 23.4±5.1		
Au Mα	79.1±1.8	80.2±1.4	80.1±1.3	21.8±0.4	22.1±0.5	22.0±0.4
	«Нормировка»: 82.2±6.4			«Нормировка»: 17.8±6.4		

По данным таблицы 20 определённое с помощью трендов содержание золота в арсенопирите составляет 79–80 мас. % и $(S_0)_{\text{trend}} \lesssim 2$ мас. %, а содержание серебра 21–22 мас. % и $(S_0)_{\text{trend}} < 1$ мас. %. Результаты прямых измерений, для обработки которых применялась только ZAF-коррекция, показали, что максимальное обнаруженное содержание золота составляет 70 мас. %, а серебра 18 мас. %. Эти значения значительно меньше, чем содержания, полученные с помощью трендов. Исключение из результатов РСМА элементов матрицы и «нормировка» содержаний для набора данных, по которым построены тренды на рисунках 50–53, в соответствии с выражением (66) приводит оценкам, которые более чем на 5 мас. % отличаются для измерений по Au Lα- и Au Mα-линии, при этом $(S_0)_{\text{norm}} > 5$ мас. %.

Стандартные отклонения, характеризующие близость друг другу нормированных значений для серии измерений, значительно выше, чем стандартные отклонения линейной регрессионной зависимости. Для «нормировки» стандартное отклонение составляет более 5 %, а для трендов менее 2 %, а в ряде случаев менее 1 %. Определение содержания золота и серебра во включении с помощью построенных трендов приводит к более достоверной оценке с меньшей неопределённостью.

4.3.2. Включения в пирите и халькопирите

В рудах Наталкинского месторождения тонкодисперсное золото ассоциирует также с пиритом и халькопиритом. Кроме того, встречаются включения, приуроченные к зёрнам двух минералов одновременно. В этом случае определение состава самородного золота может быть затруднено даже с использованием трендов содержаний, поскольку часть электронов зонда может возбуждать матрицу двух разных минералов одновременно. Состав наиболее крупных включений может быть определён с помощью трендов при условии, что линия измерений будет выстроена от центра включения в сторону зерна одного из минералов.

На рисунке 54 приведён пример включения самородного золота, расположенного на грани халькопирита, находящегося в пирите. Для построения трендов содержаний и оценки состава включений проводили измерения с помощью ВДС вдоль красных линий на рисунке 54: вдоль линии 1 измерения для трендов в пирите (тренды приведены на рисунках 55–56), а вдоль линии 2 – измерения для трендов в халькопирите (тренды приведены на рисунках 57–58). Результаты суммированы в таблице 21.

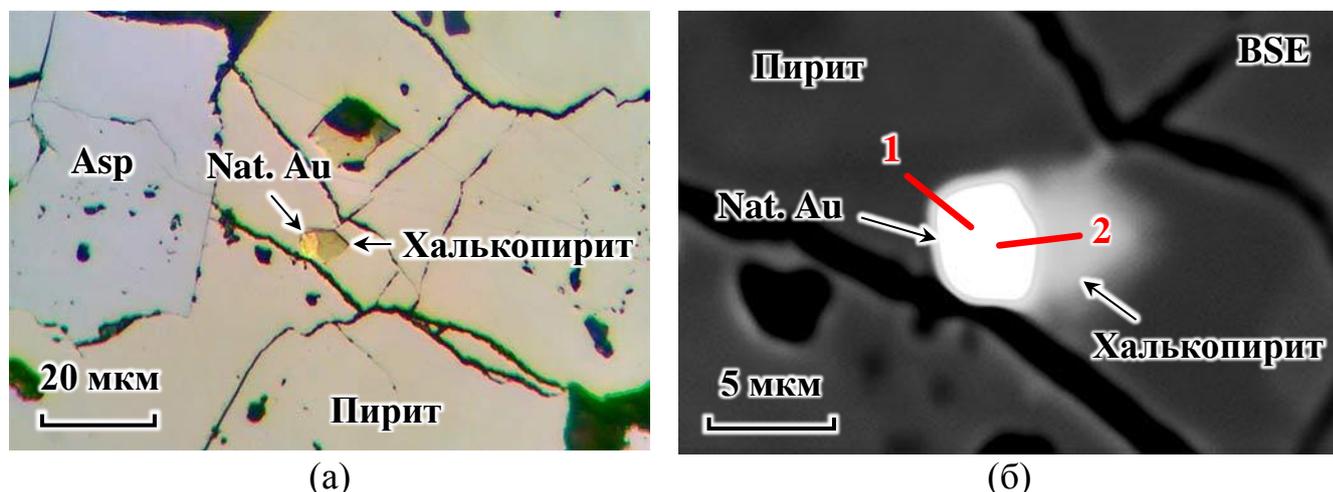


Рисунок 54. Изображения включения самородного золота (Au) в окружении двух минералов: халькопирита и пирита: (а) под оптическим микроскопом; (б) в режиме BSE. Измерения для построения трендов 1 и 2 проводили вдоль красных линий

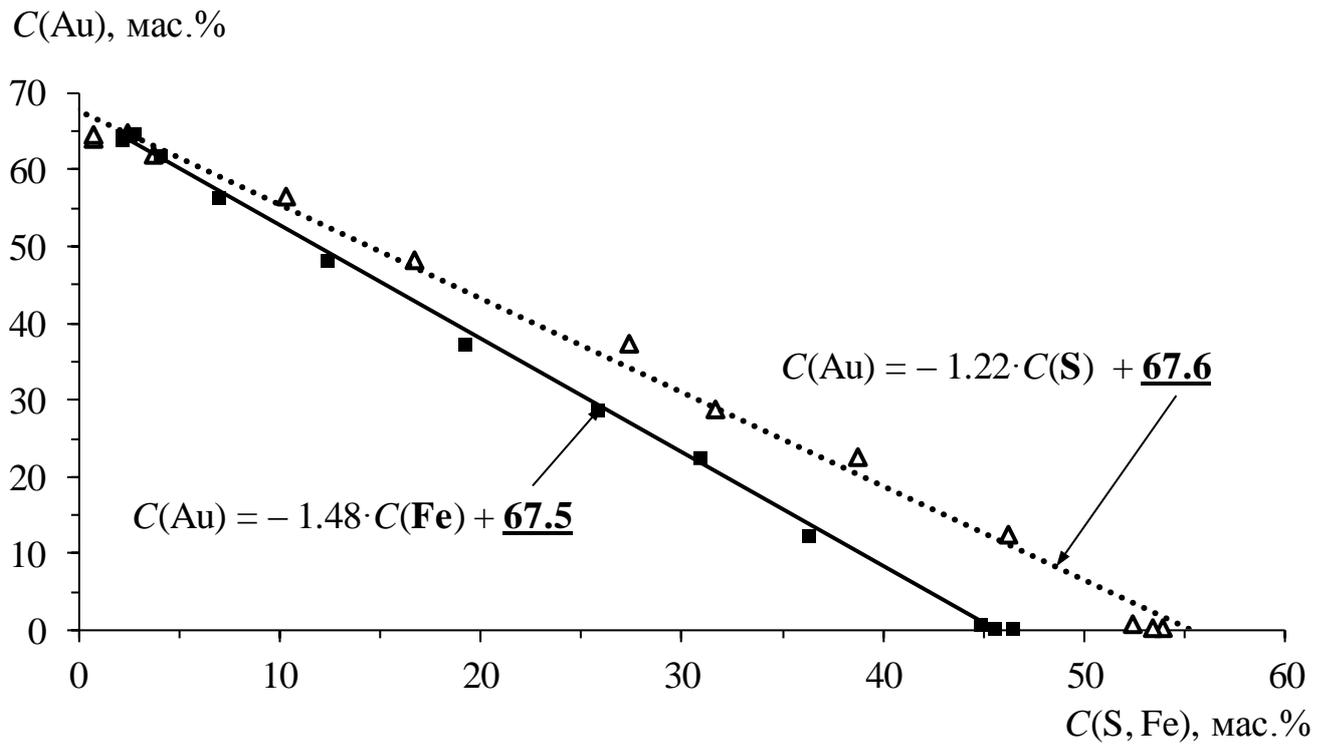


Рисунок 55. Тренды содержаний в пирите вдоль линии 1: $\text{S} \rightarrow \text{Au}$ и $\text{Fe} \rightarrow \text{Au}$

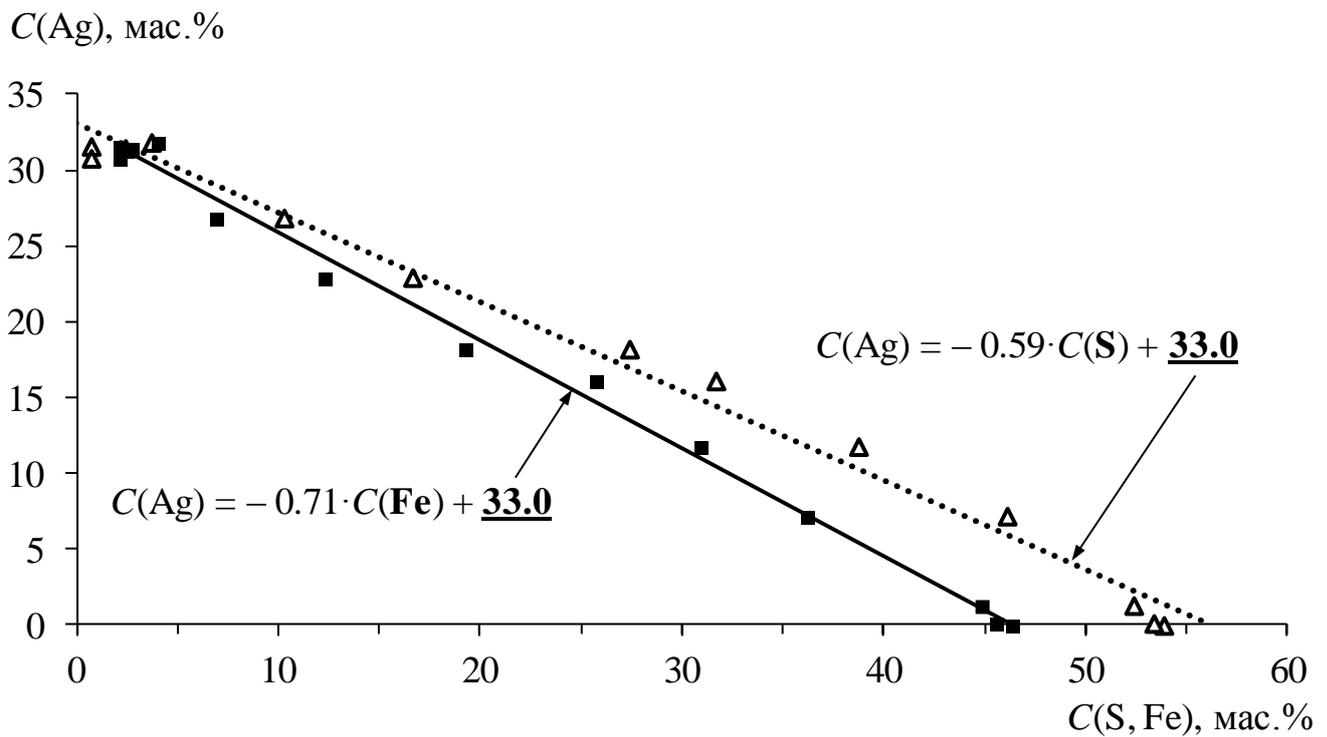


Рисунок 56. Тренды содержаний в пирите вдоль линии 1: $\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ и $\text{Fe} \rightarrow \text{Ag}$

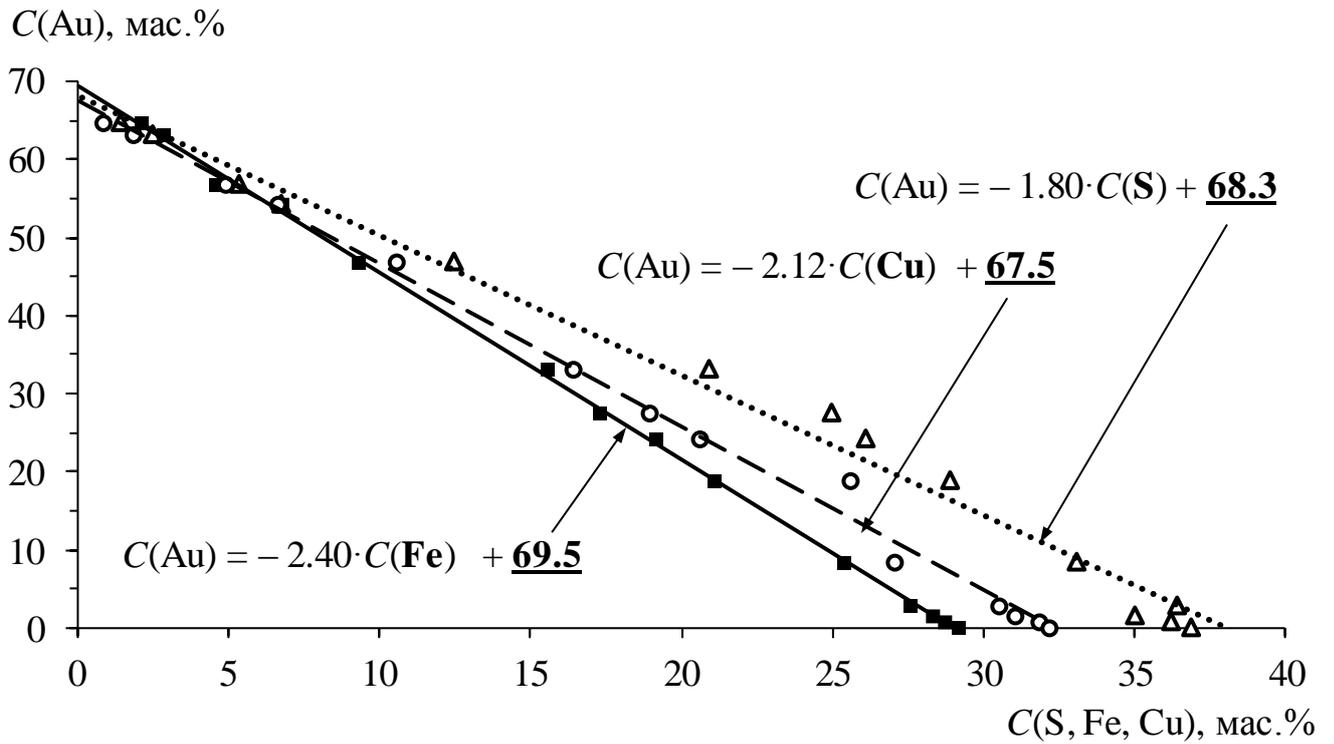


Рисунок 57. Тренды содержаний в халькопирите вдоль линии 2:

$\text{S} \rightarrow \text{Au}$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Au}$ и $\text{Cu} \rightarrow \text{Au}$

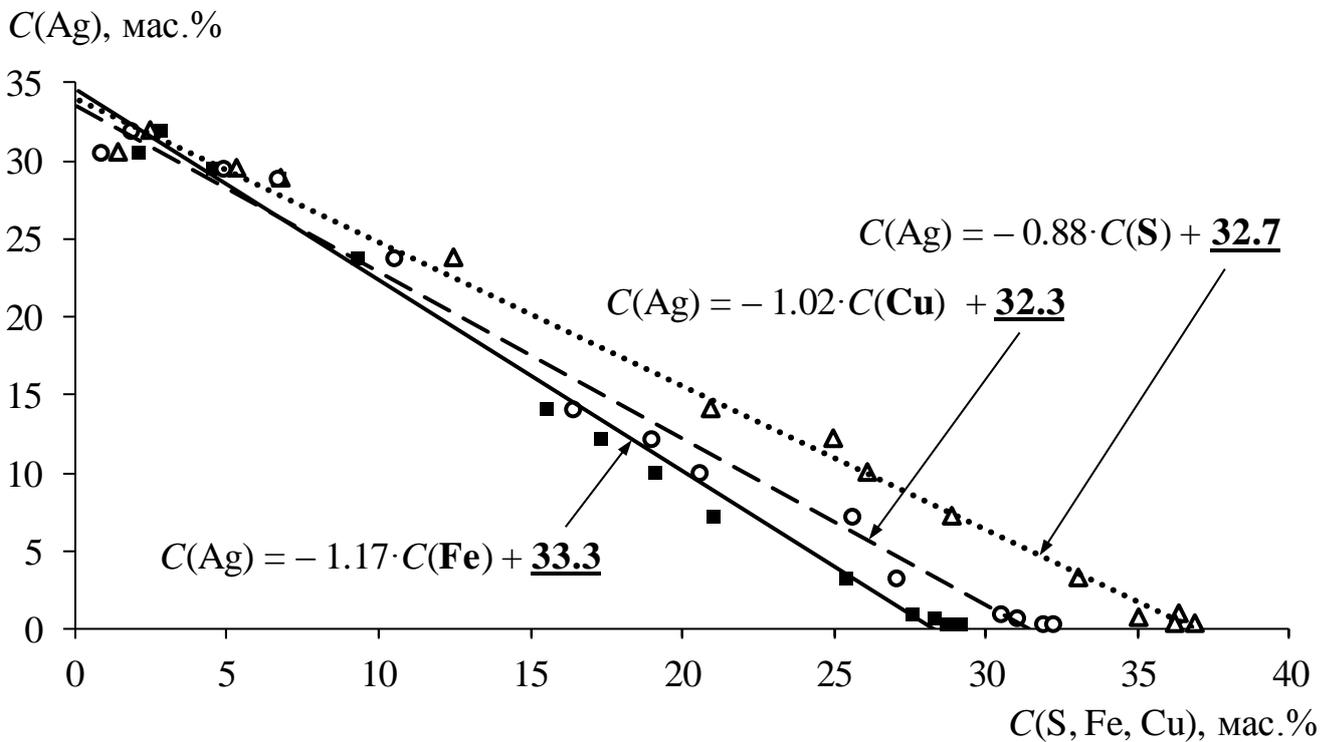


Рисунок 58. Тренды содержаний в халькопирите вдоль линии 2:

$\text{S} \rightarrow \text{Ag}$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Ag}$ и $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$

Таблица 21. Результаты оценки состава тонкодисперсного самородного золота в халькопирите и пирите по трендам содержаний, приведённым на рисунках 55–58

Тренд	Au, мас. %			Ag, мас. %		
	S→Au	Fe→Au	Cu→Au	S→Ag	Fe→Ag	Cu→Ag
1. Пирит	67.5±0.5	67.6±0.9	—	33.0±0.4	33.0±0.6	—
	«Нормировка»: 65.8±9.3			«Нормировка»: 34.2±9.3		
2. Халькопирит	68.3±1.3	69.5±0.4	67.5±0.9	32.7±0.5	33.3±0.5	32.3±0.4
	«Нормировка»: 67.9±7.5			«Нормировка»: 32.2±7.5		

Из таблицы 21 видно, что по трендам в пирите содержание золота составляет 68 мас. %, а серебра 33 мас. %; по трендам в халькопирите содержание золота 68–70 мас. %, а серебра 32–33 мас. %. Для всех трендов стандартное отклонение оценки содержания $(S_0)_{\text{trend}} \lesssim 1$ мас. % и коэффициент детерминации 0.99. Результаты прямых измерений, для обработки которых применялась только ZAF-коррекция, показали, что максимальное обнаруженное в образце содержание золота составляет 68 мас. %, а серебра 31 мас. %. Исключение элементов матрицы и «нормировка» содержаний на 100 % для набора данных, по которым построены тренды на рисунках 55–58, приводят к правильной оценке содержания при построении трендов для золота в халькопирите, однако для случая золота в пирите «нормировка» содержаний приводит заниженному результату. Об этом свидетельствуют результаты определения состава массивных включений, находящихся в этом же зерне минерала, содержание золота в которых составляет 68 мас. %, в то время как «нормировка» для набора измерений вдоль линии 1 для тонкодисперсного включения приводит к значению 66 мас. %.

Таким образом, определение содержания Au и Ag с помощью построенных трендов приводит к достоверной оценке, неопределённость которой может быть в 2–17 раз ниже, чем при проведении процедуры «нормировки» содержаний на 100 % с последующим исключением из результатов элементов матрицы.

4.3.3. Включения в сфалерите

В сфалерите тонкодисперсное золото встречается значительно реже, чем в арсенопирите и пирите. При изучении зёрен минералов было обнаружено необычное крупное включение самородного золота в сфалерите. На рисунке 59 приведено изображение этого включения, ширина которого составляет около 5 мкм. Измерения на ВДС проводили вдоль красной линии.

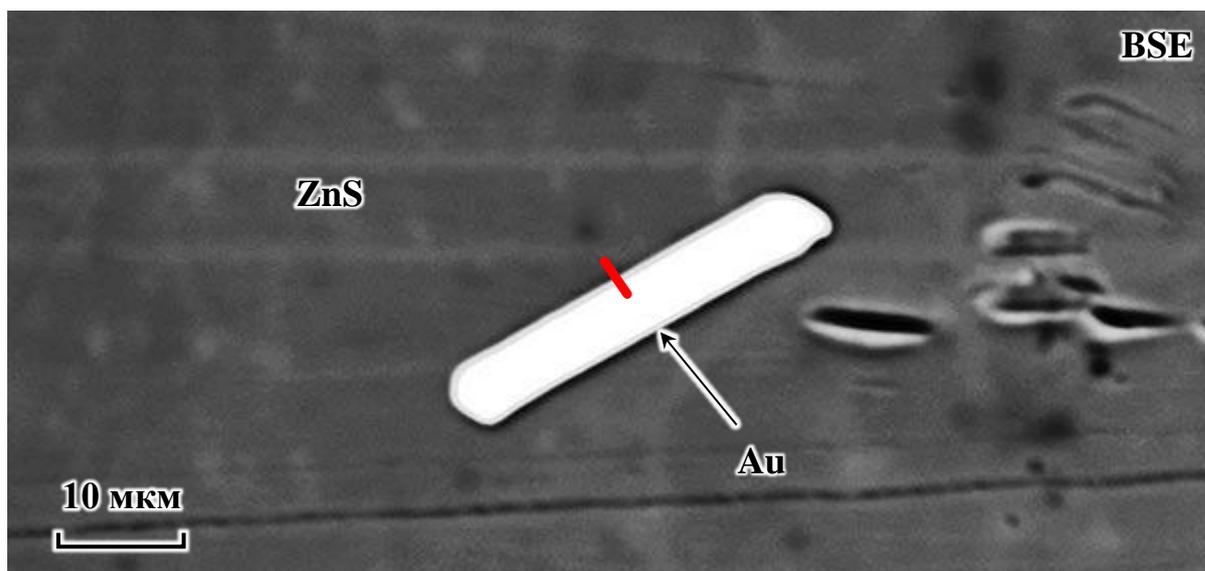


Рисунок 59. Изображение тонкой пластины высокопробного самородного золота (Au), находящегося в матрице минерала сфалерита (ZnS) в режиме BSE

РСМА в нескольких точках по центру включения на рисунке 59 показал следующие содержания элементов: Au 80–85 мас. %, Ag 17–18 мас. %, S около 2 мас. % и Zn 4–5 мас. %, однако Zn L-линия в ЭДС-спектре не наблюдается (рисунок 60).

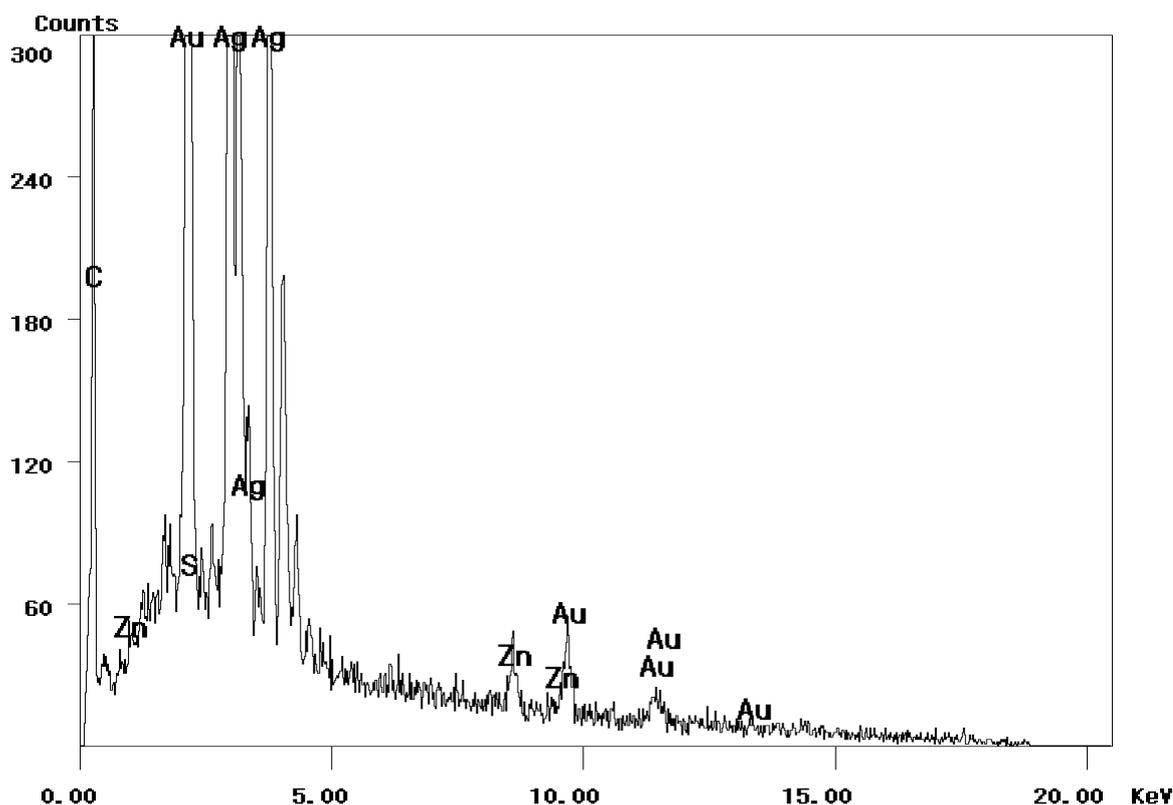


Рисунок 60. ЭДС-спектр в точке по центру тонкой пластины самородного золота в матрице минерала сфалерита

Принимая во внимание спектр на рисунке 60 можно предположить, что включение на рисунке 59 представляет собой тонкую пластину. В этом случае генерация рентгеновского излучения может происходить под этой пластиной в матрице и это обстоятельство не позволяет определить достоверный состав включения. Построение тренда Au→Zn (рисунок 61) приводит к значению содержания Au 89.3 ± 0.9 мас. %. Коэффициент детерминации тренда 0.99. «Нормировка» содержаний Au и Ag на 100 % с последующим исключением элементов матрицы приводит к значению содержания Au 81.3 ± 5.7 мас. %. С учётом того, что массивные включения в других зёрнах сульфидных минералов из этой же выборки проб в основном были представлены высокопробным самородным золотом 850–900 ‰, очевидно, что оценка состава с помощью тренда Au→Zn позволяет повысить точность определения содержания золота на 5–9 мас. % по сравнению с прямым измерением содержаний без учёта влияния матрицы или с использованием процедуры «нормировки» содержаний на 100 % с последующим исключением из результатов РСМА элементов матрицы.

C(Au), мас.%

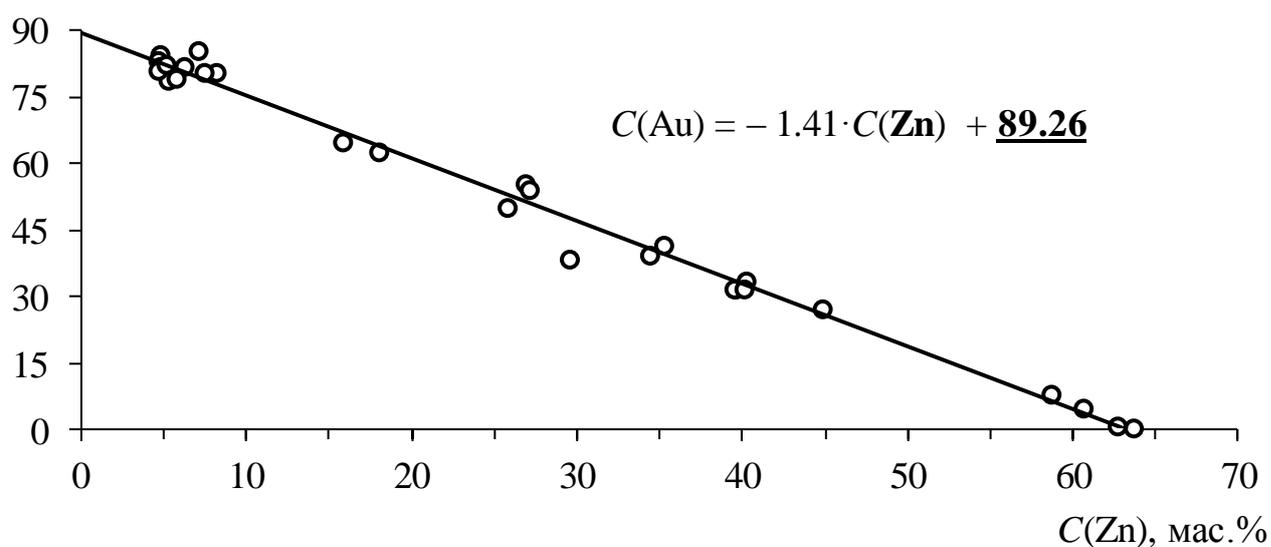


Рисунок 61. Тренд содержаний Au→Zn, полученный при проведении серии измерений тонкой пластины высокопробного самородного золота в сфалерите вдоль красной линии на рисунке 59

Таким образом, использование трендов позволяет оценить состав тонких включений, размер которых сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце, причём не только в продольном направлении (по поверхности образца), но и в поперечном направлении (по глубине образца). Как было показано, с виду массивное включение на изображении в режиме BSE в реальности может оказаться тонкодисперсным из-за малого поперечного размера. Однако, оценка непосредственно толщины тонкодисперсных включений при проведении РСМА и РЭМ возможна, как правило, только при ионном травлении образца. В этой связи при интерпретации результатов РСМА не всегда удаётся установить: является ли матричный элемент примесным во включении или происходит так называемый «захват» матрицы вследствие малой толщины включения. Поскольку для каждого типа рудной формации перечень возможных элементов-примесей в самородном золоте, как правило, хорошо известен, задача определения пробности тонкодисперсного золота в большинстве случаев может быть решена путём построения трендов содержаний.

Выводы к главе 4

Способ оценки содержаний основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсных включений самородного золота в матрице сульфидных минералов был опробован на примере проведения рентгеноспектрального микроанализа природных зёрен четырёх золотоносных минералов: арсенопирита, пирита, халькопирита и сфалерита. Образцы были отобраны из руд месторождения Наталкинское, которое является одним из крупнейших объектов золотодобычи в России. Исследования проведены на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (Jeol ltd) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Впервые было показано, что в природных объектах с помощью трендов содержаний можно не только оценить состав включений, размер которых меньше, чем пространственное разрешение РСМА, но и определить погрешность полученных таким образом результатов.

Проведено сопоставление предложенного способа с процедурой «нормировки» содержаний элементов включения на 100 % с последующим исключением из результатов РСМА элементов матрицы. Данная процедура часто применяется на практике для оценки состава тонкодисперсных включений размером около 1 мкм и менее при РСМА, однако неопределённость полученной таким образом оценки неизвестна. Установлено, что стандартное отклонение линейной регрессии трендов в 2–17 раз меньше, чем стандартное отклонение, характеризующее близость друг другу нормированных значений для серии измерений в разных локальных областях включения в диапазоне содержаний Au и Ag.

Предложенный способ позволяет оценить содержание Au и Ag в природных включениях самородного золота с показателем точности до 1–4 мас. % к опорным значениям, полученным при исследовании массивных образцов идентичного состава. С учётом полученных метрологических характеристик можно утверждать, что разработанный способ позволяет проводить количественный анализ тонкодисперсного самородного золота в сульфидных минералах в тех случаях, когда размер включений меньше, чем локальность метода РСМА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модификация Монте-Карло модели Лава, Кокса и Скотта, позволяющая проводить расчёт интенсивности аналитического сигнала во включениях, находящихся в гомогенных матрицах. Получены аппроксимирующие выражения, позволяющие оценить локальность РСМА для элементов, представляющих интерес при изучении минералов золоторудных месторождений.

По результатам проведённых исследований разработан способ определения содержания основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсных включений самородного золота микронных и субмикронных размеров в матрице сульфидных минералов для тех случаев, когда размер включений сопоставим или меньше размера области генерации рентгеновского излучения в образце (менее 3 мкм), характеризующей пространственное разрешение метода РСМА. Способ обоснован посредством моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом методом Монте-Карло. Экспериментальная проверка способа выполнена на специально подготовленном образце пирита с напылённым слоем чистого золота. Апробация способа проведена на примере анализа природных минералов с тонкодисперсным золотом из руд месторождения Наталкинское, являющегося одним из крупнейших в России. На основе результатов моделирования и экспериментальных данных разработаны практические рекомендации по использованию предложенного способа для определения пробности тонкодисперсного самородного золота.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ оценки содержаний основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсного золота в матрице пирита для тех случаев, когда размер включений сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения (0.5–3 мкм). Способ основан на экстраполяции зависимости между интенсивностями аналитического сигнала элемента включения и элемента матрицы в область, где интенсивность аналитического сигнала элемента матрицы стремится к нулю.

2. Обоснование способа выполнено на основе результатов моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом методом Монте-Карло с использованием 2D- и 3D-модели. Показано, что 2D-модель, которая значительно проще в реализации по сравнению с 3D-моделью, может быть использована для описания зависимости интенсивности аналитического сигнала от размера включений в сульфидной матрице для аналитических линий с энергией более 3 кэВ.

3. Предложены аппроксимирующие выражения для оценки локальности электронно-зондового микроанализа в зависимости от атомного номера для элементов, представляющих интерес при изучении сульфидных минералов золоторудных месторождений. Полученные выражения позволяют оценить пространственное разрешение для элементов, определяемых по аналитическим линиям *K*-серии (с атомным номером в диапазоне от 11 до 34), и некоторых элементов, определяемых по аналитическим линиям *L*-серии (с атомным номером в диапазонах от 44 до 50 и от 74 до 82).

4. Проверка предложенного способа на специально подготовленном искусственном образце пирита с напылённым слоем чистого золота шириной около 1 мкм показала, что содержание золота в искусственном образце составляет 98 ± 2 мас. % и это соответствует известному составу напылённого слоя. Установлено, что содержание золота, определённое без использования предложенного способа, систематически занижено по сравнению с истинным

содержанием, соответствующим чистому золоту, и достигает максимального значения 76 мас. %, что существенно меньше, чем в чистом золоте.

5. Выявлено, что оценка погрешности определения состава тонкодисперсного золота с помощью разработанного способа меньше в 2–17 раз, чем при использовании процедуры «нормировки», предполагающей исключение из результатов РСМА элементов матрицы и нормирование содержаний элементов включения на 100 %.

6. Разработанный способ продемонстрирован на примере определения пробности природного тонкодисперсного золота в арсенопирите, пирите, халькопирите и сфалерите. Способ позволил оценить содержание золота в диапазоне содержаний от 65 до 90 мас. % с точностью от 0.4 до 2.2 мас. %, а также содержание серебра в диапазоне содержаний от 10 до 35 мас. % с точностью от 0.3 до 0.6 мас. %. Величина погрешности сопоставима с таковой для массивных образцов самородного золота.

Проведённые исследования позволяют оптимизировать процедуры проведения РСМА и повысить качество обработки результатов измерений при изучении тонкодисперсного золота в сульфидных минералах.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Сокращения

ВДС – спектрометр с волновой дисперсией;

МК – расчёт методом Монте-Карло;

РСМА – рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

СВАДМ – метод статистических выборок аналитических данных для монокристаллов;

ФН – формы нахождения;

ЭДС – энергодисперсионный спектрометр;

BSE (от англ. backscattered electrons) – обратно рассеянные электроны;

D&R (от англ. Duncumb, Reed) – аппроксимация Данкамба-Рида;

MAP (от англ. map) – карты распределения интенсивности в рентгеновских лучах;

Nat. Au (от англ. Native Au) – самородное золото;

NIST (от англ. National Institute of Standards and Technology) – Национальный институт стандартов и технологий США;

SEI (от англ. secondary-electron imaging) – изображение во вторичных электронах.

Математические величины

A – атомная масса вещества;

E – энергия электрона, E_0 – начальная энергия электрона (соответствует ускоряющему напряжению), E_q – энергия ионизации q -оболочки (край поглощения соответствующего q -уровня K , L или M);

e – элементарный электрический заряд;

$f(\chi)$ – абсорбционный фактор;

J – средний потенциал ионизации атома;

l – свободный пробег электрона; l_{el} – между упругими столкновениями,

l_{inel} – между неупругими столкновениями;

N_A – число Авогадро;

N_e – количество траекторий;

N_s – количество интервалов, на которые разбивается длина траектории электрона;

n – число атомов в единице объёма;

p – прицельный параметр, p_0 – максимальный прицельный параметр;

Q – поперечное сечение ионизации атома;

R – фактор обратного рассеяния;

s – длина свободного пробега электрона, Δs – длина интервала траектории;

s_{\max} – максимальная длина пробега;

U – перенапряжение, $U = E_0 / E_q$;

Z – атомный номер;

z – координата глубины в образце;

ξ – случайное число, равномерно распределённое в интервале $(0, 1)$;

η – коэффициент обратного рассеяния электронов;

ϑ – угол рассеяния электрона;

θ – угол отбора излучения;

Θ – угол между направлением движения электрона и внутренней нормалью к поверхности образца;

(μ/ρ) – массовый коэффициент поглощения излучения;

ρ – плотность вещества;

σ – эффективное сечение рассеяния электрона, σ_{el} – упругого; σ_{inel} – неупругого;

v – скорость электрона;

$\varphi(\rho z)$ – функция распределения рентгеновского излучения по глубине образца;

Ω – телесный угол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. An Z., Li T.H., Wang L.M., Xia X.Y., Luo Z.M. Correction of substrate effect in the measurement of 8–25-keV electron-impact K-shell ionization cross sections of Cu and Co elements // *Physical Review A*, Vol. 54, No. 3, 1996. pp. 3067–3069. DOI 10.1103/physreva.54.3067
2. Armstrong J.T., Buseck P.R. A general characteristic fluorescence correction for the quantitative electron microbeam analysis of thick specimens, thin films and particles // *X-Ray Spectrometry*, Vol. 14, No. 4, 1985. pp. 172–182. DOI 10.1002/xrs.1300140408
3. Azzouzi M.El., Khouchaf L., Achahbar A. Monte Carlo Study of the Interaction Volume Changes by the Beam Skirt in VP-SEM // *Acta Physica Polonica A*, Vol. 132, No. 4, 2017. pp. 1393–1398. DOI 10.12693/APhysPolA.132.1393
4. Barnes S.-J., Cox R.A., Zientek M.L. Platinum-group element, Gold, Silver and Base Metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 152, No. 2, 2006. pp. 187–200. DOI 10.1007/s00410-006-0100-9
5. Belozeroва O., Pavlova L., Finkelshtein A. A Method of Electron-Probe X-Ray Spectrum Microanalysis of Individual Particles with the Size Factor Taken Into Account // *Industrial Laboratory*, Vol. 66, No. 9, 2000. pp. 565–568.
6. Belozeroва O.Yu., Finkelshtein A.L., Pavlova L.A. Electron-probe X-ray microanalysis of individual particles of solid snow sediment with size factor correction // *Micron*, Vol. 34, No. 1, 2003. pp. 49–55. DOI 10.1016/S0968-4328(02)00056-2
7. Berger M.J., Seltzer S.M. Tables of energy losses and range of electrons and positrons // In: *Studies in Penetration of Charged Particles in Matter* / Washington (DC): National Academy of Sciences – National Research Council. Report No. 39, Publ. 1133, 1964. pp. 205–268. DOI 10.17226/20066
8. Besten J., Jamieson D.N., Ryan C.G. Lattice location of gold in natural pyrite crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 152, No. 1, 1999. pp. 135–144. DOI 10.1016/S0168-583X(98)00965-3

9. Bethe H. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie // *Annalen der Physik*, Vol. 397, No. 3, 1930. pp. 325–400. DOI 10.1002/andp.19303970303
10. Bishop H.E. A Monte Carlo calculation on the scattering of electrons in copper // *Proceedings of the Physical Society*, Vol. 85, No. 5, 1965. pp. 855–866. DOI 10.1088/0370-1328/85/5/305
11. Bishop H.E. Electron scattering in thick targets // *British Journal of Applied Physics*, Vol. 18, No. 6, 1967. pp. 703–715. DOI 10.1088/0508-3443/18/6/302
12. Bote D., Salvat F. Calculations of inner-shell ionization by electron impact with the distorted-wave and plane-wave Born approximations // *Physical Review A*, Vol. 77, No. 4, 2008. 042701. DOI 10.1103/PhysRevA.77.042701
13. Boyle R.W. The geochemistry of gold and its deposits (together with a chapter on geochemical prospecting for the element) / Ottawa: Geological Survey of Canada. Bulletin 280, 1979. 584 p.
14. Brown D.B., Ogilvie R.E. An Electron Transport Model for the Prediction of X-Ray Production and Electron Backscattering in Electron Microanalysis // *Journal of Applied Physics*, Vol. 37, No. 12, 1966. pp. 4429–4433. DOI 10.1063/1.1708054
15. Brown D.B., Wittry D.B., Kyser D.F. Prediction of X-Ray Production and Electron Scattering in Electron-Probe Analysis Using a Transport Equation // *Journal of Applied Physics*, Vol. 40, No. 4, 1969. pp. 1627–1636. DOI 10.1063/1.1657824
16. Brown D.B., Gilfrich J.V., Peckerar M.C. Measurement and calculation of absolute intensities of x-ray spectra // *Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 10, 1975. pp. 4537–4540. DOI 10.1063/1.321390
17. Brown J.D., Packwood R.H. Quantitative Electron Probe Microanalysis Using Gaussian $\phi(\rho z)$ Curves // *X-Ray Spectrometry*, Vol. 11, No. 4, 1982. pp. 187–193. DOI 10.1002/xrs.1300110411
18. Cabri L.J. The distribution of trace precious metals in minerals and mineral products: The 23rd Hallimond Lecture (1991) // *Mineralogical Magazine*, Vol. 56, No. 384, 1992. pp. 289–308. DOI 10.1180/minmag.1992.056.384.01

19. Castaing R., Descamps J. Sur les bases physiques de l'analyse ponctuelle par spectrographie X // *Journal de Physique et Le Radium*, Vol. 16, No. 4, 1955. pp. 304–317. DOI 10.1051/jphysrad:01955001604030400

20. Castaing R., Hénoc J. Repartition en profondeur du rayonnement caractéristique // In: *Optique des Rayons X et Microanalyse* / Paris: Hermann, 1966. pp. 120–127.

21. Chan A., Brown J.D. Simulation and Modelling of Thin Film $\phi(\rho z)$ Curves for Electron Probe Microanalysis // *X-Ray Spectrometry*, Vol. 26, No. 5, 1997. pp. 279–290. DOI 10.1002/(SICI)1097-4539(199709)26:5<279::AID-XRS207>3.0.CO;2-A

22. Changhui K., Xin-biao L., Yu-qi W., Hong L., Ge L. Typomorphic features and exploration significance of pyrite from the Jincheng gold deposit in Luoshan, Henan Province // *Acta Petrologica et Mineralogica*, Vol. 31, No. 2, 2012. pp. 225–234.

23. Cook N.J., Chryssoulis S.L. Concentrations of «invisible gold» in the common sulfides // *The Canadian Mineralogist*, Vol. 28, No. 1, 1990. pp. 1–16.

24. Curgenvén L., Duncumb P. Simulation of electron trajectories in a solid target by a simple Monte Carlo technique, T. I. Report No. 303. Hinxton (Essex): Tube Investments Research Laboratories, 1971.

25. Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Chryssoulis S.L., Walshe J., Ewing R.C. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 140, 2014. pp. 644–670. DOI 10.1016/j.gca.2014.05.045

26. Demers H., Poirier-Demers N., Couture A.R., Joly D., Guilmain M., Jonge N., Drouin D. Three-dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo software // *Scanning*, Vol. 33, No. 3, 2011. pp. 135–146. DOI 10.1002/sca.20262

27. Ding Z.J., Shimizu R., Obori K. Monte Carlo simulation of x-ray spectra in electron probe microanalysis: Comparison of continuum with experiment // *Journal of applied physics*, Vol. 76, No. 11, 1994. pp. 7180–7187. DOI 10.1063/1.357998

28. Drouin D., Couture R.A., Joly D., Tastet X., Aimez V., Gauvin R. CASINO V2.42–A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and

Microanalysis Users // Scanning, Vol. 29, No. 3, 2007. pp. 92–101. DOI 10.1002/sca.20000

29. Duncumb P., Reed S.J.B. The Calculation of Stopping Power and Backscatter Effects in Electron Probe Microanalysis // In: Quantitative Electron Probe Microanalysis. Proceedings of a Seminar held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, June 12-13, 1967, NBS Special Publication 298. Washington, D.C.: U.S. Department of Commerce, 1968. pp. 133–154.

30. Finkelshtein A.L., Tatarinov V.V., Finkelstein E., Pavlova L.A., Kravtsova R.G. About the assessment of gold concentrations in tiny inclusions within sulfide mineral matrix: An electron microprobe study // X-Ray Spectrometry, Vol. 47, No. 6, 2018. pp. 423–431. DOI 10.1002/xrs.2967

31. Ghorbel N., Hachicha O., Fakhfakh S., Jbara O., Fakhfakh Z., Kallel A. Measurement of internal electric field in coated grounded quartz irradiated by an electron beam // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 239, No. 4, 2005. pp. 375–382. DOI 10.1016/j.nimb.2005.05.046

32. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis / 4th ed. New York: Springer, 2017. 550 p. DOI 10.1007/978-1-4939-6676-9

33. Green M. The Efficiency of Production of Characteristic X radiation // In: Microanalysis, X-ray Optics and X-ray / New York: Academic Press Inc., 1963. pp. 185–192.

34. Guerra M.A.M. Electron Impact Ionization Cross Sections and Analysis of X-ray Spectra: Thesis submitted for the degree of Ph. D. in Physics / Physics Department, NOVA University Lisbon, 2012. 123 p.

35. He F.Q., Peng X.F., Long X.G., Luo Z.M., An Z. K-shell ionization cross sections by electron bombardment at low energies // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 129, No. 4, 1997. pp. 445–450. DOI 10.1016/S0168-583X(97)00163-8

36. Heinrich K.F.J. *Electron Beam X-Ray Microanalysis*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1981. 578 p.

37. Heinrich K.F.J., Newbury D.E., Yakowitz H., ed. *Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis: NBS Special Publication 460 / Washington, D.C.: U.S. Department of Commerce; National Bureau of Standards, 1976. 164 p.*

38. Hovington P., Drouin D., Gauvin R. *CASINO: A New Monte Carlo Code in C Language for Electron Beam Interaction – Part I: Description of the Program // Scanning, Vol. 19, No. 1, 1997. pp. 1–14. DOI 10.1002/sca.4950190101*

39. Injuk J., Van Malderen H., Van Grieken R., Swietlicki E., Knox J.M., Schofield R. *EDXRS study of aerosol composition variations in air masses crossing the North Sea // X-Ray Spectrometry, Vol. 22, No. 4, 1993. pp. 220–228. DOI 10.1002/xrs.1300220410*

40. Jablonski A., Powell C.J., Tanuma S. *Monte Carlo strategies for simulations of electron backscattering from surfaces // Surface and Interface Analysis, Vol. 37, No. 11, 2005. pp. 861–874. DOI 10.1002/sia.2104*

41. Jablonski A. *Modeling of elastic and inelastic electron backscattering from surfaces // Progress in Surface Science, Vol. 79, No. 1, 2005. pp. 3–27. DOI 10.1016/j.progsurf.2005.09.001*

42. Jambers W., Dekov V., Van Grieken R. *Single particle characterisation of inorganic and organic North Sea suspension // Marine Chemistry, Vol. 67, No. 1/2, 1999. pp. 17–32. DOI 10.1016/S0304-4203(99)00046-8*

43. Jambers W., Van Grieken R. *Single particle characterization of inorganic suspension in Lake Baikal, Siberia // Environmental Science & Technology, Vol. 31, No. 5, 1997. pp. 1525–1533. DOI 10.1021/es9608003*

44. Jeol Ltd. *JXA-8200 Superprobe. Manual 2. Quantitative Analysis Software. XM-173/273-3. Tokyo.*

45. Joy D.C. *A Database of Electron-Solid Interactions: Supplementary Information // In: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis / 4th ed.*

New York: Springer, 2017. pp. 541–653 (Appendix – 542). DOI 10.1007/978-1-4939-6676-9_3

46. Joy D.C. Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis / New York: Oxford University Press, 1995. 216 p.

47. Kanaya K., Okayama S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets // Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 5, No. 1, 1972. pp. 43–58. DOI 10.1088/0022-3727/5/1/308

48. Kim Y.-K., Santos J.P., Parente F. Extension of the binary-encounter-dipole model to relativistic incident electrons // Physical Review A, Vol. 62, No. 5, 2000. 052710. DOI 10.1103/PhysRevA.62.052710

49. Landron C. Trace detection in surface microanalysis // Vacuum, Vol. 31, No. 7, 1981. pp. 291–295. DOI 10.1016/S0042-207X(81)80499-X

50. Langmore J.P., Wall J.S., Isaacson M.S. Collection of scattered electrons in dark field electron microscopy – 1. elastic scattering // Optik, Vol. 38, No. 4, 1973. pp. 335–350.

51. Llovet X., Merlet C., Salvat F. Measurements of absolute cross sections for K-shell ionization of Fe and Mn by electron impact // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, Vol. 35, No. 4, 2002. pp. 973–982. DOI 10.1088/0953-4075/35/4/320

52. Llovet X., Merlet C., Salvat F. Measurements of K-shell ionization cross sections of Cr, Ni and Cu by impact of 6.5–40 keV electrons // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, Vol. 33, No. 18, 2000. pp. 3761–3772. DOI 10.1088/0953-4075/33/18/323

53. Llovet X., Salvat F. PENEPMA: A Monte Carlo Program for the Simulation of X-Ray Emission in Electron Probe Microanalysis // Microscopy and Microanalysis, Vol. 23, No. 3, 2017. pp. 634–646. DOI 10.1017/S1431927617000526

54. Llovet X., Salvat F. PENEPMA: a Monte Carlo programme for the simulation of X-ray emission in EPMA // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 109. 012009. DOI 10.1088/1757-899X/109/1/012009

55. Love G., Cox M.G.C., Scott V.D. A simple Monte Carlo method for simulating electron-solid interactions and its application to electron probe microanalysis // *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 10, No. 1, 1977. pp. 7–23. DOI 10.1088/0022-3727/10/1/002

56. Love G., Cox M.G.C., Scott V.D. A versatile atomic number correction for electron-probe microanalysis // *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 11, No. 1, 1978. pp. 7–21. DOI 10.1088/0022-3727/11/1/004

57. Luo Z., An Z., Li T., Wang L., Zhu Q., Xia X. Measurement of K-shell ionization cross sections of Fe and Mn by electron impact // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 30, No. 11, 1997. pp. 2681–2686. DOI 10.1088/0953-4075/30/11/018

58. Maddox L.M., Bancroft G.M., Scaini M.J., Lorimer J.W. Invisible gold: Comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite // *American Mineralogist*, Vol. 83, No. 12, 1998. pp. 1240–1245. DOI 10.2138/am-1998-1212

59. Makshakov A.S., Kravtsova R.G., Tatarinov V.V. Lithochemical Stream Sediments of the Dukat Gold–Silver Ore-Forming System (North–East of Russia) // *Minerals*, Vol. 9, No. 12, 2019. 789. DOI 10.3390/min9120789

60. Markowicz A.A., Van Grieken R.E. Atomic number correction in electron probe x-ray microanalysis of curved samples and particles // *Analytical Chemistry*, Vol. 56, No. 14, 1984. pp. 2798–2801. DOI 10.1021/ac00278a036

61. Martínez J.D., Mayol R., Salvat F. Monte Carlo simulation of kilovolt electron transport in solids // *Journal of Applied Physics*, Vol. 67, No. 6, 1990. pp. 2955–2964. DOI 10.1063/1.345415

62. Mayol R., Salvat F. Total and transport cross sections for elastic scattering of electrons by atoms // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol. 65, No. 1, 1997. pp. 55–154. DOI 10.1006/adnd.1997.0734

63. Merlet C., Llovet X., Fernández-Varea J.M. Absolute K-shell ionization cross sections and $L\alpha$ and $L\beta_1$ x-ray production cross sections of Ga and As by 1.5–39-keV electrons // *Physical Review A*, Vol. 73, No. 5, 2006. 062719. DOI 10.1103/PhysRevA.73.062719

64. Merlet C., Llovet X., Salvat F. Near-threshold absolute M-shell x-ray production cross sections of Au and Bi by electron impact // *Physical Review A*, Vol. 78, No. 2, 2008. 022704. DOI 10.1103/PhysRevA.78.022704

65. Mikhlin Yu.L., Romanchenko A.S., Asanov I.P. Oxidation of arsenopyrite and deposition of gold on the oxidized surfaces: A scanning probe microscopy, tunneling spectroscopy and XPS study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 70, No. 19, 2006. pp. 4874–4888. DOI 10.1016/j.gca.2006.07.021

66. Mikhlin Yu., Romanchenko A., Likhatski M., Karacharov A., Erenburg S., Trubina S. Understanding the initial stages of precious metals precipitation: Nanoscale metallic and sulfidic species of gold and silver on pyrite surfaces // *Ore Geology Reviews*, Vol. 42, No. 1, 2011. pp. 47–54. DOI 10.1016/j.oregeorev.2011.03.005

67. Myklebust R.L., Newbury D.E. The *R* Factor: The X-Ray Loss Due to Electron Backscatter // In: *Electron Probe Quantitation* / Boston (MA): Springer, 1991. pp. 177–190. DOI 10.1007/978-1-4899-2617-3_10

68. Myklebust R.L. An evaluation of x-ray loss due to electron backscatter // *Le Journal de Physique Colloques*, Vol. 45, No. C2, 1984. pp. 41–42. DOI 10.1051/jphyscol:1984210

69. Neubert G., Rogaschewski S. Backscattering coefficient measurements of 15 to 60 keV electrons for solids at various angles of incidence // *Physica Status Solidi (A)*, Vol. 59, No. 1, 1980. pp. 35–41. DOI 10.1002/pssa.2210590104

70. Öztürk N., Williamson Jr. W. Monte Carlo simulation of keV electron transport in solid media // *Journal of Applied Physics*, Vol. 74, No. 7, 1993. pp. 4723–4728. DOI 10.1063/1.354340

71. Packwood R.H., Brown J.D. A Gaussian Expression to Describe $\phi(\rho z)$ Curves for Quantitative Electron Probe Microanalysis // *X-Ray Spectrometry*, Vol. 10, No. 3, 1981. pp. 138–146. DOI 10.1002/xrs.1300100311

72. Palenik C.S., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Wang L., Ewing R.C. «Invisible» gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // *American Mineralogist*, Vol. 89, No. 10, 2004. pp. 1359–1366. DOI 10.2138/am-2004-1002

73. Philibert J. A method for calculating the absorption correction in electron probe microanalysis // In: X-ray Optics and X-ray Microanalysis / New York: Academic Press Inc., 1963. pp. 379–392.

74. Reich M., Deditius A., Chryssoulis S., Li J.-W., Ma C.-Q., Parada M.A., Barra F., Mittermayr F. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 104, 2013. pp. 42–62. DOI 10.1016/j.gca.2012.11.006

75. Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Palenik C.S., Chryssoulis S.L., Ewing R.C. Solubility of gold in arsenian pyrite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 11, 2005. pp. 2781–2796. DOI 10.1016/j.gca.2005.01.011

76. Reimer L., Tollkamp C. Measuring the backscattering coefficient and secondary electron yield inside a scanning electron microscope // *Scanning*, Vol. 3, No. 1, 1980. pp. 35–39. DOI 10.1002/sca.4950030105

77. Ritchie N.W.M. A new Monte Carlo application for complex sample geometries // *Surface and Interface Analysis*, Vol. 37, No. 11, 2005. pp. 1006–1011. DOI 10.1002/sia.2093

78. Ritchie N.W.M. NIST DTSA-II [Электронный ресурс] / National Institute of Standards and Technology; Material Measurement Laboratory. URL <https://www.cstl.nist.gov/div837/837.02/epq/dtsa2/index.html> (загл. с экрана).

79. Ritchie N.W.M. Standards-Based Quantification in DTSA-II–Part II // *Microscopy Today*, Vol. 20, No. 1, 2012. pp. 24–28. DOI 10.1017/S1551929511001398

80. Salem S.I., Moreland L.D. L_{II} and L_{III} ionization cross sections in gold at very low energies // *Physics Letters A*, Vol. 37, No. 2, 1971. pp. 161–162. DOI 10.1016/0375-9601(71)90106-X

81. Salvat F., Llovet X., Fernández-Varea J.M., Sempau J. Monte Carlo Simulation in Electron Probe Microanalysis. Comparison of Different Simulation Algorithms // *Microchimica Acta*, Vol. 155, No. 1/2, 2006. pp. 67–74. DOI 10.1007/s00604-006-0508-y

82. Salvat F. NIST Standard Reference Database (SRD) 64: NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database [Электронный ресурс] / U.S. Department of Commerce. DOI 10.18434/T4/1502642

83. Salvat F. PENELOPE-2014: A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport: Workshop Barcelona, Spain 29 June-3 July 2015 / OECD Nuclear Energy Agency, 2015. 387 p. URL: <https://www.oecd-neo.org/science/docs/2015/nsc-doc2015-3.pdf>

84. Schneider H., Tobehn I., Ebel F., Hippler R. Absolute cross sections for inner shell ionization by lepton impact // Physical Review Letters, Vol. 71, No. 17, 1993. pp. 2707–2709. DOI 10.1103/PhysRevLett.71.2707

85. Seward T.M. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions // Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 37, No. 3, 1973. pp. 379–399. DOI 10.1016/0016-7037(73)90207-X

86. Simon G., Kesler S.E., Chryssoulis S. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada; implications for deposition of gold in carlin-type deposits // Economic Geology, Vol. 94, No. 3, 1999. pp. 405–421. DOI 10.2113/gsecongeo.94.3.405

87. Smith D.A., Fowlkes J.D., Rack P.D. A nanoscale three-dimensional Monte Carlo simulation of electron-beam-induced deposition with gas dynamics // Nanotechnology, Vol. 18, No. 26, 2007. 265308. DOI 10.1088/0957-4484/18/26/265308

88. Sotskaya O., Goryachev N., Goryacheva E., Nikitenko E. Micromineralogy of «Black Shale» Disseminated-Sulphide Gold Ore Deposits of the Ayan-Yuryakh Anticlinorium (North-East of Russia) // Journal of Earth Science and Engineering, Vol. 2, No. 12, 2012. pp. 744–753.

89. Staub P.-F. IntriX: a numerical model for electron probe analysis at high depth resolution. Part I—Theoretical description // X-Ray Spectrometry, Vol. 27, No. 1, 1998. pp. 43–57. DOI 10.1002/(SICI)1097-4539(199801/02)27:1<43::AID-XRS247>3.0.CO;2-N

90. Statham P.J. The generation, absorption and anisotropy of thick-target bremsstrahlung and implications for quantitative energy dispersive analysis // *X-Ray Spectrometry*, Vol. 5, No. 3, 1976. pp. 154–168. DOI 10.1002/xrs.1300050310

91. Stoyanchev R., Iliev Tz., Recalov K. Method for quantitative electron microprobe EDS X-ray analysis of small inclusions in matrices with similar composition // *X-Ray Spectrometry*, Vol. 23, No. 3, 1994. pp. 105–111. DOI 10.1002/xrs.1300230303

92. Sung Y.-H., Brugger J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Nugus M. Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia // *Mineralium Deposita*, Vol. 44, No. 7, 2009. pp. 765–791. DOI 10.1007/s00126-009-0244-4

93. Tauson V.L., Lipko S.V. Pyrite as a concentrator of gold in laboratory and natural systems: A surface-related effect // In: *Pyrite: Synthesis, Characterization and Uses* / Nova Science Publishers, Inc., 2013. pp. 1–40.

94. Tomlin S.G. The Back-scattering of Electrons from Solids // *Proceedings of the Physical Society*, Vol. 82, No. 3, 1963. pp. 465–466. DOI: 10.1088/0370-1328/82/3/118

95. Tong M. Methode de correction et microanalyse // *Journal de microscopie*, Vol. 8, No. 3, 1969. pp. 276–306.

96. Ugarte D., Castellano G., Trincaveli J., Del Giorgio M., Riveros J.A. Evaluation of the main atomic number, absorption and fluorescence correction models in quantitative microanalysis // *X-Ray Spectrometry*, Vol. 16, No. 6, 1987. pp. 249–254. DOI 10.1002/xrs.1300160605

97. Vignes A., Dez G. Distribution in depth of the primary X-ray emission in anticathodes of titanium and lead // *Journal of Physics D: Applied Physics*, Ser. 2, Vol. 1, No. 10, 1968. pp. 1309–1322. DOI 10.1088/0022-3727/1/10/311

98. Vikentyev I.V., Yudovskaya M.A., Mokhov A.V., Kerzin A.L., Tsepin A.I. Gold and PGE in massive sulfide ore of the Uzelginsk deposit, Southern Urals, Russia // *The Canadian Mineralogist*, Vol. 42, No. 2, 2004. pp. 651–665. DOI 10.2113/gscanmin.42.2.651

99. Werner W.S.M. Electron transport in solids for quantitative surface analysis // *Surface and Interface Analysis*, Vol. 31, No. 3, 2001. pp. 141–176. DOI 10.1002/sia.973
100. Widler A.M., Seward T.M. The adsorption of gold(I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 3, 2002. pp. 383–402. DOI 10.1016/S0016-7037(01)00791-8
101. Williams G.P. Electron Binding Energies (1.1) // In: *X-Ray Data Booklet*, 3rd ed. / Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, Berkeley University of California, 2009. URL: <http://cxro.lbl.gov/x-ray-data-booklet>
102. Wilson R.R. Range and Ionization Measurements on High Speed Protons // *Physical Review*, Vol. 60, No. 11, 1941. pp. 749–753. DOI 10.1103/PhysRev.60.749
103. Worthington C.R., Tomlin S.G. The Intensity of Emission of Characteristic X-Radiation // *Proceedings of the Physical Society. Section A*, Vol. 69, No. 5, 1956. pp. 401–412. DOI 10.1088/0370-1298/69/5/305
104. Yakowitz H., Myklebust R.L., Heinrich K.F.J. FRAME: An On-Line Correction Procedure for Quantitative Electron Probe Microanalysis: NBS Technical Note 796 / U.S. Department of Commerce; National Bureau of Standards, 1973. 50 p.
105. Yang X.-M., Lentz D.R., Sylvester P.J. Gold contents of sulfide minerals in granitoids from southwestern New Brunswick, Canada // *Mineralium Deposita*, Vol. 41, No. 4, 2006. pp. 369–386. DOI 10.1007/s00126-006-0065-7
106. Zajacz Z., Candela P.A., Piccoli P.M., Sanchez-Valle C., Wälle M. Solubility and partitioning behavior of Au, Cu, Ag and reduced S in magmas // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 112, 2013. pp. 288–304. DOI 10.1016/j.gca.2013.02.026
107. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск: Наука, 1977. 260 с.
108. Афонин В.П., Лебедь В.И. Метод Монте-Карло в рентгеноспектральном микроанализе. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 110 с.

109. Ахиезер А.И., Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика. Москва: Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1969. 624 с.
110. Бакалейников Л.А., Тропп Э.А. Структура решения кинетического уравнения в задаче о взаимодействии электронного пучка с тяжелой мишенью // В кн.: Методы рентгеноспектрального анализа / Новосибирск: Наука, 1986. С. 111–120.
111. Белозерова О.Ю. Модификация биэкспоненциальной модели в рентгеноспектральном микроанализе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Иркутск: ИГХ СО РАН, 1997. 125 с.
112. Белозерова О.Ю., Афонин В.П., Финкельштейн А.Л. Модифицированная биэкспоненциальная модель и ее применение для РСМА золотосодержащих сплавов // Журнал аналитической химии, Т. 53, № 10, 1998. С. 1–6.
113. Белозерова О.Ю., Королева Г.П., Павлова Л.А. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ твердых осадков снегового покрова как индикаторов загрязнения окружающей среды // Аналитика и контроль, Т. 6, № 4, 2002. С. 477–484.
114. Белозерова О.Ю., Финкельштейн А.Л., Павлова Л.А., Баранкевич В.Г. Учет размера частиц при рентгеноспектральном микроанализе твердых осадков снегового покрова // Журнал аналитической химии, Т. 54, № 1, 1999. С. 29–33.
115. Бердников Н.В., Коновалова Н.С., Зазулина В.Е. Исследование включений благородных металлов в высокоуглеродистых породах методом РЭМ-РСМА // Тихоокеанская геология, Т. 29, № 2, 2010. С. 90–96.
116. Боровский И.Б. ред. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа: перев. с англ. / М.: Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1973. 311 с.
117. Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В., Мак Мэйхон Г., Богданов Ю.А. Невидимое золото в сульфидах из современных подводных

гидротермальных построек // Доклады академии наук, Т. 372, № 6, 2000. С. 804–807.

118. Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В., Тагиров Б.Р., Мак Мэйхон Г., Богданов Ю.А., Ставрова О.О. Невидимое золото в сульфидах субмаринных колчеданных построек // Геология рудных месторождений, Т. 45, № 3, 2003. С. 228–240.

119. Браун Д. Методы расчета возбуждения рентгеновского излучения электронами // В кн.: Физические основы рентгеноспектрального локального анализа: перев. с англ. под ред. И.Б. Боровского. М.: Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1973. С. 69–84.

120. Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданного руд Урала // Геология рудных месторождений, Т. 57, № 4, 2015. С. 267–298. DOI 10.7868/S001677701504005X

121. Волков А.В., Генкин А.Д., Гончаров В.И. Новые данные о невидимом золоте вкрапленных сульфидных руд месторождения Наталкинское // Доклады Академии наук, Т. 409, № 5, 2006. С. 643–647.

122. Волков А.В., Генкин А.Д., Гончаров В.И. О формах нахождения золота в рудах месторождений Наталкинское и Майское (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология, Т. 25, № 6, 2006. С. 18–29.

123. Волков А.В., Мурашов К.Ю., Сидоров А.А. Геохимические особенности руд месторождения золота Наталкинское – крупнейшего на Северо-востоке России // Доклады Академии наук, Т. 466, № 5, 2016. С. 574–577. DOI 10.7868/S0869565216050236

124. Ворошин С.В., Шахтыров В.Г., Тюкова Е.Э., Гаштольд В.В. Геология и генезис Наталкинского золоторудного месторождения // Колыма, № 2, 2000. С. 22–32.

125. Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. Наталкинское золоторудное месторождение / Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2002. 250 с.

126. Горячев Н.А., Викентьева О.В., Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Голуб В.В. Наталкинское золоторудное месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода и условия формирования руд (Северо-Восток России) // Геология рудных месторождений, Т. 50, № 5, 2008. С. 414–444.
127. Горячев Н.А., Сидоров В.А., Литвиненко И.С., Михалицына Т.И. Минеральный состав и петрохимические особенности рудных зон глубоких горизонтов Наталкинского месторождения // Колыма, № 2, 2000. С. 38–49.
128. ГОСТ 6835–2002 Золото и сплавы на его основе. Марки. М.: ФГУП «Стандартинформ», 2002. 8 с.
129. ГОСТ Р ИСО 22309–2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше. М.: ФГУП «Стандартинформ», 2015. 20 с.
130. Григоров С.А., Ворожбенко В.Д., Кушнарев П.И., Маркевич В.Ю., Токарев В.Н., Чичев В.И., Ягубов Н.П., Михайлов Б.К. Наталкинское золоторудное месторождение – строение и основные поисковые признаки // Отечественная геология, № 3, 2007. С. 43–50.
131. Григоров С.А. Генезис и динамика формирования Наталкинского золоторудного месторождения по данным системного анализа геохимического поля // Руды и металлы, № 3, 2006. С. 44–48.
132. Гунько Н.А., Тропп Э.А. Проекционно-диффузионный метод расчета поправки на поглощение // В кн.: Методы рентгеноспектрального анализа / Новосибирск: Наука, 1986. С. 120–125.
133. Еремин Р.А., Осипов А.П. К проблеме генезиса Наталкинского золоторудного месторождения // Колыма, № 6, 1974. С. 41–43.
134. Калинин А.И., Канищев В.К., Орлов А.Г., Гаштольд В.В. Структура Наталкинского рудного поля // Колыма, № 10/11, 1992. С. 10–14.

135. Ковалев К.Р., Калинин Ю.А., Наумов Е.А., Колесникова М.К., Королюк В.Н. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана // Геология и геофизика, Т. 52, № 2, 2011. С. 225–242.
136. Колонин Г.Р., Пальянова Г.А. Пробность самородного золота как возможный индикатор состава и температуры рудообразующего раствора // Доклады Академии наук, Т. 373, № 4, 2000. С. 527–531.
137. Константинов М.М., Некрасов Е.М., Сидоров А.А., Стружков С.Ф. Золоторудные гиганты России и мира / М.: Научный мир, 2000. 269 с.
138. Константинов М.М., ред. Золоторудные месторождения России / М.: Акварель, 2010. 349 с.
139. Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. О точности электронно-зондового анализа порообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика, Т. 49, № 3, 2008. С. 221–225.
140. Кравцова Р.Г., Павлова Л.А., Рогозина Ю.И., Макшаков А.С. Первые данные о формах нахождения золота в литохимических потоках рассеяния Дукатского золото-серебряного месторождения (Северо-Восток России) // Доклады Академии наук, Т. 434, № 1, 2010. С. 96–103.
141. Кравцова Р.Г., Павлова Л.А., Рогозина Ю.И. Формы нахождения серебра в рыхлых отложениях потоков рассеяния Дукатского золото-серебряного месторождения // Геохимия, № 7, 2010. С. 779–784.
142. Кравцова Р.Г., Соломонова Л.А. Золото в пиритах руд и метасоматитов золото-серебряных месторождений вулканогенных полей Северного Приохотья // Геохимия, № 12, 1984. С. 1867–1872.
143. Кравцова Р.Г., Тарасова Ю.И., Макшаков А.С., Павлова Л.А. Особенности распределение и формы нахождения золота, серебра и сопутствующих элементов в потоках рассеяния золото-серебряных зон Дукатского месторождения (Северо-Восток России) // Геология и геофизика, Т. 57, № 4, 2016. С. 676–698. DOI 10.15372/GiG20160403
144. Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М. Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения

Наталкинское (Северо-Восток России) // Геохимия, № 11, 2015. С. 991–999. DOI 10.7868/S0016752515090034

145. Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья / Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. 292 с.

146. Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В. Второе поколение методов коррекции в рентгеноспектральном микроанализе: аппроксимационные модели функции распределения излучения по глубине // Журнал аналитической химии, Т. 59, № 7, 2004. С. 678–696.

147. Лаврентьев Ю.Г., Кузнецова А.И., Нестеренко Г.В., Маликов Ю.И. Рентгеноспектральный микроанализ самородного золота // Геология и геофизика, Т. 2, 1982. С. 83–87.

148. Лаврентьев Ю.Г. Новые тенденции в рентгеноспектральном микроанализе минералов (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, Т. 75, № 8, 2009. С. 4–10.

149. Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Новая версия программы «Карат» для количественного рентгеноспектрального микроанализа // Журнал аналитической химии, Т. 49, № 5, 1994. С. 462–468.

150. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учеб. пособ.: Для вузов. Т. I. Механика / М.: Физматлит, 2004. 224 с.

151. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики: учеб. пособ.: Для вузов. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Физматлит, 2004. 800 с.

152. Лебедь В.И. Моделирование методом Монте-Карло процессов взаимодействия пучка электронов с твердым телом и возбуждения рентгеновского излучения: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Иркутск: ИГХ СО АН СССР, 1984. 187 с.

153. Лосева Т.И. Количественный рентгеноспектральный локальный анализ системы «золото-серебро» // В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа / Л.: Машиностроение, 1978. С. 176–192.

154. Малви Т., Скотт В.Д., Рид С.Дж.Б., Кокс М.Дж.К., Лав Г. Количественный электронно-зондовый микроанализ: пер. с англ. / М.: Мир, 1986. 352 с.
155. Межов С.В. Геологическое строение Наталкинского золоторудного месторождения // Колымские вести, № 9, 2000. С. 8–17.
156. Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В. Новый способ расчета матричных поправок в рентгеноспектральном микроанализе // Прикладная физика, № 2, 2012. С. 31–35.
157. Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В. Распределение средних потерь энергии пучка электронов по глубине образца: применение в задачах количественного рентгеноспектрального микроанализа // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 12, 2013. С. 84–89. DOI 10.7868/S0207352813120123
158. Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В. Учет матричных эффектов при локальном электронно-зондовом анализе с использованием новой модели функции распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения // Известия Российской академии наук. Серия физическая, Т. 76, № 9, 2012. С. 1086–1086.
159. Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В. Функция распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения при локальном электронно-зондовом анализе // Известия Российской академии наук. Серия физическая, Т. 74, № 7, 2010. С. 1043–1047.
160. Михеев Н.Н., Степович М.А. Распределение энергетических потерь при взаимодействии электронного зонда с веществом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, № 4, 1996. С. 20–25.
161. Моисеенко В.Г. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока / М.: Наука, 1977. 304 с.
162. Морис Ф., Мени Л., Тиксье Р., ред. Микроанализ и растровая электронная микроскопия: перев. с франц. под ред. И.Б. Боровского / М.: Металлургия, 1985. 392 с.

163. Мотт Н., Месси Г. Теория атомных столкновений / М.: Издательство иностранной литературы, 1951. 447 с.
164. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений / М.: Наука, 1991. 302 с.
165. Новиков Ю.А. Метод Монте-Карло в растровой электронной микроскопии. 1. Моделирование и эксперимент // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 8, 2017. С. 73–86. DOI 10.7868/S020735281708011X
166. Новиков Ю.А. Метод Монте-Карло в растровой электронной микроскопии. 2. Проблемы и решения // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 2, 2018. С. 96–102. DOI 10.7868/S0207352818020166
167. Новиков Ю.А. Метод Монте-Карло в растровой электронной микроскопии. 3. Современное состояние проблемы // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 5, 2018. С. 56–62. DOI 10.7868/S0207352818050062
168. Павлова Л.А. Развитие методов учета матричных эффектов при рентгеноспектральном микроанализе минерального вещества: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Иркутск: ИГХ СО АН СССР, 1985. 178 с.
169. Павлова Л.А., Парадина Л.Ф. Развитие метода α -коррекции для расчета результатов рентгеноспектрального микроанализа сплавов золота // В кн.: Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. С. 126–135.
170. Павлова Л.А., Парадина Л.Ф. Рентгеноспектральный микроанализ и его применение в минералогии / Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 1990. 186 с.
171. Павлова Л.А., Парадина Л.Ф., Афонин В.П. Использование метода Монте-Карло для расчета коэффициентов в способе α -коррекции при рентгеноспектральном анализе самородного золота // Заводская лаборатория, Т. 56, № 9, 1990. С. 37–41.

172. Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов / Новосибирск: Наука, 2000. 224 с.
173. Павлова Л.А., Кравцова Р.Г. Определение форм нахождения серебра в литохимических потоках рассеяния методом РСМА (на примере Дукатского золото-серебряного месторождения) // Методы и объекты химического анализа, Т. 1, № 2, 2006. С. 132–141.
174. Павлова Л.А. Развитие рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа в Сибири // Журнал аналитической химии, Т. 63, № 12, 2008. С. 1311–1318.
175. Парадина Л.Ф. Способ расчета фактора возбуждения в формуле Бете для сечения ионизации L-оболочки электронным ударом // Геохимические методы поисков. Методы анализа, 1980. С. 92–96.
176. Петровская Н.В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса) / М.: Наука, 1973. 348 с.
177. Плюснина Л.П., Ханчук А.И., Гончаров В.И., Сидоров В.А., Горячев Н.А., Кузьмина Т.В., Лихойдов Г.Г. Золото, платина и палладий в рудах Наталкинского месторождения (Верхне-Колымский регион) // Доклады Академии наук, Т. 391, № 3, 2003. С. 383–387.
178. Поленов Ю.А., Огородников В.Н., Бабенко В.В. Березовское месторождение золота – уникальный объект полихронного и полигенного рудообразования / Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2015. 150 с.
179. Приставко В.А., Сидоров В.А., Михалицына Т.И., Бурова А.С., Красная Е.Н. Геолого-геохимическая модель золоторудного месторождения Наталка // Колымские вести, № 9, 2000. С. 18–24.
180. Рафаилович М.С., Мизерная М.А., Дьячов Б.А. Крупные месторождения золота в черно сланцевых толщах: условия формирования, признаки сходства. Алматы. 2011. 272 с.
181. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ: перев. с англ. / М.: Мир, 1979. 423 с.

182. Рид С. Пространственное разрешение при рентгеноспектральном микроанализе // В кн.: Физические основы рентгеноспектрального локального анализа: перев. с англ. под ред. И.Б. Боровского. М.: Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1973. С. 269–287.

183. Савва Н.Е., Прейс В.К. Атлас самородного золота Северо-Востока России / М.: Наука, 1990. 292 с.

184. Стружков С.Ф., Наталенко М.В., Чекваидзе В.Б., Исакович И.З., Голубев С.Ю., Данильченко В.А., Обушков А.В., Зайцева М.А., Кряжев С.Г. Многофакторная модель золоторудного месторождения Наталка // Руды и металлы, № 3, 2006. С. 34–44.

185. Татаринов В.В., Макшаков А.С. Изучение состава арсенопирита Наталкинского золоторудного месторождения методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвящённого 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, Томск, 3–7 апр. 2017. Томск. 2017. Т. 1. С. 129–130.

186. Татаринов В.В., Финкельштейн А.Л., Кравцова Р.Г., Павлова Л.А. Определение состава микровключений самородного золота в матрице сульфидного минерала при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе // Аналитика и контроль, Т. 21, № 4, 2017. С. 208–215. DOI 10.15826/analitika.2017.21.3.006

187. Татаринов В.В., Финкельштейн Е.А., Макшаков А.С. Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсного золота в однородной матрице сульфидного минерала // Вопросы естествознания, № 4 (18), 2018. С. 75–79.

188. Татаринов В.В., Кузаков А.С. Оценка характеристик возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда при 2D- и 3D-моделировании методом Монте-Карло // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 3, 2020. С. 37–45. DOI 10.31857/S102809602003019X

189. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е. Неавтономная нанофаза на поверхности гидротермального пирита и ее геохимическое значение // Доклады академии наук // Доклады Академии наук, Т. 423, № 6, 2008. С. 801–806.
190. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // Геология и геофизика, Т. 55, № 2, 2014. С. 350–369.
191. Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных // Геохимия, № 4, 2008. С. 459–464.
192. Таусон В.Л., Миронов А.Г., Смагунов Н.В., Бутаева Н.Г., Акимов В.В. Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований // Геология и геофизика, Т. 37, № 3, 1996. С. 3–14.
193. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М. О вхождении золота в пирротин и влиянии неавтономных фаз на его распределение // Геохимия, № 1, 2005. С. 96–100.
194. Финкельштейн А.Л., Фарков П.М. Аппроксимации коэффициентов ослабления рентгеновского излучения в области энергии 0.1-100 кэВ // Аналитика и контроль, Т. 6, № 4, 2002. С. 377–382.
195. Хайнрих К., Яковиц Х. Неопределенность во введении поправки на флуоресценцию // В кн.: Физические основы рентгеноспектрального локального анализа: перев. с англ. под ред. И.Б. Боровского. М.: Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1973. С. 223–234.
196. Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А., Коновалова Н.С. Тонкодисперсные золото и платиноиды в графитовых сланцах Буреинского массива новый // Горный информационно-аналитический бюллетень, № 5, 2009. С. 9–18.

197. Шарафутдинов В.М., Хасанов И.М., Михалицына Т.И. Петрофизическая зональность Наталкинского рудного поля // Тихоокеанская геология, Т. 27, № 5, 2008. С. 89–103.

198. Широкова Е.В., Степович М.А. Оценка использования новых матричных поправок в количественном рентгеноспектральном микроанализе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 4, 2018. С. 96–100. DOI 10.7868/S0207352818040157

199. Широкова Е.В. Моделирование процессов возбуждения рентгеновского излучения при взаимодействии киловольтных электронов с конденсированным веществом: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Калуга: КГУ им. К.Э. Циолковского, 2016. 116 с.

**СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ
ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Публикации в изданиях из списка ВАК и приравненные к ним

1. **Татаринов В.В.**, Кузаков А.С. Оценка характеристик возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда при 2D- и 3D-моделировании методом Монте-Карло // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 3, 2020. С. 37–45. DOI 10.31857/S102809602003019X

Tatarinov V.V., Kuzakov A.S. Evaluation of the characteristics of the excitation of X-ray radiation under the effects of an electron probe using 2D and 3D modeling by the Monte Carlo method // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques, Vol. 14, No. 2, 2020. pp. 245–252. DOI 10.1134/S1027451020020366

2. Makshakov A.S., Kravtsova R.G., **Tatarinov V.V.** Lithochemical Stream Sediments of the Dukat Gold–Silver Ore-Forming System (North–East of Russia) // Minerals, Vol. 9, No. 12, 2019. 789. DOI 10.3390/min9120789

3. **Татаринов В.В.**, Кузаков А.С., Финкельштейн А.Л. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2019614428 Российская Федерация: Программа для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом «Герон» / заявитель и правообладатель ИГХ СО РАН (RU). № 2019612941; заявл. 22.03.2019; опубл. 04.04.2019, Бюл. № 4. 1 с. URL: http://www1.fips.ru/wps/PA_FipsPub/res/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/019/614/428/2019614428-00001/DOCUMENT.PDF

4. Finkelshtein A.L., **Tatarinov V.V.**, Finkelstein E.A., Pavlova L.A., Kravtsova R.G. About the assessment of gold concentrations in tiny inclusions within sulfide mineral matrix: An electron microprobe study // X-Ray Spectrometry, Vol. 47, No. 6, 2018. pp. 423–431. DOI 10.1002/xrs.2967

5. **Татаринов В.В.**, Финкельштейн А.Л., Кравцова Р.Г., Павлова Л.А. Определение состава микровключений самородного золота в матрице

сульфидного минерала при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе // Аналитика и контроль, Т. 21, № 4, 2017. С. 208–215. DOI 10.15826/analitika.2017.21.3.006

Другие публикации

6. **Татаринов В.В.**, Финкельштейн Е.А., Макшаков А.С. Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсного золота в однородной матрице сульфидного минерала // Вопросы естествознания, № 4 (18), 2018. С. 75–79.

7. **Татаринов В.В.**, Макшаков А.С. Особенности калибровки модели Монте-Карло в приближении непрерывного замедления для расчёта траекторий электронов // XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследования наноструктур и наноматериалов», Черноголовка, 7–10 сен. 2020: Сборник тезисов. М., 2020. Т. 3. С. 220–221. DOI 10.37795/RCEM.2020.20.31.045

8. **Татаринов В.В.**, Кузаков А.С., Макшаков А.С. Сопоставление результатов 2D- и 3D-моделирования для оценки характеристик возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда // Конференция с международным участием «Электронно-лучевые технологии» КЭЛТ-2019, Черноголовка, 30 сен. – 3 окт. 2019: Тезисы докладов. Черноголовка. 2019. С. 88.

9. **Татаринов В.В.**, Кузаков А.С., Макшаков А.С. Оценка пространственного разрешения рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом при определении элементов по линиям К- и L-серий // Конференция с международным участием «Электронно-лучевые технологии» КЭЛТ-2019, Черноголовка, 30 сен. – 3 окт. 2019: Тезисы докладов. Черноголовка. 2019. С. 89.

10. **Татаринов В.В.**, Кузаков А.С. Сравнение 2D- и 3D-модели Монте-Карло для построения функции распределения рентгеновского излучения в образце // III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 29 сен. – 5 окт. 2019: Материалы конференции. Краснодар. 2019. С. 147.

11. **Татаринов В.В.** Оценка локальности рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа при определении состава тонкодисперсных включений самородного золота в гомогенной сульфидной матрице // Двадцатая международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», Москва, 23–25, Борок, 27 сен. 2019: Материалы конференции. Москва. 2019. С. 324–327.

12. **Tatarinov V.V.**, Finkelshtein A.L., Finkelstein E.A. Monte Carlo simulation of electron tracks for assessment of dependence X-ray generation on size of inclusion // The 5th International Conference on X-Ray Analysis, Ulaanbaatar, Mongolia, 12–14 September 2018: Book of abstracts. Ulaanbaatar. 2018. P. 48.

13. **Татаринов В.В.**, Финкельштейн А.Л., Павлова Л.А. Способ определения пробности тонкодисперсного золота в сульфидных минералах методом РСМА // XXVII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов», Черногловка, 28-30 авг. 2018: Сборник тезисов. Черногловка. 2018. С. 207–208.

14. **Tatarinov V.V.**, Finkelshtein A.L. Method for estimating the basic composition of fine-dispersed inclusions of native gold in a matrix of a sulfide mineral by electron microprobe // Geoanalysis 2018, 10th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials, Sydney, Australia, 8–13 July 2018: Abstracts. Sydney: Macquarie University 2018. P. 66. URL: [http://ccfs.mq.edu.au/Geoanalysis2018/img/Geoanalysis 2018Program & Abs.pdf](http://ccfs.mq.edu.au/Geoanalysis2018/img/Geoanalysis%202018Program%20&%20Abs.pdf)

15. **Tatarinov V.V.** Monte Carlo simulation of electron tracks for assessment of dependence x-ray generation on size of inclusion // European Conference on X-Ray Spectrometry – EXRS-2018, Ljubljana, Slovenia, 24–29 June 2018: Book of abstracts. Ljubljana. 2018. P. 63.

16. **Татаринов В.В.** Способ оценки основного состава тонкодисперсных включений самородного золота в сульфидных минералах при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе // Материалы Юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО»,

СПГУ Горный университет, 10–13 окт. 2017. СПб. 2017. Т. 1. С. 419–420. URL: <http://www.minsoc.ru/viewreports.php?id=6&cid=1633&rid=2395>

17. **Татаринов В.В.**, Финкельштейн А.Л. Моделирование процессов взаимодействия электронов с мишенью при РСМА тонкодисперсного золота в рудных минералах методом Монте-Карло // 2-й Международный форум «Техноюнити – Электронно-лучевые технологии для микроэлектроники», Москва, Зеленоград, 9–12 окт. 2017: Тезисы докладов. Черноголовка. 2017. С. 116.

18. **Татаринов В.В.**, Финкельштейн А.Л. Двумерная модель Монте-Карло для оценки влияния матричных эффектов при РСМА золотосодержащих включений // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России, Москва, 8–13 окт. 2017. М. 2017. С. 279.

19. **Татаринов В.В.**, Финкельштейн А.Л., Павлова Л.А., Кравцова Р.Г. Определение пробности тонкодисперсного самородного золота в матрице арсенопирита методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвящённой 60-летию Института геохимии СО РАН и 100-летию со дня рождения академика Л. В. Таусона, Иркутск, 18–23 сен. 2017. Иркутск. 2017. С. 187.

20. **Татаринов В.В.**, Макшаков А.С. Изучение состава арсенопирита Наталкинского золоторудного месторождения методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвящённого 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, Томск, 3–7 апр. 2017. Томск. 2017. Т. 1. С. 129–130.

21. Павлова Л.А., **Татаринов В.В.** Особенности РСМА и РЭМ при поиске и изучении состава минералов, содержащих редкие и благородные металлы в рудах разного типа // XXVI конференция по электронной микроскопии и 4-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов»: Тезисы докладов, Зеленоград, 30 мая – 3 июня. 2016. 2016. С. 624–625.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Формулы для расчёта R -фактора по разным аппроксимациям

Формула Данкамба-Рида [29] используется в программном обеспечении многих современных микроанализаторов, в частности микроанализатора JXA-8200 Superprobe (Jeol Ltd., Япония) [44, С. 2-5], на котором проводились исследования в рамках диссертационной работы:

$$R(Z_j, U_i) = 1 - X \cdot V \cdot (K_0 + X \cdot K_1 + X^2 \cdot K_2 + X^3 \cdot K_3); \quad (\text{A.1})$$

где Z_j – атомный номер элемента матрицы j ; $U_i = E_0/E_{Ki}$ – перенапряжение; E_{Ki} – край поглощения оболочки электрона для элемента-микровключения i (золота); $X = Z_j/100$; $V = 1 - (1/U_i)$;

$$K_0 = -0.187204 + 1.67366 \cdot V - 1.51187 \cdot V^2 + 0.707063 \cdot V^3;$$

$$K_1 = 3.63547 - 1.9914 \cdot V - 1.6539 \cdot V^2 + 0.477246 \cdot V^3;$$

$$K_2 = -4.04514 - 4.11268 \cdot V + 9.26509 \cdot V^2 - 2.79199 \cdot V^3;$$

$$K_3 = 1.54054 + 3.43134 \cdot V - 5.22007 \cdot V^2 + 1.23353 \cdot V^3.$$

Для многокомпонентной системы:

$$R = \sum_j C_j \cdot R_{ji} \quad (\text{A.2})$$

где C_j – концентрация элемента j ; $\sum C_j = 1$; $R_{ji} = R(Z_j, U_i)$.

В программах для матричной коррекции FRAME для расчёта R -фактора используется формула из работы Х. Яковица, Р. Мюклебуста и К. Хайнриха [104]:

$$R = A - B \ln(DZ + 25); \quad (\text{A.3})$$

$$\text{где } A = 0.00873U^3 - 0.1669U^2 + 0.9662U + 0.4523;$$

$$B = 0.002703U^3 - 0.05181U^2 + 0.302U - 0.1836;$$

$$D = 0.887 - (3.44/U) + (9.33/U^2) - (6.43/U^3).$$

Поскольку выражение (A.3) не позволяет получить непрерывную кривую в зависимости от Z , Р. Мюклебутом в работе [68] для FRAME была предложена ещё одна аппроксимация:

$$R = 1 - 0.0081512Z + 3.613 \times 10^{-5} Z^2 + 0.009582 Z \exp(-U) + 0.00114E_0. \quad (\text{A.4})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Сведения, использованные для проведения расчётов методом Монте-Карло

Таблица Б.1. Сведения о чистых веществах

Z	Элемент	ρ , г/см ³	A, г/моль	(μ/ρ) [194] для Au L α	Линия	E, кэВ [101]	E _q , кэВ [101]
14	Si	2.33	28.086	36.6	Si K α	1.740	1.839
16	S	2.07	32.064	53.7	S K α	2.308	2.472
26	Fe	7.87	55.847	185.5	Fe K α	6.404	7.112
29	Cu	8.92	63.546	230.6	Cu K α	8.048	8.979
30	Zn	7.13	65.370	249.5	Zn K α	8.639	9.659
33	As	5.73	74.922	44.8	As K α	10.544	11.867
					As L α	1.282	1.324
34	Se	4.79	78.960	49.9	Se K α	11.222	12.658
					Se L α	1.379	1.434
44	Ru	12.41	101.070	104.9	Ru L α	2.559	2.838
45	Rh	12.41	102.905	112.6	Rh L α	2.697	3.004
46	Pd	12.02	106.400	119.7	Pd L α	2.839	3.173
47	Ag	10.50	107.868	127.8	Ag L α	2.984	3.351
76	Os	22.59	190.200	112.4	Os L α	8.912	10.871
77	Ir	22.65	192.200	117.2	Ir L α	9.175	11.215
78	Pt	21.45	195.090	121.6	Pt L α	9.442	11.564
79	Au	19.32	196.967	126.8	Au L α	9.713	11.919
					Au M α	2.123	2.206
80	Hg	13.55	200.590	131.0	Hg L α	9.989	12.284
82	Pb	11.34	207.190	139.9	Pb L α	10.552	13.035

Таблица Б.2. Сведения о сплавах золота с серебром

Минерал	ρ , г/см ³ [128]	(μ/ρ) [194] для Au L α
Au 750 ‰	15.96	127.033
Au 600 ‰	14.45	127.184

ПРИЛОЖЕНИЕ В

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2019614428

Программа для моделирования процессов взаимодействия
электронов с веществом «Герон»

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук (RU)*

Авторы: *Татаринев Василий Вадимович (RU), Кузаков Андрей
Сергеевич (RU), Финкельштейн Александр Львович (RU)*

Заявка № 2019612941

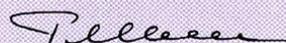
Дата поступления 22 марта 2019 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 04 апреля 2019 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Схемы основных процедур для проведения расчётов методом Монте-Карло

1. Поиск оптимального значения максимального прицельного параметра (калибровка модели). Подбор p_0 проводится таким образом, чтобы обеспечить минимальное отклонение ΔR фактора обратного рассеяния $R_{\text{МК}}$, рассчитанного методом Монте-Карло, от фактора $R_{\text{D\&R}}$, рассчитанного по аппроксимации Данкамба-Рида (D\&R). Процедура представлена на схеме Г.1.

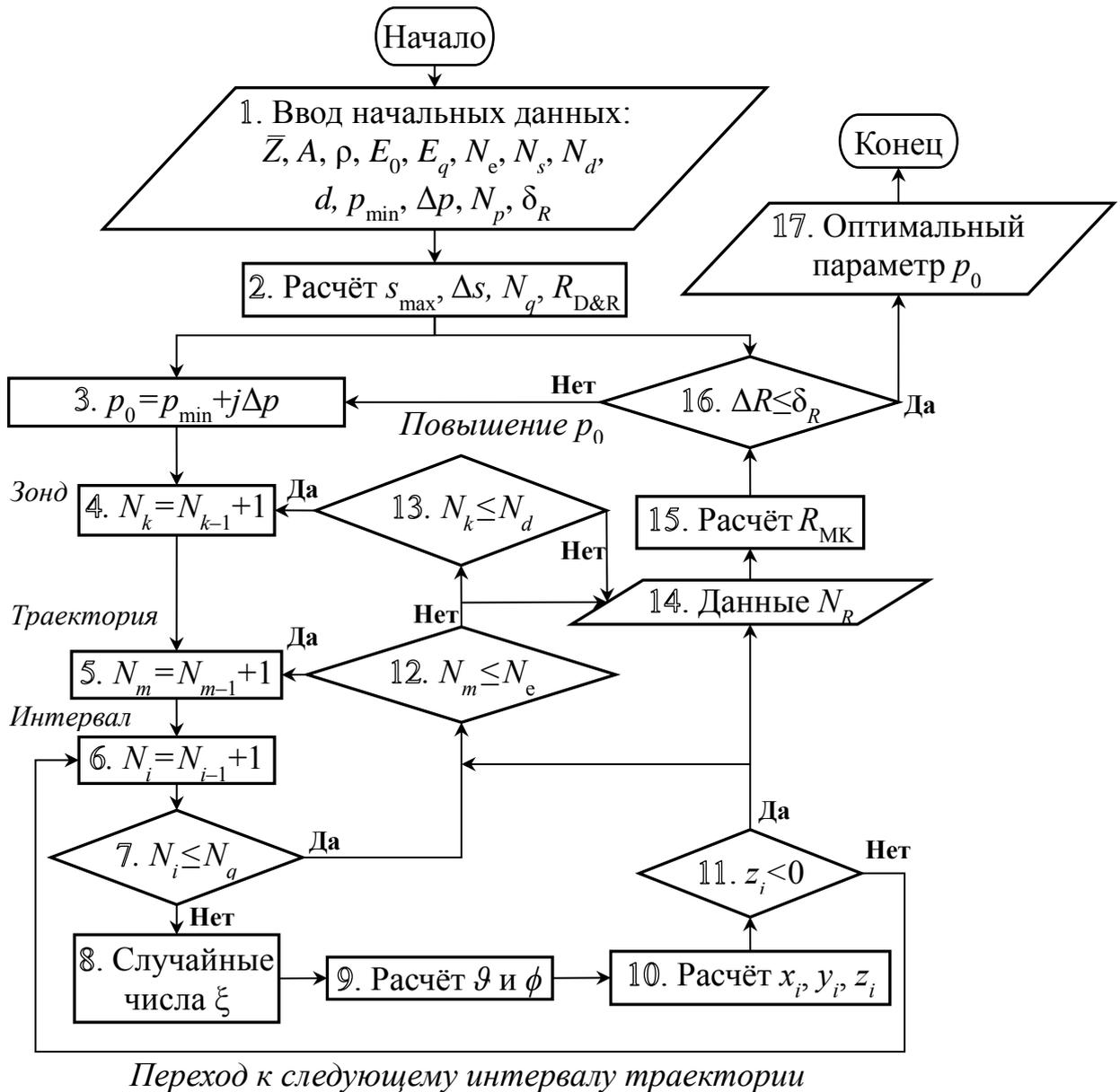


Схема Г.1. Процедура поиска оптимального значения максимального прицельного параметра p_0

Описание блоков работы программы для поиска p_0 на схеме Г.1.

Блок 1. Начальные условия (задаются в компиляторе SharpDevelop):

\bar{Z} – средний атомный номер образца;

A – атомная масса, г/моль;

ρ – плотность вещества, г/см³;

E_0 – начальная энергия электронов, кэВ, соответствующая ускоряющему напряжению электронного зонда (задавалась равной 20 кэВ);

E_q – энергия ионизации q -уровня, кэВ, соответствующая краю поглощения выбранной аналитической линии (E_q приведены в приложении Б);

N_e – количество электронов в зонде (ir);

N_s – количество интервалов Δs , на которые разбивается траектория (jr);

N_d – количество зондов (kr): для точечного зонда $N_d=1$, для пучка в форме пятна значение N_d при моделировании не превышало 100;

d – диаметр зонда, мкм (для точечного зонда $d=0$);

p_{\min} – начальное значение для поиска p_0 , Å;

Δp – шаг расчёта p_0 , Å: задавался в диапазоне от 0.01 до 0.001;

N_p – число шагов при поиске адекватного значения p_0 : задавалось 1000;

δ_R – предельно допустимое отклонение R -фактора, рассчитанного методом Монте-Карло, от аппроксимации Данкамба-Рида.

Дополнительно может быть задано начальное количество рассеянных электронов (f), однако в рамках используемой модели это значение всегда принимается равным нулю. В скобках при описании к данному блоку приведены обозначения соответствующих параметров в коде программы.

Блок 2. Проводятся расчёты максимальной длины свободного пробега s_{\max} по формуле (46); длины интервала траектории Δs по формуле (45); числа интервалов траектории N_q , в которых энергия электрона $E_i > E_q$ с использованием формулы (43); фактора обратного рассеяния $R_{D\&R}$ по аппроксимации Данкамба-Рида (формулы приведены в Приложении А).

Блок 3. Счётчик шагов при поиске оптимального значения параметра p_0 . На каждом j -м шаге значение p_0 увеличивается на $j\Delta p$; где $j \in (0, N_p)$ – номер шага.

Блок 4. Счётчик числа зондов N_k , по которым проведены расчёты по всем траекториям; $k \in (0, d)$, $N_1 = 1$, значение N_d задаётся в блоке 1.

Блок 5. Счётчик числа траекторий электронов N_m , по которым проведены расчёты по N_q интервалам; $m \in (0, e)$, $N_1 = 1$, значение N_e задаётся в блоке 1.

Блок 6. Счётчик числа интервалов траектории электрона N_i с энергией $E_i > E_q$, по которым проведены расчёты всех координат электрона внутри образца; $i \in (1, q)$, $N_1 = 1$, значение N_q рассчитывается в блоке 2.

Блок 7. Проверка условия завершения расчётов для всех интервалов m -й траектории.

Блок 8. Генерация случайных чисел $\xi \in (0, 1)$.

Блок 9. Расчёт угла рассеяния ϑ по формуле (25) и азимутального угла ϕ по формуле $\phi = 2\pi\xi$.

Блок 10. Расчёт координат для i -го узла траектории при 2D-моделировании по формулам (48) и (49), а при 3D-моделировании с использованием формул (50), (51) и (52).

Блок 11. Проверка условия обратного рассеяния m -го электрона. Если электрон покидает образец, то расчёт m -ой траектории прекращается.

Блок 12. Проверка условия завершения расчётов для всех траекторий k -го электронного зонда.

Блок 13. Проверка условия завершения всех расчётов для заданного количества N_d электронных зондов.

Блок 14. Сводка данных по количеству обратно рассеянных электронов N_R по каждой траектории каждого электронного зонда.

Блок 15. Расчёт фактора обратного рассеяния R_{MK} по выражению (55) на основе массива значений N_R , полученных методом Монте-Карло.

Блок 16. Проверка выполнения условия точности калибровки по R -фактору.

Условие считается выполненным, если $\Delta R \leq \delta_R$; где $\Delta R = |R_{D\&R} - R_{МК}|$.

Блок 17. Вывод оптимального значения p_0 .

В том случае, если на поиск p_0 уходит продолжительное количество времени, необходимо снизить точность калибровки по R -фактору δ_R и уменьшить шаг расчёта Δp . После завершения поиска с грубой точностью расчёта можно подставить найденное значение p_0 в качестве начального значения для поиска p_{\min} и повторить процедуру с уже более высокой точностью расчёта.

2. Расчёт распределений рентгеновского излучения в образце: по глубине образца $\varphi(\rho z)$, латеральное и радиальное распределение (схема Г.2)

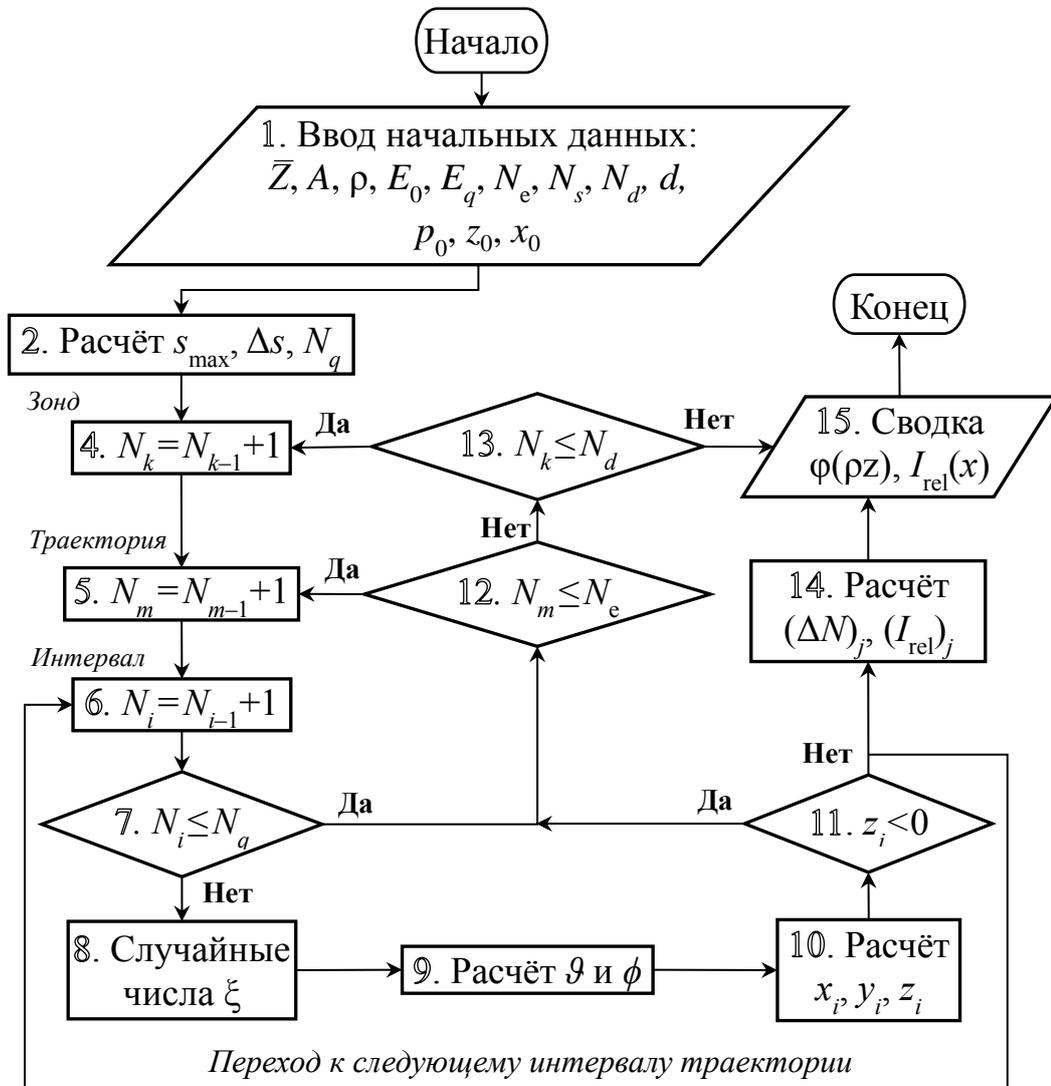


Схема Г.2. Процедура расчёта распределений интенсивности рентгеновского излучения в образце

Описание блоков работы программы для расчёта распределений рентгеновского излучения в образце на схеме Г.2

Блоки 1–13 имеют схожий принцип работы с блоками из программы для поиска p_0 (схема Г.1), за исключением блока 3, который отсутствует, так как параметр p_0 задаётся в начальных условиях. Расчёт координат обратно-рассеянных электронов проводится до акта рассеяния. В **блоке 1** дополнительно задаются следующие параметры:

p_0 – максимальный прицельный параметр;

z_0 – толщина слоя в образце при расчёте $\varphi(\rho z)$, x_0 при расчёте латерального или радиального распределения.

Блок 14. Расчёт в j -м слое числа ионизаций $(\Delta N)_j$ по формуле (58) и относительной интенсивности I_{rel} .

Блок 15. Вывод массива значений функции $\varphi(\rho z)$ и массива значений функции относительной интенсивности аналитического сигнала I_{rel} от расстояния до центра микровключения x (при 2D-моделировании – латеральное распределение, при 3D-моделировании – радиальное распределение).

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

ЭДС-спектры минералов при ускоряющем напряжении 20 кВ

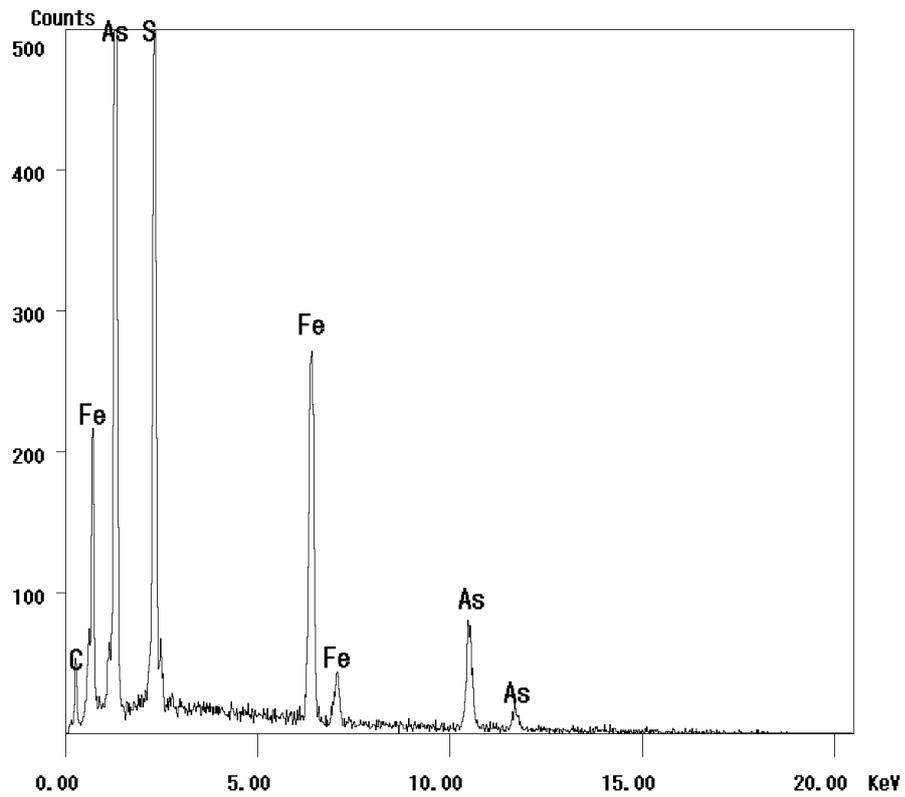


Рисунок Д.1. Спектр массивного зерна арсенопирита

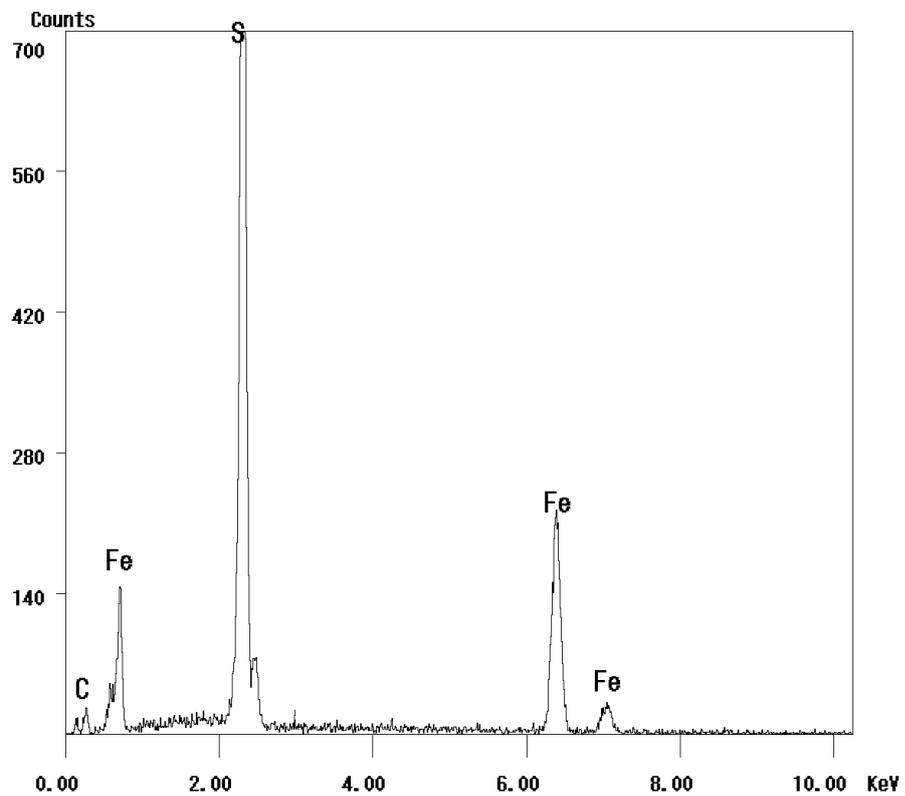


Рисунок Д.2. Спектр массивного зерна пирита

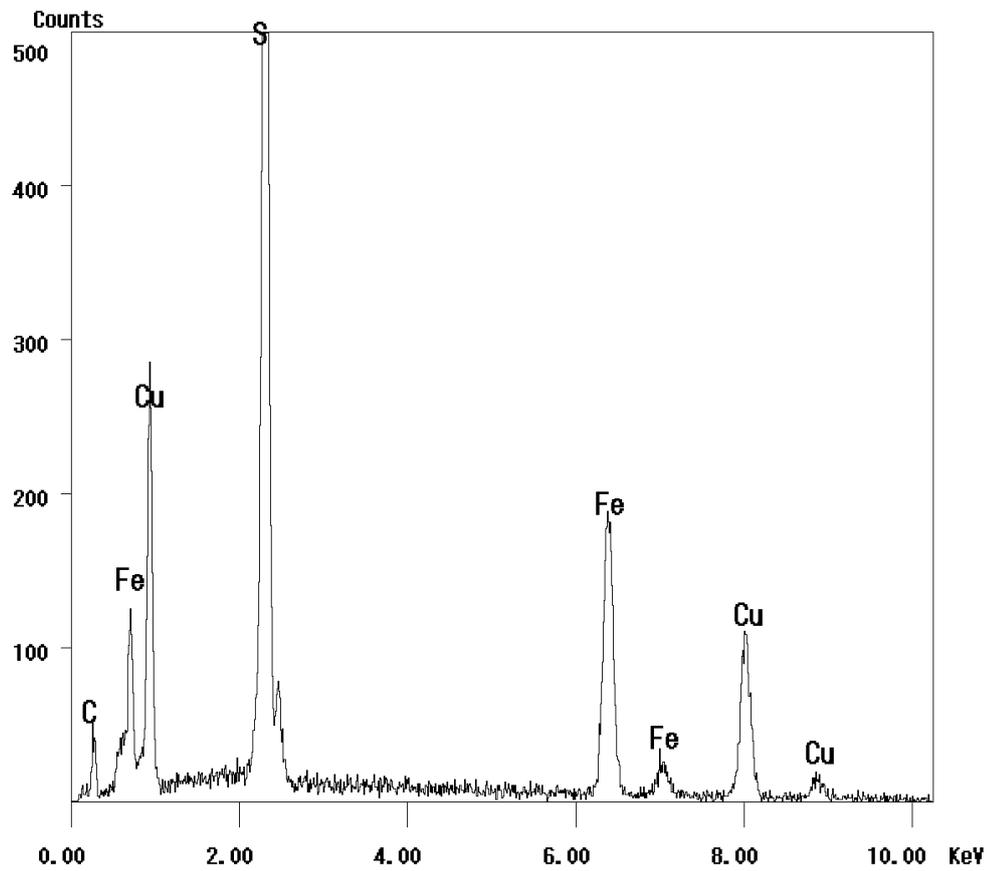


Рисунок Д.3. Спектр массивного зерна халькопирита

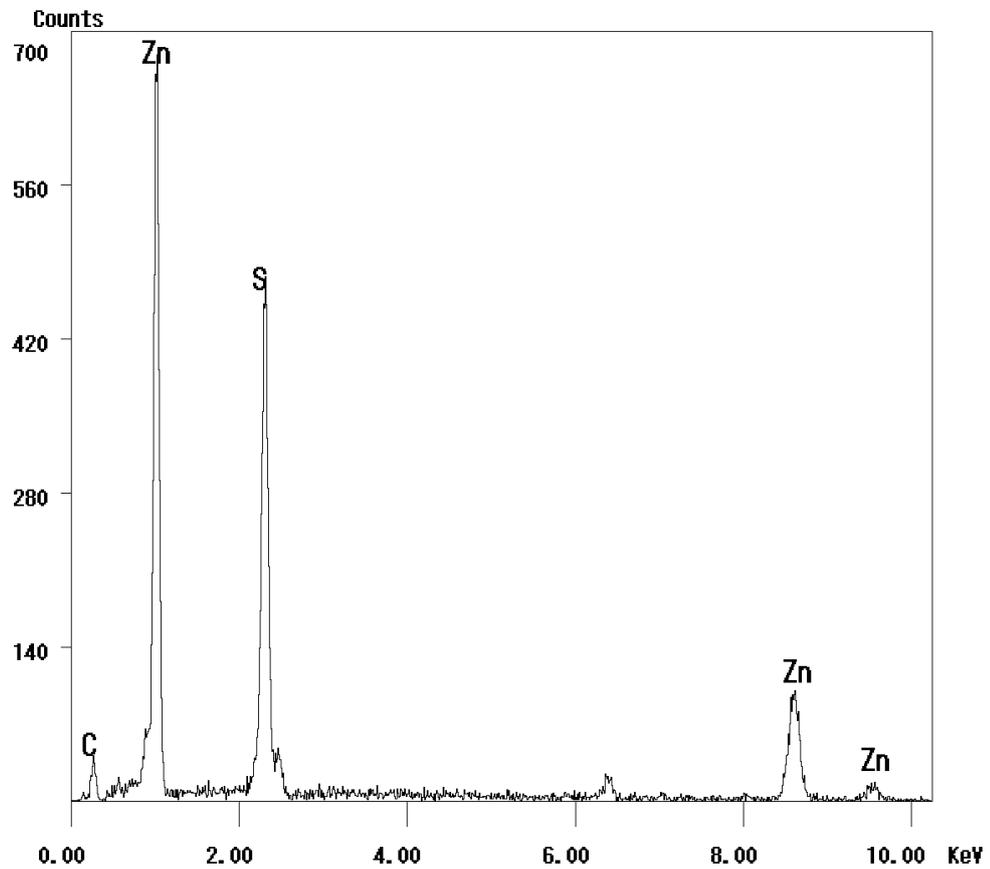


Рисунок Д.4. Спектр массивного зерна сфалерита

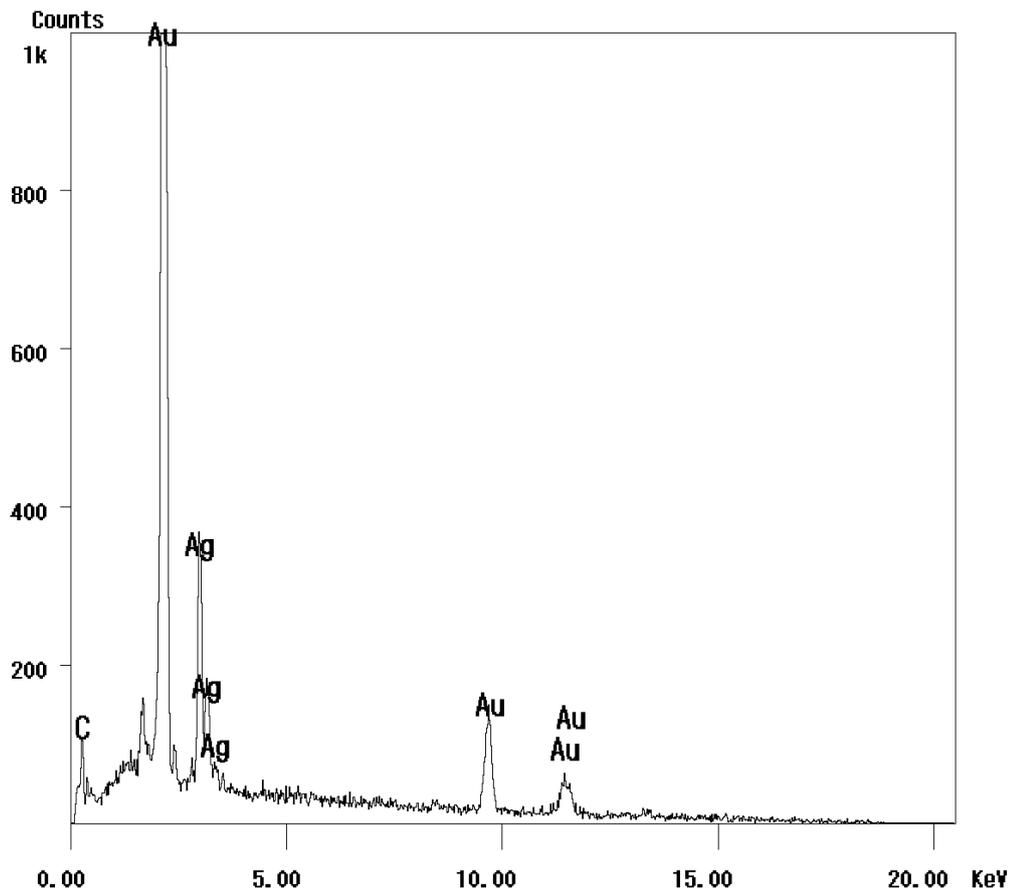


Рисунок Д.5. Спектр массивного включения самородного золота 750 %