

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ ИМ. Г.И. БУДКЕРА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

ДАРЬИН ФЕДОР АНДРЕЕВИЧ

**РАЗВИТИЕ МЕТОДА КОНФОКАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ  
МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ  
В РАЗЛИЧНЫЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ**

1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук

Ракшун Яков Валерьевич

Новосибирск – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ</b> .....	12
1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ .....	19
1.2 Конфокальная рентгеновская микроскопия в мировых центрах .....	22
1.3 Рентгеновская оптика .....	27
1.3.1 Зеркальная рентгеновская оптика .....	29
1.3.2 Рефракционная оптика .....	31
1.3.3 Дифракционная оптика .....	34
1.3.4 Капиллярная оптика .....	36
1.3.5 Сравнение параметров рентгеновской оптики .....	40
1.4 Выводы к главе 1 .....	40
<b>ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ МОДУЛЯ «КОНФОКАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОСКОП»</b> .....	42
2.1 Источник излучения .....	42
2.2 Оптика модуля «Конфокальный рентгеновский микроскоп» .....	45
2.3 Система юстировки линз и перемещения образца .....	47
2.4 Модуль «Конфокальный рентгеновский микроскоп» .....	54
2.5 Аппаратная функция прибора .....	63
2.6 Исследование тест-объектов .....	68
2.7 Основные результаты главы 2 .....	73
<b>ГЛАВА 3 ПРОТОКОЛ ПОИСКА, ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ</b> .....	75
3.1 Модульный протокол исследований .....	75
3.2 Основные результаты главы 3 .....	81
<b>ГЛАВА 4 АПРОБАЦИЯ МЕТОДИКИ</b> .....	82
4.1 Исследования современных донных отложений .....	82

<b>4.2 Исследования образцов рудных пород .....</b>	<b>87</b>
<b>4.2.1 Образец из месторождения Бушвельд .....</b>	<b>88</b>
<b>4.2.2 Образец из Норильского месторождения.....</b>	<b>93</b>
<b>4.3 Исследования вещества внеземного происхождения .....</b>	<b>96</b>
<b>4.3.1 Исследование Сихотэ-Алиньского метеорита.....</b>	<b>97</b>
<b>4.3.2 Исследование Челябинского метеорита.....</b>	<b>102</b>
<b>4.4 Основные результаты главы 4.....</b>	<b>107</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>109</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>112</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А.....</b>	<b>128</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Знание элементного состава вещества позволяет решить большинство актуальных задач в геологии, в частности, проводить геохимический поиск месторождений полезных ископаемых, эколого-геологическую оценку уровня загрязнения окружающей среды, рассматривать вопросы реконструкции климата, геологические вопросы образования рудоносных слоев и многое другое. Следует отметить, что зачастую полезная информация извлекается из объектов исследования, имеющих структурирование на микроуровне: это могут быть слои, твердые и газо-жидкостные включения, а также отдельные микрочастицы.

Далеко не все образцы поддаются точному количественному анализу их химического состава, основанному на переводе исследуемого вещества в газовую фазу (например, газо-жидкостные включения), некоторые образцы вовсе являются уникальными (космические пылинки) и требуют бережного отношения. Одним из наиболее эффективных и вместе с тем неразрушающих методов исследования элементного состава является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) на пучках синхротронного излучения (СИ). Достоинствами метода РФА являются панорамность, экспрессность, а также достаточно простая пробоподготовка. Применение рентгеновской оптики при исследовании микроструктурированных объектов позволяет получать необходимое пространственное разрешение без потери интегральной интенсивности возбуждающего излучения. Использование рентгеновской оптики в конфокальной геометрии позволяет локализовать исследуемую область внутри вещества. Перемещая образец относительно конфокального объема можно составлять двух- и трехмерные карты распределения элементов на его поверхности и в глубине, что позволяет получить исчерпывающую информацию о микроструктурировании исследуемого объекта. Таким образом, развитие методов конфокальной рентгеновской микроскопии



является крайне важным и актуальным для решения различных геологических задач.

### **Степень разработанности темы**

В 1992 году Гибсоном В. и Кумаховым М.А. была предложена концепция применения нового типа рентгеновской оптики (поликапиллярной линзы) для рентгенофлуоресцентного анализа в конфокальной схеме. Впоследствии эта концепция была реализована в нескольких международных синхротронных центрах, в том числе, с использованием других типов фокусирующих элементов. Наиболее часто конфокальная схема эксперимента применяется при двух- и трёхмерном картировании образцов, при этом применение методики крайне времязатратно.

В России существует два источника СИ ЦКП «СЦСТИ» (ИЯФ СО РАН) и УНУ «КИСИ-Курчатов» (НИЦ «Курчатовский институт»), в которых реализован метод РФА. В частности, созданием и развитием станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» накопителя ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН) в разные годы занимались Барышев В.Б. и Золотарев К.В., проводившие экспериментальные работы, в том числе, и со сфокусированными пучками СИ микронных размеров. Однако, на постоянной основе исследования с использованием таких пучков стали проводиться только после создания модуля КРМ на станции, апробации его на «КИСИ-Курчатов» и разработки новых методик и протокола измерений. Кроме того, новая методика КРМ с расстройкой позволила заметно уменьшить затраты времени в ряде поисковых экспериментов.

### **Цели и задачи диссертационной работы**

Целью настоящей работы была реализация метода конфокальной рентгеновской микроскопии для исследования различных геологических объектов на экспериментальной станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» накопителя ВЭПП-3 Центра коллективного пользования «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» (ЦКП «СЦСТИ») на базе Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (ИЯФ СО РАН), а также его развитие и совершенствование, включая

внедрение модульного протокола исследований, аттестацию методики выполнения измерений. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: рассчитать основные параметры поликапиллярных линз, разработать систему юстировки поликапиллярных линз, разработать систему позиционирования образца, собрать модуль КРМ, интегрировать систему управления модуля КРМ в управление станцией, провести исследования модельных объектов для определения основных параметров КРМ.

### **Научная новизна**

Для достижения поставленной цели разработан и создан унифицированный модуль конфокальный рентгеновский микроскоп (КРМ), который позволил получить сфокусированный пучок на поверхности образца размером порядка 15 мкм, что сравнимо с аналогичными станциями в мировых центрах синхротронного излучения. Однако кардинально новым является подход с использованием конфокальной микроскопии с расстройкой, который позволяет контролируемо варьировать размер фокусного пятна (конфокального объема) на образце и сократить время эксперимента в задачах, не требующих сверхвысокого пространственного разрешения.

Разработана и аттестована новая методика выполнения измерения на унифицированном модуле КРМ «Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне энергий 12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики» свидетельство № 391-RA.RU.311735-2018 от 18.07.2018.

Протокол поиска и исследования микрочастиц позволяет организовать комплексное исследование образца на одной установке.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Разработанный КРМ вместе с развиваемыми на нем методиками измерений позволяет исследовать и получать данные мирового уровня, так например: получено, что при исследовании образцов донных осадков возможно определять химический состав образцов внутри годового слоя, обнаруживать следы крупных землетрясений и извержений вулканов. При исследовании образцов рудных месторождений и частиц взвешенного вещества возможно обнаруживать и

характеризовать крупинки размерами от несколько микрон, а также выделять четкие границы минеральных зон. При помощи модуля КРМ возможно картирование поверхности исследуемых образцов, определение геометрических параметров включений, а также исследование их локальной структуры и валентного состояния химических элементов, что, в свою очередь, позволяет определять формы вхождения исследуемых элементов в минерал.

Модульный протокол исследований позволяет адаптировать установку для исследования конкретных образцов несколькими экспериментальными методами (например, микро-РФА и микро-XAFS-спектроскопия). Аттестованная методика выполнения измерений гарантирует полуколичественное определение концентраций химических элементов и построение двух и трехмерных карт распределения химических элементов в исследуемом образце с пространственным разрешением 10мкм.

КРМ с расстройкой позволяет осуществлять панорамный поиск особенностей в любых (соответствующего размера) образцах и экономить экспериментальное время.

### **Методология и методы исследования**

В работе использованы методы рентгенофлуоресцентного анализа (рутинного и конфокальной рентгеновской микроскопии), электронной и оптической микроскопии, а также XAFS-спектроскопии. 3D модели и конструкторская документация была подготовлена совместно с НКО ИЯФ СО РАН средствами Solid Edge 2020. Регистрация экспериментальных данных была проведена с помощью программно-аппаратных средств, интегрированных в станцию «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН. Регистрация экспериментальных данных на станциях «РКФМ» и «РТ-МТ» синхротрона «КИСИ-Курчатов» в НИЦ «Курчатовский институт» выполнялась с помощью программно-аппаратных средств, предустановленных на управляющий компьютер унифицированного модуля КРМ. Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью

программных пакетов Axil, PyMca, Origin, Matlab, обработка данных XAFS осуществлялась с помощью программных пакетов FeFFIt и Viper.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- Унифицированный модуль конфокальной рентгеновской микроскопии (КРМ) позволяет составлять одно-, двух- и трёхмерные карты распределения химических элементов в геологических матрицах с микронным разрешением.
- Новый экспериментальный метод исследования – конфокальная рентгеновская микроскопия с расстройкой, позволяет проводить контролируемое изменение геометрических параметров конфокального объема для исследования микрообъектов различного размера с учетом аппаратной функции прибора, тем самым ускоряя эксперимент.
- Методика выполнения измерений «Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне энергий 12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики», аттестат № 391-RA.RU.311735-2018 от 18.07.2018.
- Разработанный и апробированный на реальных геологических образцах протокол поиска и исследования микровключений позволяет получать данные о местоположении, размере, элементном составе, фазе и структурных особенностях микрообъектов, находящихся непосредственно в исследуемом образце без его разрушения.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Основные результаты работ, положенных в основу диссертации, докладывались на следующих отечественных и международных научных мероприятиях (школах, конференциях):

1. XX Национальная конференция по использованию СИ, 7-10 июля 2014 г., Новосибирск, Россия;
2. The 12th International Conference on Salt Lake Research, 14-18 July 2014, Beijing, China;
3. Совещание по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах, 27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Россия;

4. Синхротронные и нейтронные исследования (СИН-нано-2015), 6-11 июля 2015 г., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия;
5. International congress of x-ray optic and microanalysis 23 (ICXOM 23), 14-18 September 2015, Brookhaven National Laboratory, New York, USA;
6. XIII Курчатовская молодежная научная школа, 27-30 октября 2015 г., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия;
7. 50-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния, 14-19 марта 2015 г., Санкт-Петербург, Зеленогорск, Россия;
8. Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application «SFR-2016», 4-8 July 2016, BINP, Novosibirsk, Russia;
9. XIV Курчатовская молодежная научная школа, 8-11 ноября 2016 г., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия;
10. XRF Core Scanning 2017, 20-24 March 2017, National Taiwan University, Taipei, Taiwan;
11. Синхротронные и нейтронные исследования (СИН-нано-2017), 26 июня – 7 июля 2017 г., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия;
12. XVII DESY Research Course, 26 February – 1 March 2018, DESY, Hamburg, Germany;
13. International Conference «Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application» (SFR-2018), 25-28 June 2018, BINP, Novosibirsk, Russia;
14. International Conference «Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application» (SFR-2020), 13-16 July 2020, BINP, Novosibirsk, Russia.

О результатах научно-исследовательских работ по тематике диссертации автор неоднократно докладывал на конкурсах молодых ученых ИЯФ СО РАН на секции «Синхротронное излучение».

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 26 работ в рецензируемых журналах и сборниках трудов конференций. Основные результаты диссертации

представлены в девяти публикациях, из них восемь в научных изданиях, рекомендуемых ВАК при Минобрнауки России [80, 82, 83, 92-94, 99-101].

### **Личный вклад автора**

Автор внес существенный вклад в разработку концепции нового метода исследований – конфокальной микроскопии с расстройкой. Автор осуществлял разработку, участвовал в конструировании и осуществлял сборку модуля конфокальной микроскопии на экспериментальной станции, принимал участие в автоматизации системы управления модуля и ее интеграции в систему управления всей станцией. Кроме того, автор лично выполнял исследования тест-объектов для характеристики созданного модуля.

Для получения достоверных данных автор проводил пробоподготовку объектов исследования, предварительные исследования на электронном и оптическом микроскопе и экспериментальные работы на пучке синхротронного излучения, а также выполнял обработку данных с помощью программных пакетов Axil, PyMca, Origin, Matlab. Для ряда образцов автор участвовал в пробоотборе.

На основании полученных результатов автором была разработана и аттестована новая методика выполнения измерений «Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне энергий 12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики», кроме того, автор внес существенный вклад в разработку модульного протокола выполнения измерений, который позволяет адаптировать установку для проведения комплексных исследований несколькими методиками.

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка полученных результатов к публикации была проведена совместно с соавторами. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором, либо при его участии.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и приложения А. Общий объем работы 141 страница, из них 111 страниц текста,

включая 73 рисунка и 6 таблиц. Библиография включает 101 наименование на 16 страницах.

## ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Одной из самых распространенных задач в современной науке является определение элементного состава вещества и для решения этой задачи разработаны инструментальные методы, основанные на особенностях взаимодействия излучений и частиц с веществом. Основным критерием выбора метода исследования являются: простота пробоподготовки, минимальное количество исследуемого вещества, пределы обнаружения элементов, недеструктивность метода, экспрессность и доступность анализа. В последние годы предъявляются высокие требования к локальности анализа. Кроме того, крайне актуально составление одномерных профилей, 2D и 3D карт распределения химических элементов с высоким пространственным разрешением.

Основными методами локального элементного анализа для задач геологии являются масс-спектрометрия с лазерной абляцией (LA-ICP-MS), масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS), протон-индуцированная рентгеновская эмиссия (PIXE), электронный микронзонд, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА, XRF).

**LA-ICP-MS** представляет собой аналитическую технологию, которая позволяет проводить высокочувствительный элементный и изотопный анализ непосредственно на твердых образцах. Для этого используют лазерную абляцию, затем абляционные частицы попадают во вторичный источник возбуждения прибора ICP-MS для ионизации отбираемой массы. Ионы возбуждаются в плазменной горелке, а затем вводятся в детектор масс-спектрометра как для элементного, так и для изотопного анализа.

Локальность метода соответствует размеру лазерного пятна на образце и может достигать от 500 мкм до нескольких мкм.

Метод широко применяется в геологии для изучения элементного и изотопного состава микрообъектов [1-5] в материаловедении [6-8], медицине [9].



**SIMS** – метод основан на анализе вторичных ионов, выбитых из образца пучком первичных. Локальность анализа достигается фокусированием первичного пучка ионов и составляет до 20 нм [10].

Метод широко применяется в геологии, биологии, для изучения элементного состава при визуализации [10] картировании [11] и определению возраста пород [12]. Однако одной из основных задач является анализ микроэлементов в тонких пленках и полупроводниках [13].

**PIXE** – метод основан на регистрации квантов характеристического рентгеновского излучения атомов, возбуждение которых вызвано воздействием пучка ионов. Определение концентраций при микрозондовом исследовании происходит по K-, L- сериям элементов. При помощи фокусировки ионов была достигнута локальность анализа на уровне 1 мкм [14]. Пределы обнаружения составляют от 100 ppm в зависимости от энергии падающих ионов и матрицы образца. Глубина проникновения возбуждающего излучения до 100 мкм. Метод можно применять в нормальных атмосферных условиях. Метод применяется в геологии для определения валового состава и локального анализа. Метод применяется в том числе и для определения состава редкоземельных элементов, золота в рудных породах [15-16]. Метод является неdestructивным и позволяет исследовать уникальные объекты так, например, метод применялся для исследования состава лунного грунта и метеоритов с локальностью анализа 2x2 мкм [17].

**Электронный микрозонд** – метод основан на регистрации квантов характеристического рентгеновского излучения атомов, возбуждение которых вызвано воздействием пучка электронов. Определение концентраций при микрозондовом исследовании происходит по K- (для элементов с низким Z), L- и M- сериям элементов. Предел обнаружения метода составляет от 100 ppm до 1 %, локальность метода определяется размером пучка электронов.

Поскольку электроны обладают слабой проникающей способностью, метод позволяет исследовать приповерхностный слой (до 1 мкм).

Основное применение электронной микроскопии в геологии – исследование морфологических характеристик объектов и зональности минералов, дополнительным является исследование состава породообразующих и рудных минералов [18].

**РФА** – метод основан на регистрации квантов характеристического излучения атомов, возбуждение которых вызвано воздействием рентгеновского излучения. Определение концентраций проходит по K-, L- сериям элементов, метод позволяет определять следовые концентрации элементов, а локальность достигается использованием фокусирующей рентгеновской оптики.

РФА является одним из «базовых» методов в синхротронных центрах, обычно как минимум на одной из станций он является основным, а на ряде других станций – вспомогательным. Это расширяет экспериментальные возможности станций и позволяет получать комплексные данные об образцах: элементный состав, параметры кристаллической решетки, локальную структуру, валентное состояние химических элементов, микрзернистое строение и т.д. Следует отметить, что такие станции прежде всего ориентированы на исследование геологических образцов.

Много работ, проводимых в синхротронных центрах, связаны с поиском зависимостей в профиле распределения элементов, например, исследование ежегодно структурированных объектов (донные осадки, сталагмит и др. [например, 19]). Пример работы по изучению годовых слоев сталагмита в европейском синхротронном центре в Гренобле (Франция, источник ESRF) представлен на рисунке 1.1.

С развитием методов фокусировки рентгеновского излучения появился новый пласт задач, связанный с исследованием отдельных частиц (single particle analysis), например, исследование концентраций химических элементов и их распределение в аэрозольных частицах. Пример такого исследования – исследование отдельных частиц Коса (желтый песок, входящий в состав пылевых бурь, [20]) проведено в синхротронном центре в г. Хего (Японии, источник

Spring-8). Эксперимент проведен на станции BL37XU, размер изучаемых частиц составлял от 2 мкм до 50 мкм (рисунок 1.2).

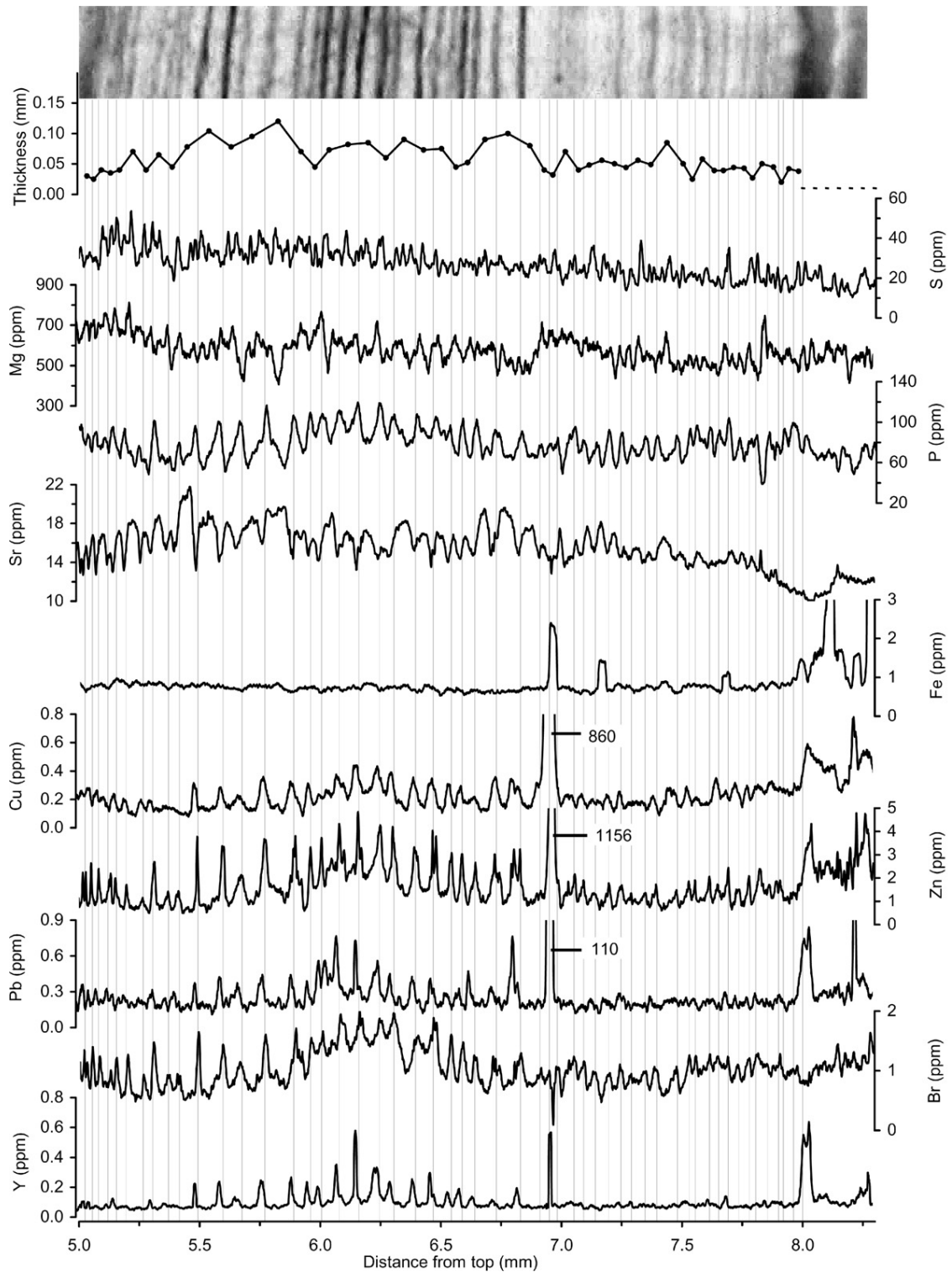


Рисунок 1.1 – Результаты сканирования РФА на станциях ID-21 и ID-22 (ESRF) (разрешение 1 мкм) хорошо ламинированного участка сталагмита [19]

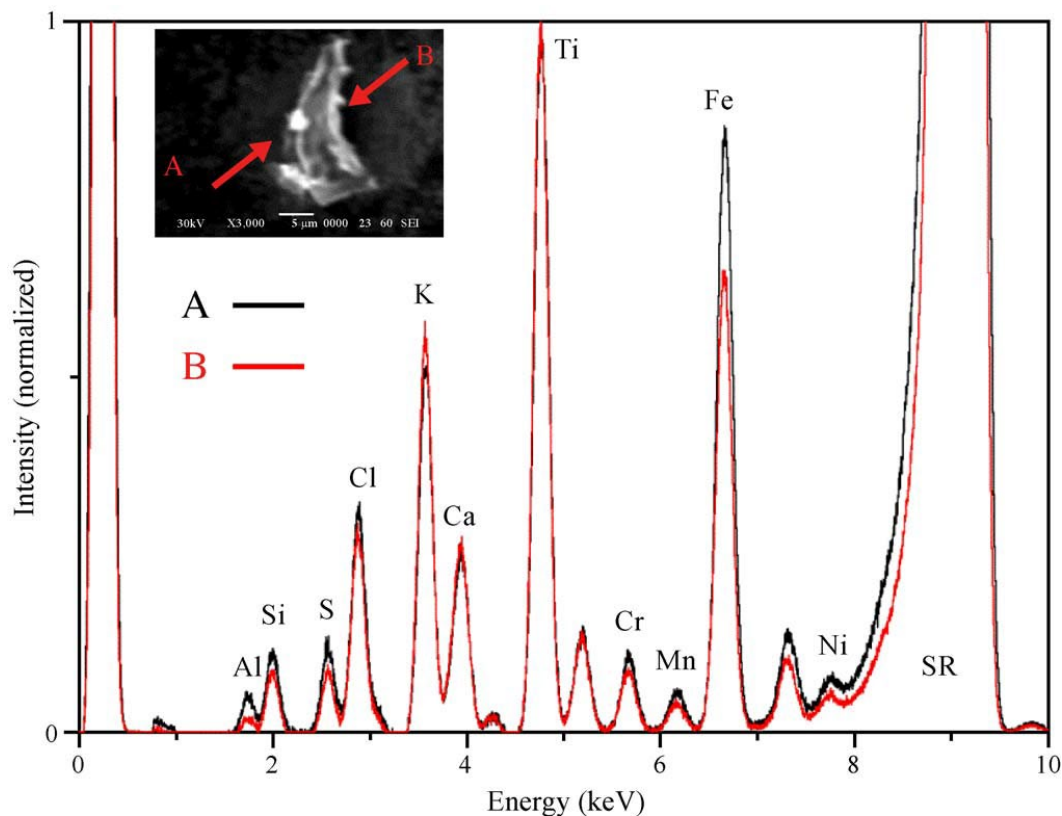
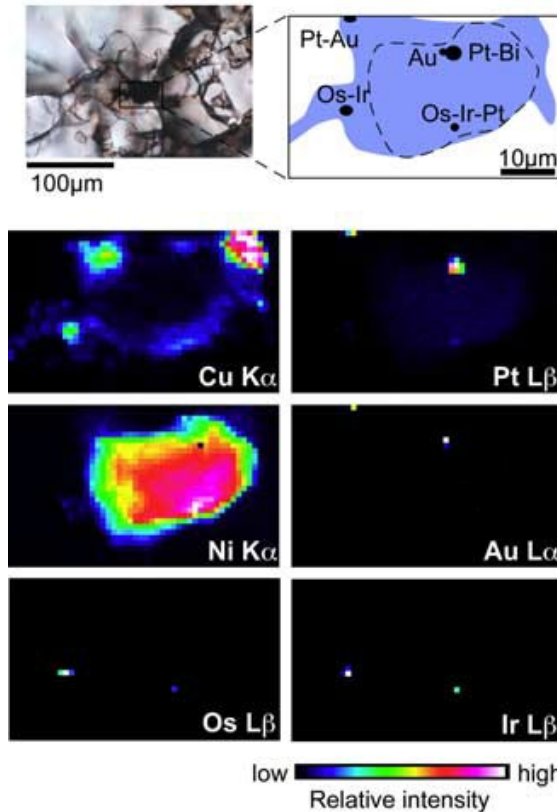


Рисунок 1.2 – Рентгеновские спектры одиночной аэрозольной частицы Коса, полученные на станции BL37XU (Spring-8), в верхней части добавлена фотография, полученная с помощью электронного микроскопа, исследуемой частицы, а красными стрелками показан участок спектров А и В [20]

Важной задачей геологии является исследование металлов платиновой группы как для понимания процессов формирования мантии Земли, так и для оценки перспективности рудных месторождений. Однако концентрации металлов платиновой группы (МПГ) и размеры частиц, как правило, слишком малы (концентрации МПГ выше 3 г/т считаются промышленным месторождением [21]), чтобы их можно было обнаружить с помощью обычных аналитических инструментов. По этой причине для их исследования используются микропучки на синхротронных станциях. Примером такой работы является [22], выполненная на канале BL20XU источника Spring-8 (Япония), результаты исследования приведены на рисунке 1.3.

(a) 307-5



(b) 439-15

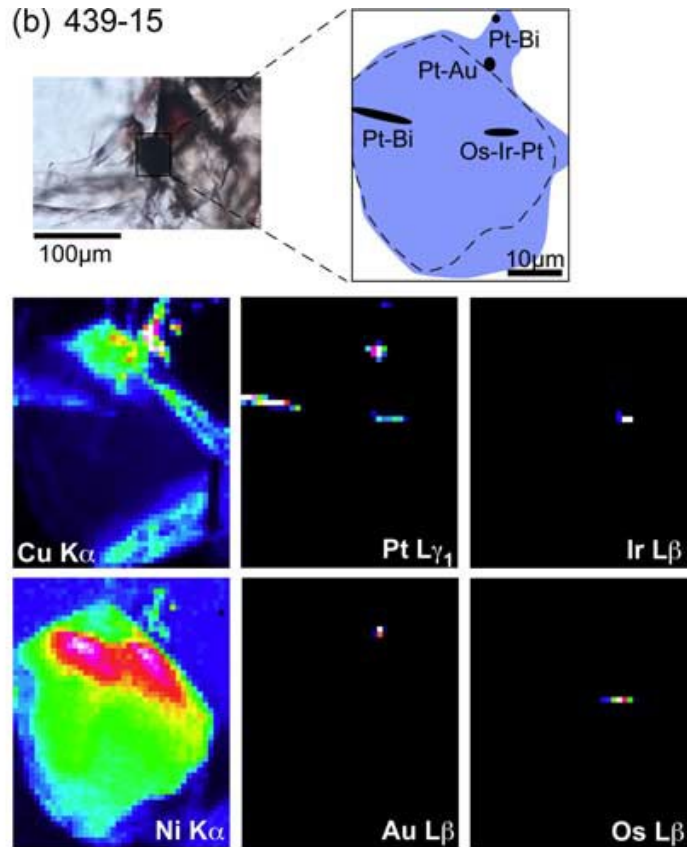


Рисунок 1.3 – Карты распределения Ni, Cu, Au и МПГ в сульфидах Fe-Ni-Cu, включающих микрофазы МПГ, полученные на станции BL20XU и BL47XU (Spring-8). Цвета указывают на относительную интенсивность флуоресцентных рентгеновских линий каждого элемента, которые отражают концентрацию и распределение толщины элемента. Размер шага сканирования 1x1 мкм [22]

Помимо продемонстрированных примеров, с использованием источников синхротронного излучения в мире решаются и другие задачи геологии, требующие высокого пространственного разрешения, например, трехмерный микроэлементный анализ алмазных включений [23], трехмерный микроэлементный анализ флюидных включений в кварце [24-25], анализ ледяных кернов [26-27], характеристика вземных образцов [28] и т.д.

Сравнение основных характеристик инструментальных методов анализа представлены в таблице 1.1 и на рисунке 1.4.

Таблица 1.1 – Основные возможности методов элементного анализа

Метод	Sims	LA-ICP-MS	РФА СИ	РФА-Трубка	Электронный микрозонд	Ионный микрозонд
Пределы обнаружения	До ppm	До ppb	До ppb	10 ppm	100 ppm	100 ppm
Локальность анализа	20-100 нм	10-500 мкм	До 20 нм	10 мкм	10-100 нм	1 мкм
Глубина проникновения	30 нм	50 мкм	До 2 мм	До 2 мм	Поверхность	До 100 мкм
Деструктивность метода	Да	Да	Нет	Нет	Нет	Нет

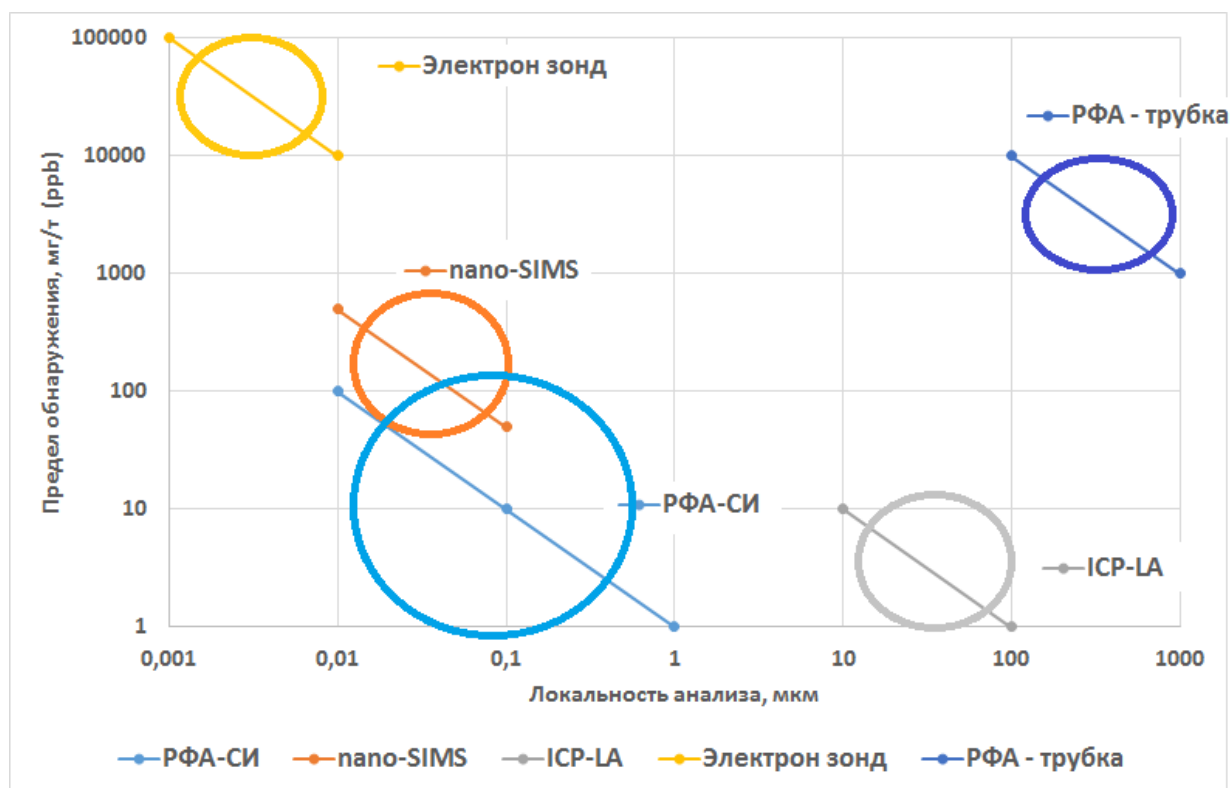


Рисунок 1.4 – Сравнительные характеристики методов элементного анализа

Среди представленных методов наилучшие пределы обнаружения имеют РФА-СИ и масс-спектрометрия с лазерной абляцией, однако РФА-СИ является неdestructивным методом, а, значит, с его помощью возможно исследовать уникальные образцы. При необходимости после проведения исследования методом РФА-СИ информацию об образце можно дополнить другими методами анализа.

### 1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

Метод рентгенофлуоресцентного анализа основан на регистрации квантов вторичного характеристического излучения. Ионизация атома происходит при поглощении кванта рентгеновского излучения с энергией, достаточной для выбивания электрона с одной из внутренних орбиталей. Ион неустойчив и за короткий промежуток времени релаксирует (время релаксации составляет  $10^{-16}$ - $10^{-15}$  сек) путем заполнения свободной вакансии электроном с внешней оболочки, с испусканием фотона характеристического рентгеновского излучения (РФА) или выбиванием еще одного электрона (Оже-эффект). Описанные процессы являются конкурирующими, т.е. выход флуоресценции уменьшается вследствие Оже-эффекта [29].

Согласно теории Резерфорда-Бора, электроны в атоме размещаются по нескольким оболочкам. Самая внутренняя из них – К-оболочка, далее следуют L-, M-, N-, O- и P- оболочки. Они в свою очередь делятся на подоболочки, из которых самую внутреннюю отмечают индексом I ( $L_1, M_1$ ), а следующие – индексами II, III, IV и т.д. Если образовавшаяся в атоме вакансия заполняется электроном одной из более удаленных от ядра оболочек, то атом переходит в другое возбужденное состояние с вакансией на менее глубокой оболочке (рисунок 1.5) [30].

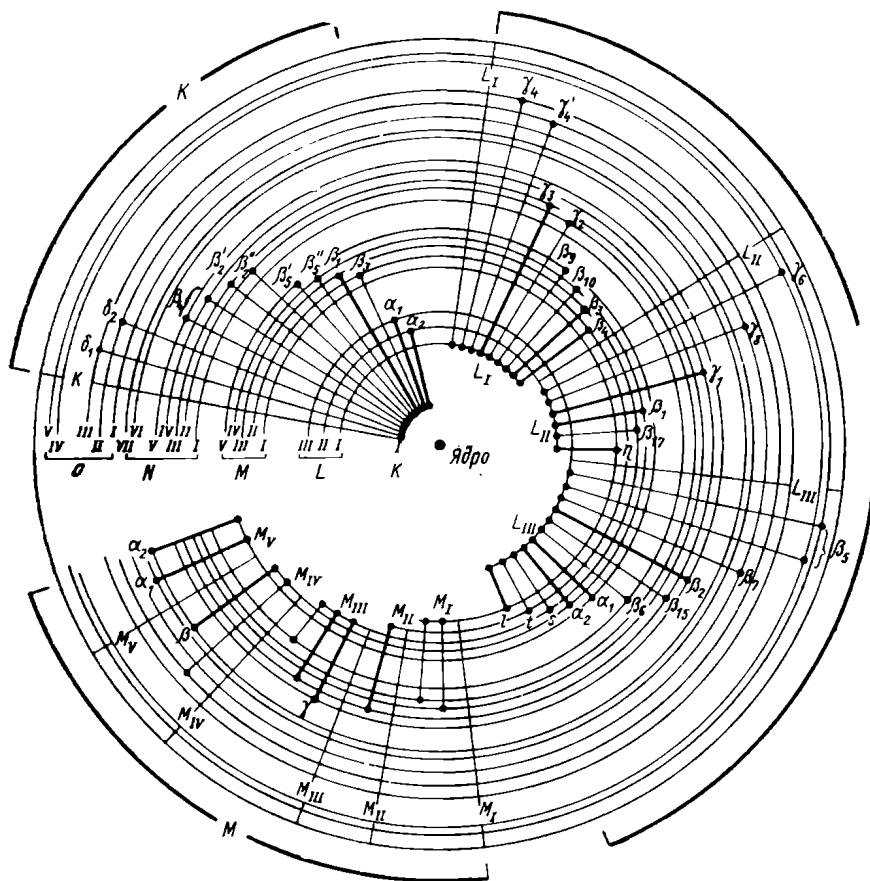


Рисунок 1.5 – Модель атома, показывающая электронные переходы, которые могут вызвать появление вакансий [29]

Этому соответствует переход атома с уровня большей энергии  $E_1$  начального состояния на уровень меньшей энергии  $E_2$  конечного состояния с одновременным излучением фотона с энергией  $\varepsilon_{1,2}$

$$\varepsilon_{1,2} = E_1 - E_2. \quad (1.1)$$

При разложении рентгеновского излучения в спектр такие фотоны образуют одну из линий так называемого характеристического рентгеновского излучения.

Регистрируя испускаемые образцом кванты можно получить спектр, состоящий из набора пиков (линий). Положение пиков в данном спектре определяется типом химических элементов, составляющих образец, а интенсивности пиков определяются их концентрациями (рисунок 1.6).



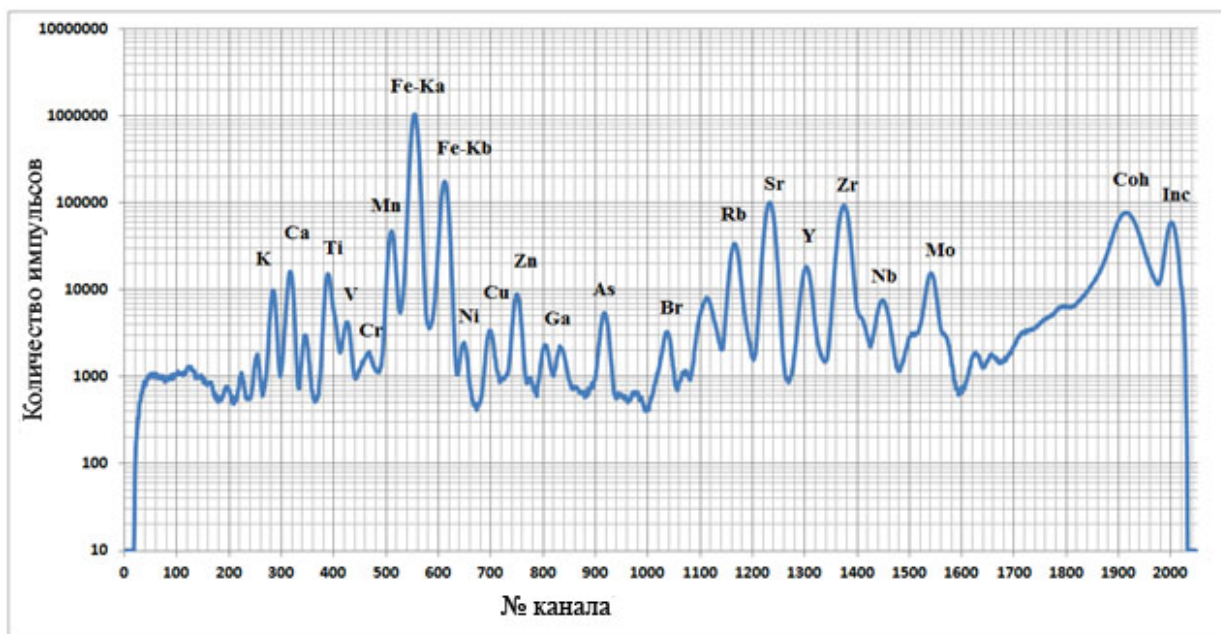


Рисунок 1.6 – Типичный спектр флуоресценции геологического образца

Метод активно развивался на рентгеновских трубках, однако поскольку их излучение имеет высокую угловую расходимость и по современным меркам достаточно низкую интенсивность, по ряду параметров уступал другим инструментальным методам.

Создание синхротронов позволило значительно увеличить поток фотонов на образце.

Одни из первых работ по РФА СИ проводились в ИЯФ СО РАН в 1977 году на ВЭПП-3 [31] и в 1983 году на ВЭПП-4 [32]. В работах показано применение РФА СИ для анализа малого количества вещества (1 мг), проведены анализы лунных грунтов и определены концентрации металлов платиновой группы и редкоземельных элементов, которые плохо обнаруживаются другими экспериментальными методами [33].

Требование по увеличению локальности метода РФА СИ было удовлетворено при создании широкого набора рентгенооптических элементов, работающих на разных принципах дифракции (полное внешнее отражение, рефракция, многократное отражение). Новые возможности открыли синхротронные источники 3 поколения, на которые устанавливались ондуляторы

– яркие, узкополосные генераторы СИ. Создание источников СИ 4 поколения (таких, как СКИФ (Сибирский кольцевой источник фотонов) открывают новые возможности для сканирующих методов РФА, благодаря крайне низкой угловой расходимости и высокой интенсивности излучения.

## 1.2 Конфокальная рентгеновская микроскопия в мировых центрах

Концепция конфокальной микроскопии предложена еще в 1992 году в работе [34], однако на тот момент экспериментального подтверждения теории не было продемонстрировано. Первые примеры экспериментальных работ в конфокальной схеме появились спустя 6 лет в работах [35-39], причем как на рентгеновских лабораторных приборах, так и на синхротронных источниках.

С этого времени во многих мировых центрах синхротронного излучения начали применять методику конфокальной рентгеновской микроскопии. Одна из первых таких станций была создана на источнике синхротронного излучения DORIS-III [35, 39] (рисунок 1.7).

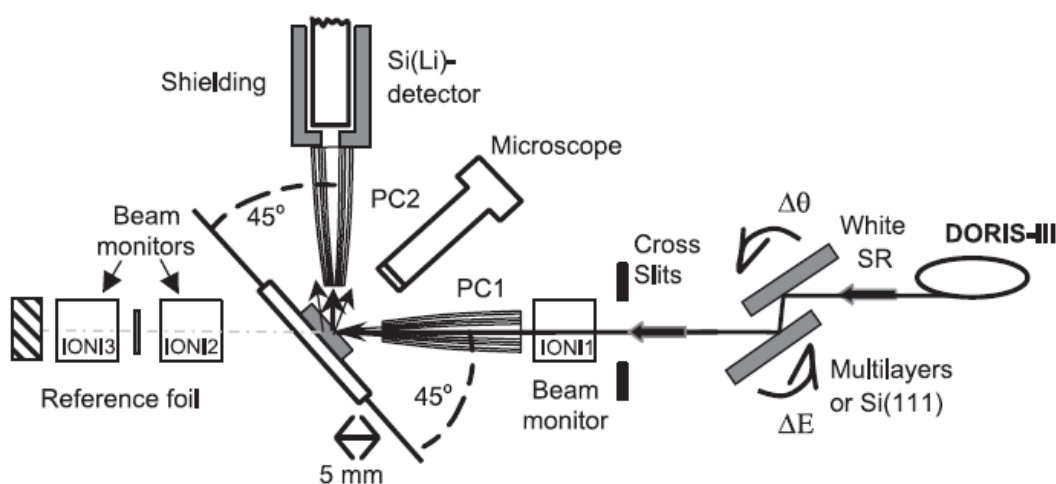


Рисунок 1.7 – Оптическая схема станции конфокальной микроскопии на ускорителе DORIS-III [39]

На станции конфокальной микроскопии на источнике синхротронного излучения DORIS-III, в качестве рентгенооптических элементов использовались поликапиллярные линзы, фокусное расстояние линзы составило 4,5 мм, а размер конфокального объема от 20 мкм до 40 мкм. Были проведены эксперименты по определению элементного состава и продемонстрирована возможность получения спектров поглощения в конфокальной схеме [40].

В синхротронном центре Корнельского университета (Cornell High Energy Synchrotron Source (CHESS)) на станции конфокальной микроскопии использовалась монокапиллярная линза для фокусировки пучка [41]. Размер фокусного пятна на образце составил 20 мкм. При этом на детекторе была установлена поликапиллярная линза, что позволило достичь разрешения по глубине 35 мкм (рисунок 1.8).

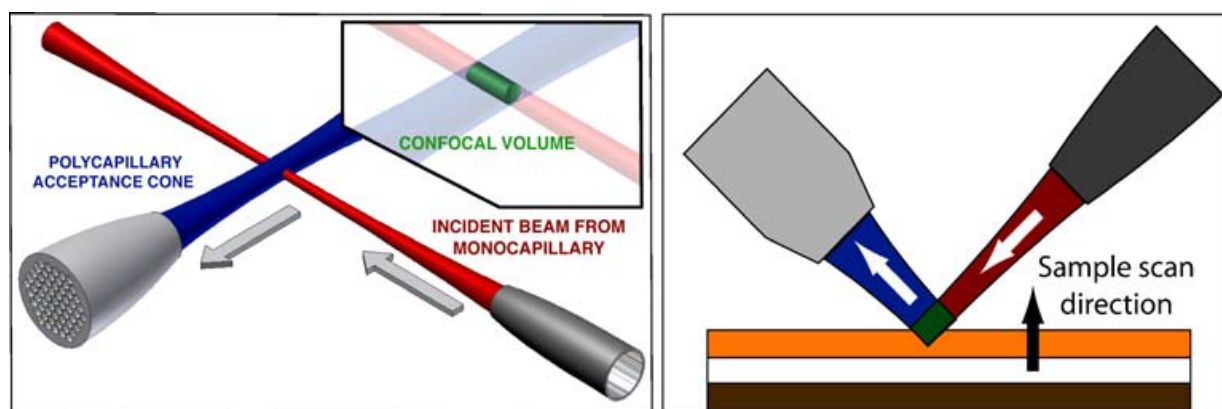


Рисунок 1.8 – Принципиальная схема конфокальной микроскопии с монокапиллярной линзой [41]

Так же была реализована методика конфокальной микроскопии на ускорителе European synchrotron radiation facility (ESRF) [42] (рисунок 1.9). На станции использовался двухкристальный монокроматор Si (111) с энергетическим разрешением  $\Delta E/E \sim 2 \times 10^{-4}$ . Входная апертура поликапиллярной линзы составляла 5 мм, а выходная 1,6 мм. Фокусное расстояние – 1,6 мм. Конфокальный объем был измерен для энергии 8,930 кэВ и составил

20,5x18,5x14,0 мкм<sup>3</sup>. Продемонстрированы возможности проведения микро-XANES исследований в конфокальной схеме эксперимента [42].

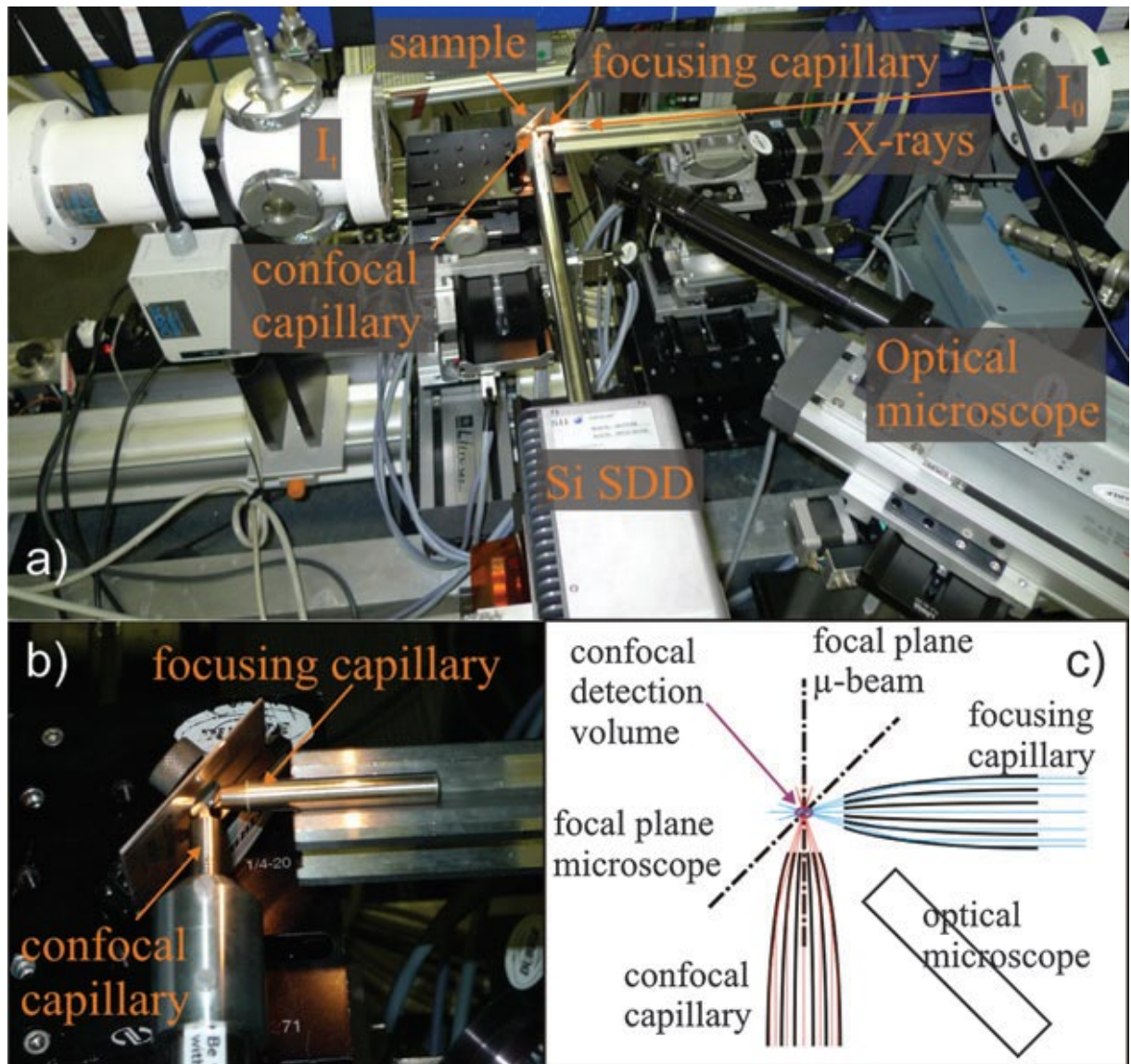


Рисунок 1.9 – Схема станции BM26A конфокальной микроскопии на ускорителе ESRF [42]

На станции 20ID-B (PNC/XSD) в ESRF применяется конфокальная схема, где в качестве фокусирующего устройства используется система зеркал Киркпатрика-Баеза, с размером фокусного пятна 5x5 мкм. На флуоресцентный детектор установлена поликапиллярная линза (рисунок 1.10) [43].



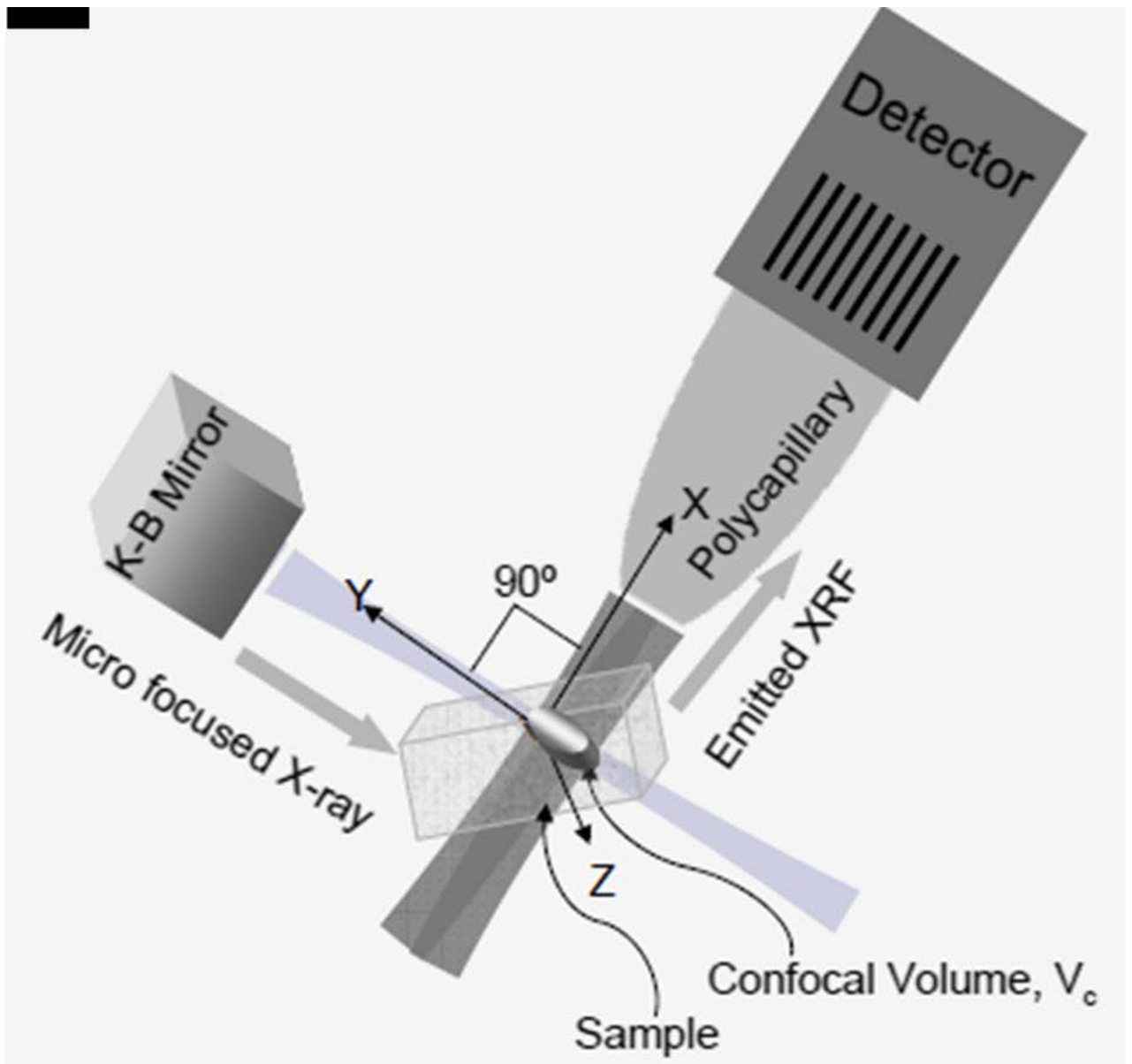


Рисунок 1.10 – Схема станции 20ID-B конфокальной микроскопии на ускорителе ESRF [43]

Помимо РФА и XANES в конфокальной схеме реализуются и другие методики. Так, свое применение нашла рентгенофлуоресцентная томография, позволяющая восстановить 3D распределение химических элементов внутри образца (рисунок 1.11) [44].

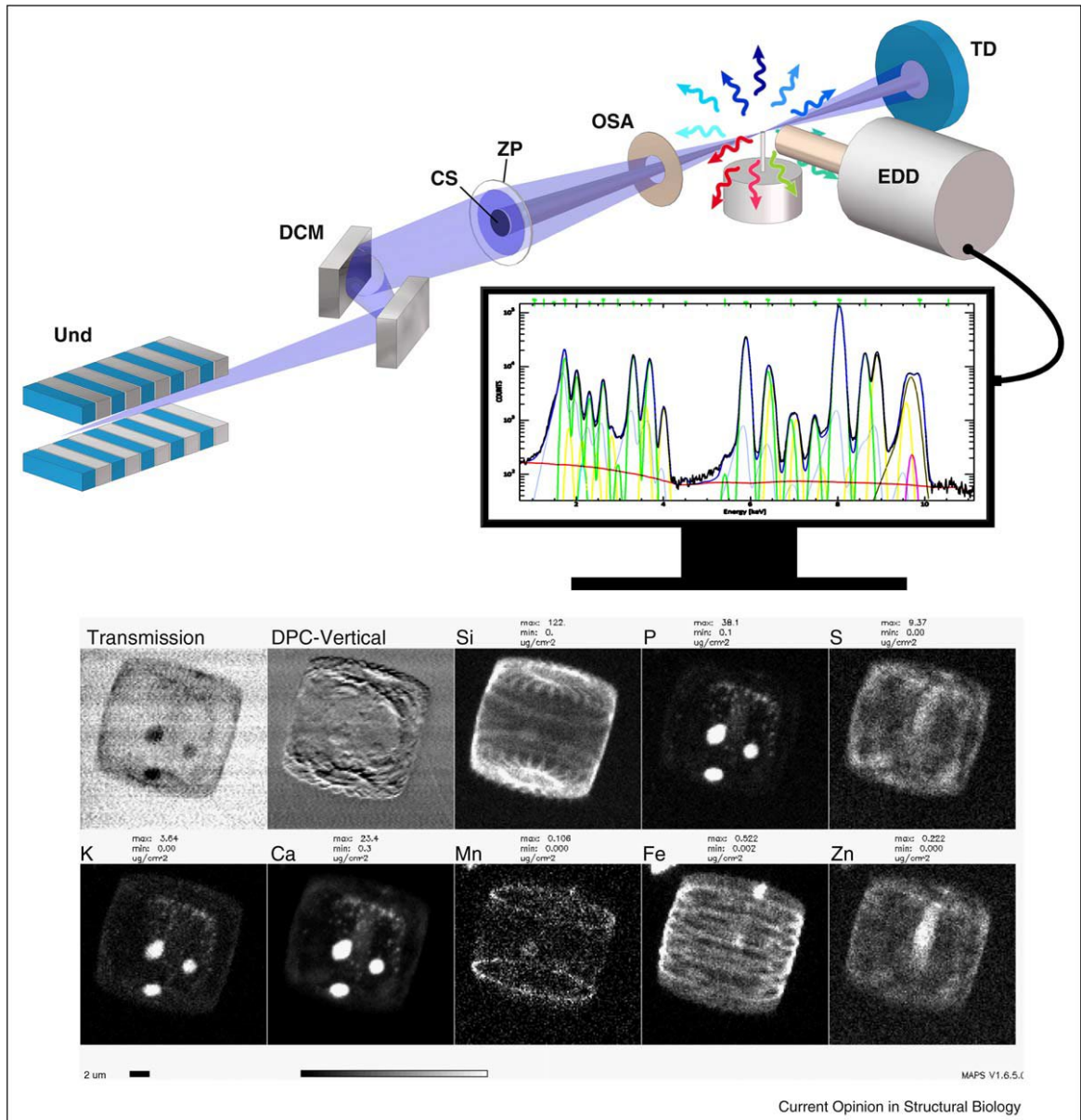


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение рентгеновского томографического микронзонда с примером получаемых изображений на Австралийском синхротроне [44]

В последние годы методики конфокальной микроскопии активно развиваются в Китае как на источниках синхротронного излучения, так и на лабораторных приборах (рентгеновских трубках). Были продемонстрированы возможность проведения микродифракции [45-47], изучения тонких пленок и ультраразбавленных растворов методом конфокальной микроскопии в полном внешнем отражении (TXRF) (рисунок 1.12) [48].

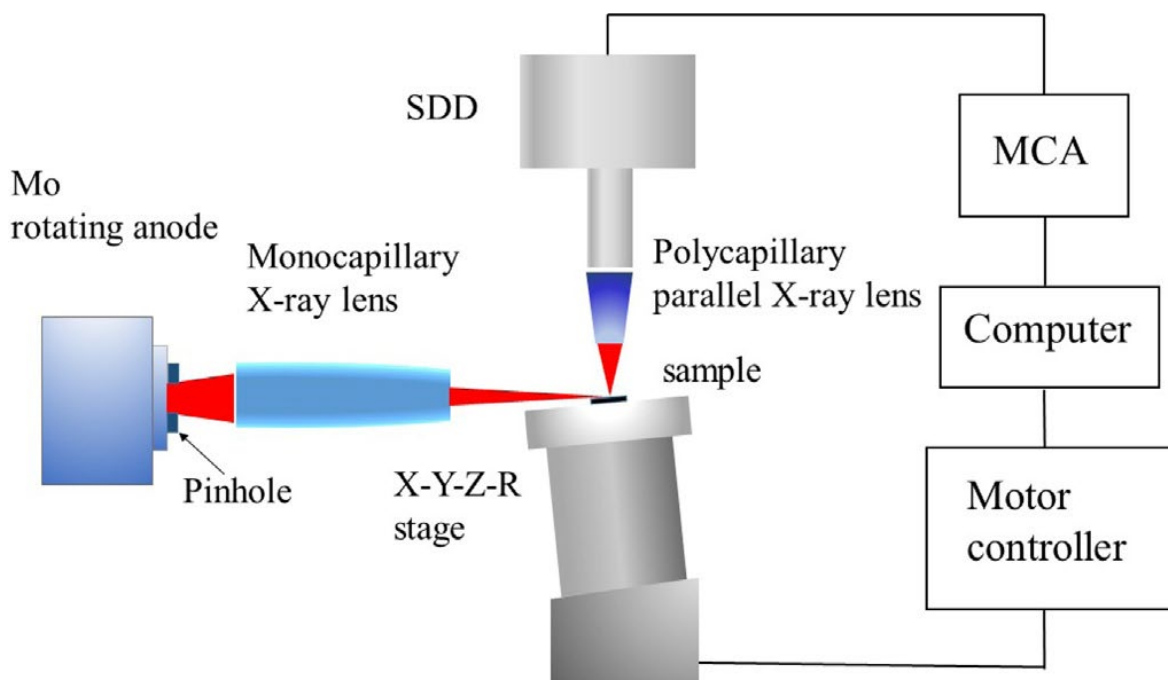


Рисунок 1.12 – Схема эксперимента по изучению тонких пленок методом полного внешнего отражения с использованием поликапиллярной оптики в Beijing Normal University [48]

Метод конфокальной микроскопии получил широкое распространение в мировой практике, используется как в синхротронных центрах, так и на лабораторных источниках. Основным преимуществом метода является возможность получения элементного состава по глубине с высоким пространственным разрешением. Глубина метода зависит от множества параметров (энергия возбуждения, матрица образца, искомый элемент и т.д.) и может достигать несколько сотен микрометров. Размер конфокального объема зависит от выбранной рентгеновской оптики.

### 1.3 Рентгеновская оптика

В рентгеновском диапазоне длин волн показатель преломления для вещества имеет вид

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (1.2)$$

где  $n$  – показатель преломления;  
 $\delta$  – коэффициент рассеяния;  
 $\beta$  – коэффициент поглощения.

Величина  $\delta$  много меньше единицы и положительна. Это означает, что действительная часть показателя преломления  $1 - \delta < 1$ . При таком значении показателя преломления в малых углах скольжения наблюдается эффект полного внешнего отражения (ПВО) [49]. Максимальный угол, при котором наблюдается эффект ПВО называется критическим углом

$$\theta_c = \sqrt{2\delta}. \quad (1.3)$$

Типичные значения критических углов в диапазоне энергий порядка 10 кэВ составляют миллирадианы. С увеличением энергии значение критического угла уменьшается. Критический угол зависит от материала, шероховатости и энергии.

Зависимость коэффициента отражения от угла падения рентгеновского излучения при различных энергиях для кварцевого зеркала и для различных материалов, рассчитанных при помощи специализированной программы ХОР [50] представлены на рисунках 1.13 и 1.14.

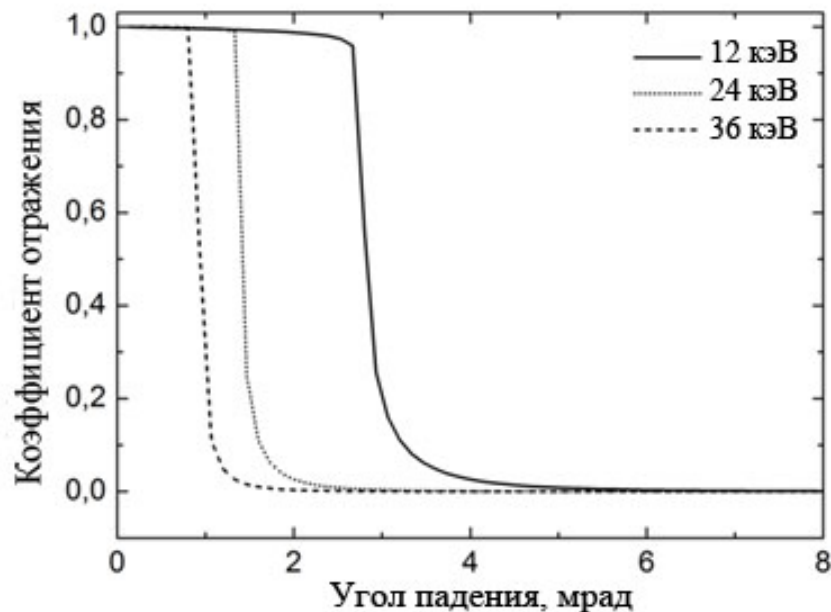


Рисунок 1.13 – Зависимость коэффициента отражения кварцевого зеркала от угла падения при различных значениях энергии падающего излучения



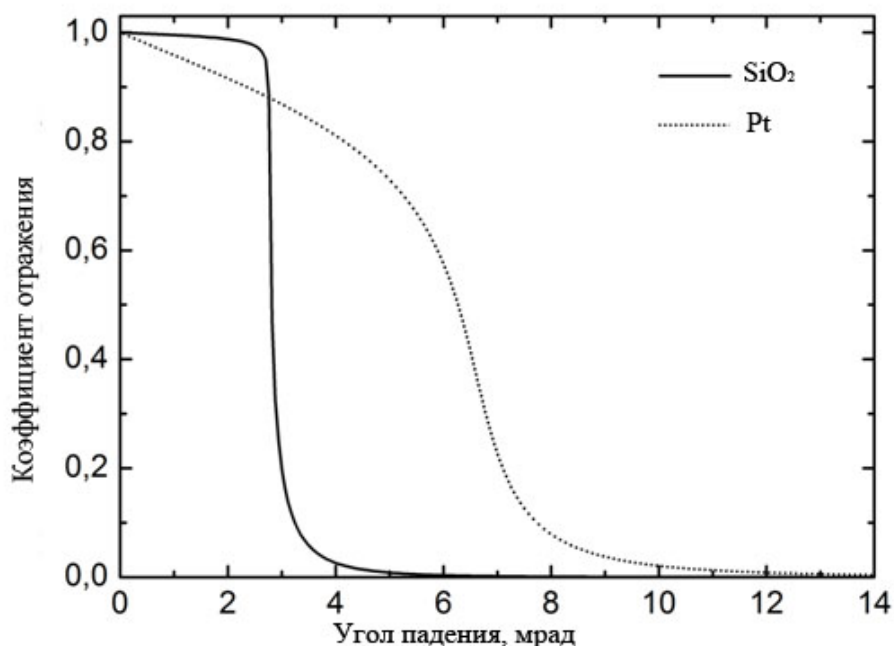


Рисунок 1.14 – Зависимость коэффициента отражения различных зеркал от угла падения при энергии 12 кэВ

Поскольку коэффициент отражения для рентгеновского излучения немного меньше единицы, то рентгеновские лучи при преломлении ведут себя противоположенным образом по сравнению с видимым светом. Например, рентгеновское излучение фокусируется двояковогнутой линзой. Фокусное расстояние пропорционально радиусу кривизны и обратно пропорционально величине  $\delta$ . Для единичной линзы, даже с большим радиусом кривизны, фокусное расстояние равно величине порядка сотни метров.

### 1.3.1 Зеркальная рентгеновская оптика

Принцип работы зеркальной рентгеновской оптики также основан на эффекте ПВО. Одна из самых распространенных систем – скрещенные зеркала Киркпатрика-Баеза (КБ), предложенная в 1948 году в работе [51]. Система состоит из двух независимых эллиптических зеркал, одно зеркало фокусирует

излучение, например, в горизонтальной плоскости, тогда как второе – в вертикальной (рисунок 1.15).

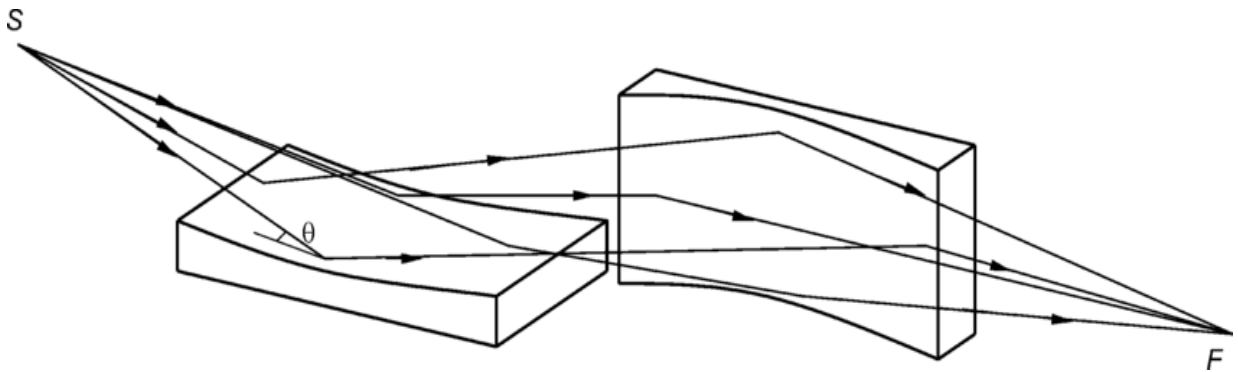


Рисунок 1.15 – Принципиальная схема фокусировки системой Киркпатрик-Баеза (КБ) [51]

Такая система является ахроматической, а значит рентгеновский луч может быть сфокусирован просто и очень эффективно в широком диапазоне энергий.

Первые КБ системы имели высокие сферические aberrации в связи с не идеальностью эллиптической формы и высокой шероховатостью поверхности. С развитием технологий изготовления и полировки поверхности зеркал их эффективность возрастала. Для увеличения диапазона углов отражения используют покрытия из различных тяжелых элементов.

Существует система зеркал, выполненных в одном кристалле – зеркала Монтела [52], представляющие собой две отражающие изогнутые поверхности, перпендикулярные друг к другу (рисунок 1.16).

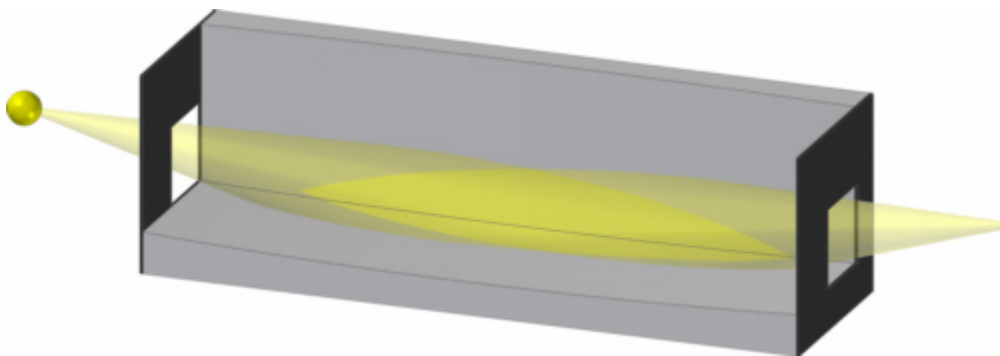


Рисунок 1.16 – Принципиальная схема фокусировки зеркалом Монтела [53]

В настоящее время зеркала применяют при создании каналов с длинным оптическим путем, для поворота пучка синхротронного излучения и фокусировки излучения [54].

### 1.3.2 Рефракционная оптика

Как уже было сказано, рентгеновское излучение фокусируется двояковогнутой линзой. Одиночная линза имеет большое фокусное расстояние и не эффективна. В работе [55] было предложено создать линзу из набора  $N$ -штук преломляющих элементов, которые будут последовательно все сильнее и сильнее фокусировать пучок рентгеновского излучения. Фокусное расстояние определяется по формуле

$$F = \frac{R}{2N\delta}, \quad (1.4)$$

где  $R$  – радиус линзы;

$N$  – количество элементов;

$\delta$  – коэффициент рассеяния.

Следует отметить, что фокусное расстояние зависит от энергии.

Первая подобная линза продемонстрирована в работе [56] (рисунок 1.17).

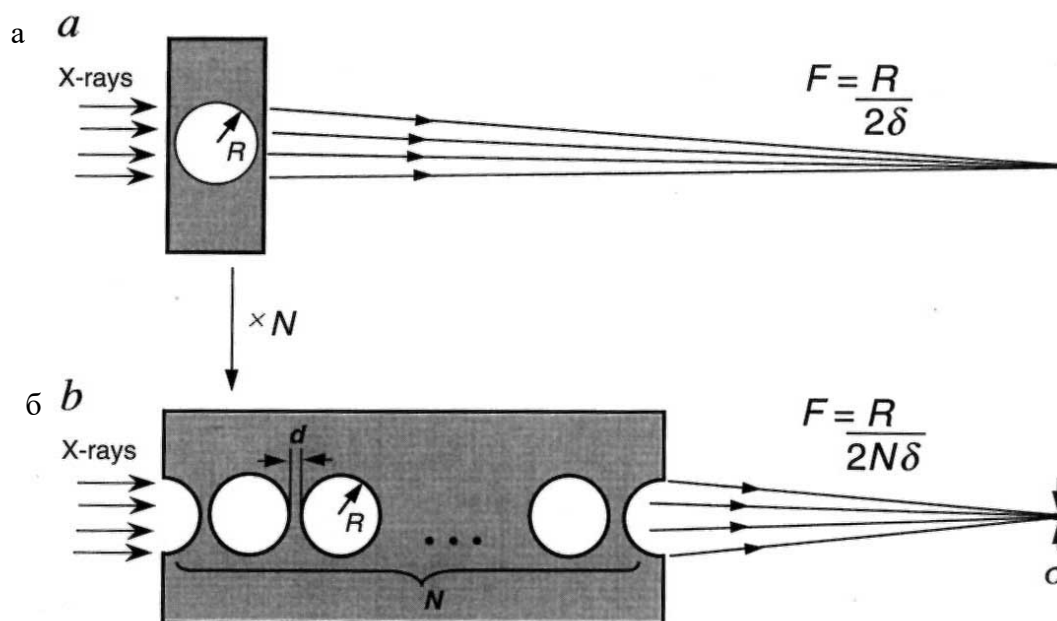


Рисунок 1.17 – Принцип работы составной рефракционной рентгеновской линзы (РФЛ): а) единственный фокусирующий элемент; б) составная линза [56]

Рефракционные рентгеновские линзы (РФЛ) имели параметры, приведенные на рисунке 1.18.

## LETTERS TO NATURE

TABLE 1 Calculated CRL parameters for boron and aluminium

Lens material	Energy (keV)	Number of holes	Effective aperture (μm)	Ideal gain	Real gain	CRL length (mm)
Boron	5	13	251	254	95	13
	10	55	211	359	93	55
	15	125	191	440	89	126
	20	222	177	508	84	224
	25	345	168	568	81	348
	30	501	160	622	78	506
	35	682	154	672	75	689
Aluminium	40	892	149	719	73	901
	5	11	85	22	0.2	11
	10	45	116	83	3	45
	20	184	163	336	18	186
	25	289	168	568	26	292
	30	417	160	622	31	421
	35	568	154	672	34	573
40	743	149	718	37	750	

Calculations were made under conditions typical for the ESRF beamlines: source size, 100 μm; source-to-lens distance, 50 m. Lens parameters were as follows: spacing between holes  $d = 10 \mu\text{m}$ , hole radius  $R = 500 \mu\text{m}$ , focal distance  $F = 1 \text{ m}$ . The ideal gain ( $G$ ) in the intensity at the focus for a point source was calculated according to ref. 4. The real gain ( $g$ ) takes into account the finite source size and the attenuation of the X-rays owing to the absorption in the material between the holes<sup>5</sup>. The calculated focal spot size is  $<1 \mu\text{m}$  in all cases.

Рисунок 1.18 – Параметры первых РФЛ [56]

Типичные размеры фокусного пятна, получаемые рефракционными линзами в диапазоне энергий от 5 до 40 кэВ, составляют порядка 50 нм. Входная апертура определяется диаметром отверстий. Для фокусировки по двум координатам блоки соответствующих линз устанавливаются перпендикулярно друг другу. Естественно, что такая система имеет сильные aberrации.

Основным материалом линз является легкий элемент (а, значит, слабопоглощающий) – бериллий. Для более жестких диапазонов энергий выбирают и другие материалы – например, алюминий, углерод, никель. Развитие технологий обработки бериллия позволило создать линзы с параболическим профилем.

Параболические линзы позволяют фокусировать пучок одновременно в горизонтальной и вертикальной плоскостях, принципиальная схема параболической линзы приведена на рисунке 1.19.

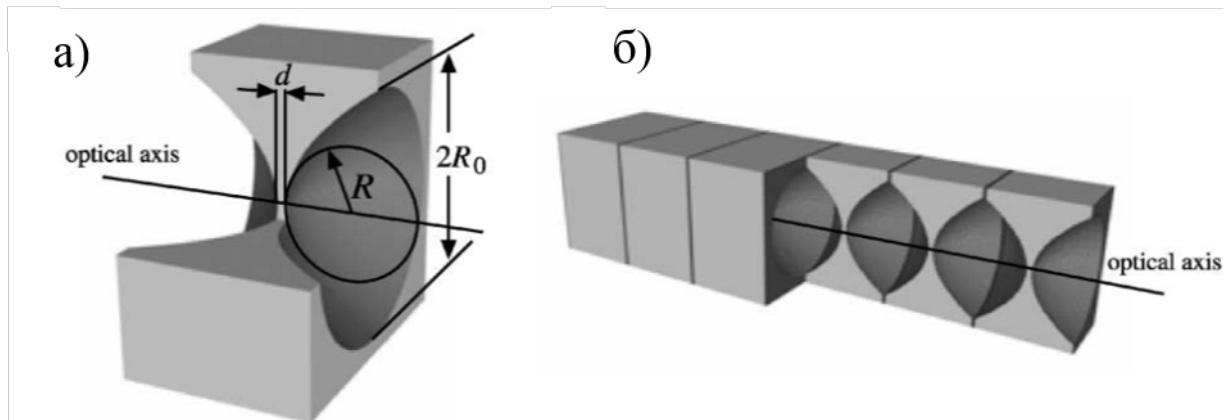


Рисунок 1.19 – Принципиальная схема параболической линзы:

а) одиночный элемент, б) набор линз [57]

Создание таких линз описано в работе [57], фотография одной из первых параболических линз в корпусе показана на рисунке 1.20, размеры линзы с корпусом 70x40x30 мм.

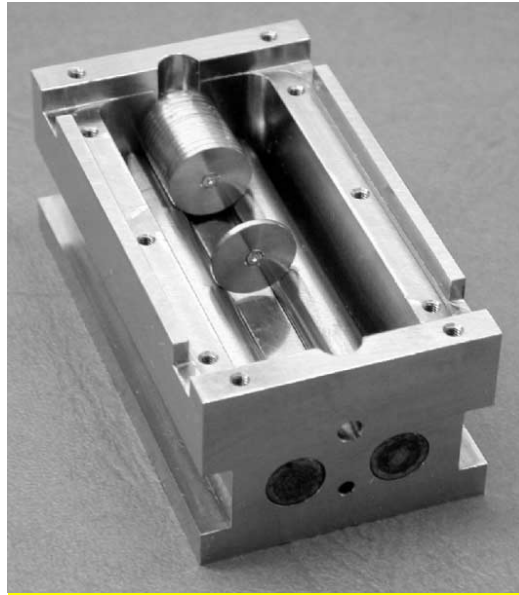


Рисунок 1.20 – Фотография преломляющей рентгеновской линзы с параболическим профилем в корпусе [57]

### 1.3.3 Дифракционная оптика

Зонная пластинка Френеля (FZP) представляет собой искусственную микроструктуру с концентрически расположенными чередующимися кольцевыми рентгенопрозрачными и поглощающими (или преломляющими) областями разной ширины [58]. FZP фокусирует луч в точечный фокус (рисунок 1.18). Минимальный диаметр фокусного пятна, полученного при помощи FZP, составляет порядка нескольких нанометров. Радиусы колец определяются уравнением

$$r_n^2 = nf\lambda + \frac{n^2\lambda^2}{4}, \quad (1.5)$$

где  $n$  – номер зоны;

$\lambda$  – длина волны излучения;

$f$  – фокусное расстояние.

Зонную пластинку можно использовать для фокусировки монохроматического однородного излучения плоской волны (или сферической волны) на небольшое пятно, как показано на рисунке 1.21 [58]. Существуют также отражающие и конденсорные зонные пластинки.

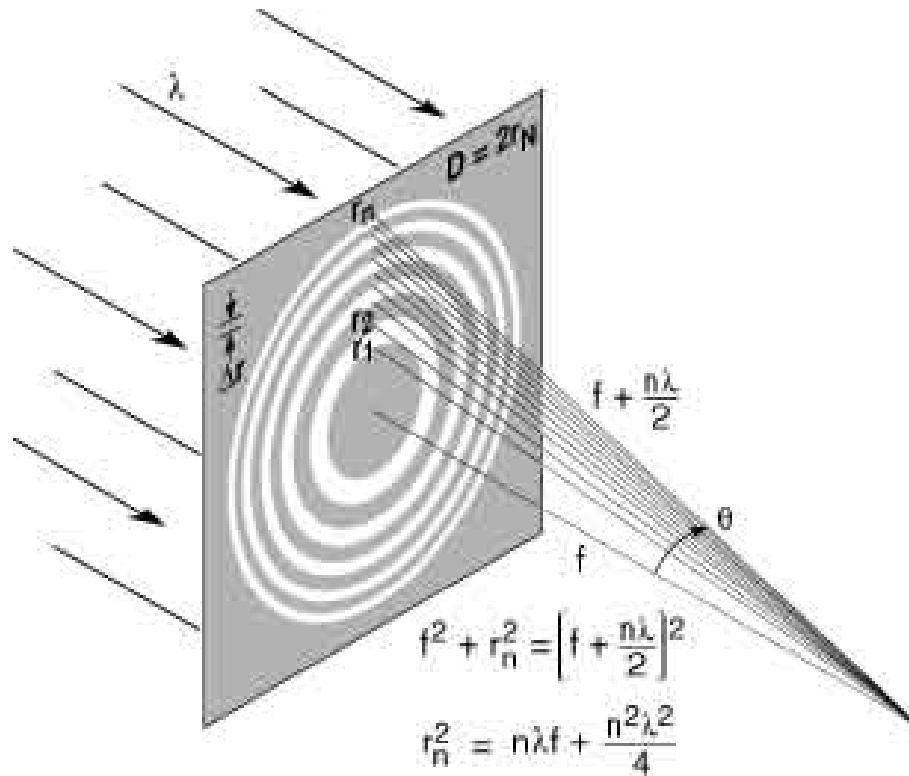


Рисунок 1.21 – Принципиальная схема фокусировки зонной пластинкой [58]

Специальные зонные пластины предназначены для использования в качестве конденсоров, освещающих образец, в полнопольных просвечивающих рентгеновских микроскопах. В этом случае требуется однородный и ярко освещенный квадрат на образце. Расстояние от конденсора до освещенного поля, размер конденсора и размер освещаемого поля должны быть согласованы с числовой апертурой и полем зрения оптики микроскопа. Подходящая конструкция конденсора показана на рисунке 1.22 [59].

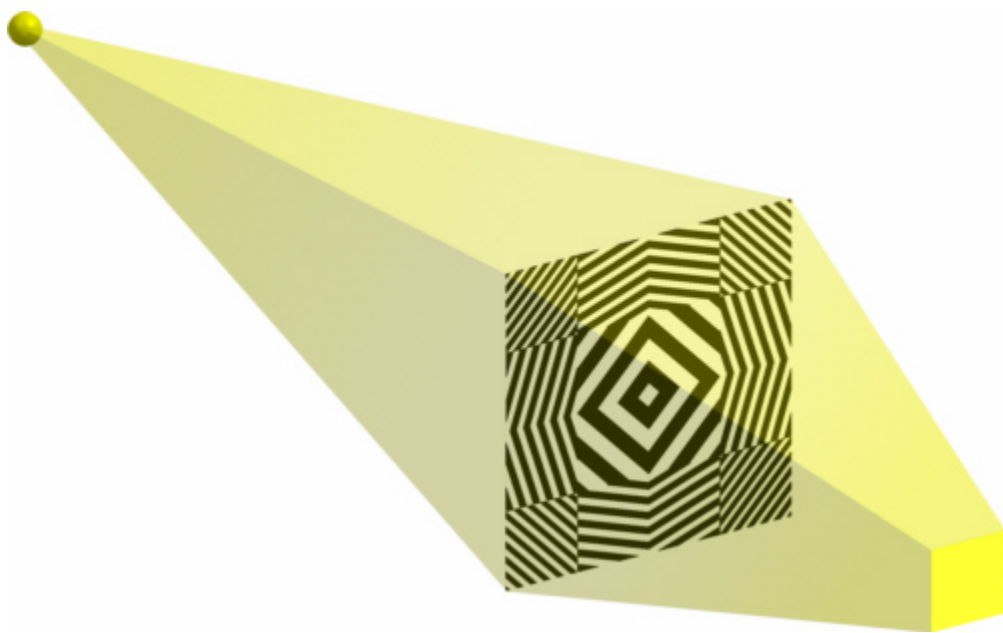


Рисунок 1.22 – Конденсорная зонная пластинка [59]

### 1.3.4 Капиллярная оптика

В 80-х годах XX века в работах [60-62] была развита теория и продемонстрированы первые рабочие экземпляры нового типа рентгеновской оптики – монокапиллярных и поликапиллярных линз.

Принцип их работы основан на эффекте полного внешнего отражения. Монокапилляр формируется таким образом, чтобы лучи отражались от искривленной внутренней поверхности в пределах критического угла и собирались в фокусе линзы. В работах описаны возможности поворота рентгеновского излучения с использованием многократного отражения на внутренних стенках капилляров (рисунок 1.23). На этом же принципе основана работа поликапиллярных линз. Следует отметить, что по сути поликапиллярная линза (кумаховод) является концентратором, однако общеупотребительным термином является поликапиллярная линза, который и будет в дальнейшем использоваться в работе.



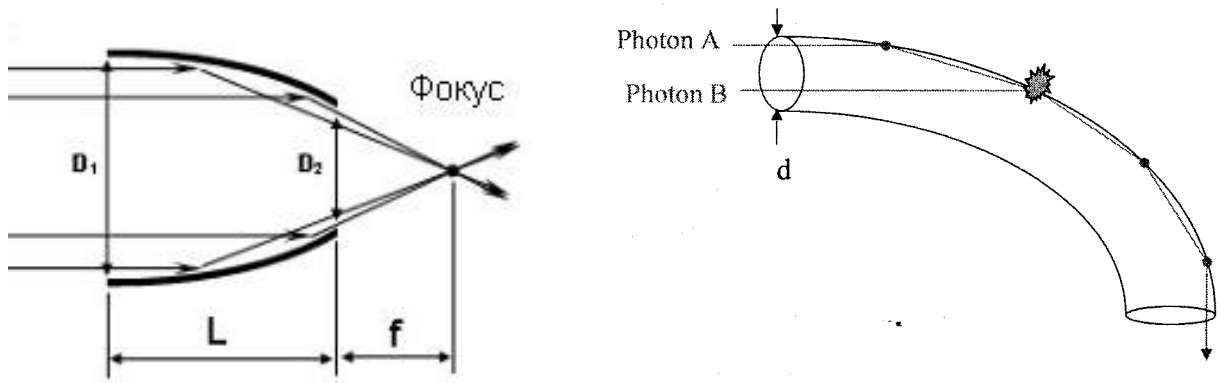


Рисунок 1.23 – Схемы использования монокапиллярных линз

Для первой монокапиллярной линзы длиной 640 мм и диаметром входной апертуры около 1 мм экспериментально продемонстрирована фокусировка в пятно размером 10 мкм. Увеличение интенсивности на единицу площади составило  $6,5 \times 10^3$  при энергии 8 кэВ.

Первая составная поликапиллярная линза (рисунок 1.24) состояла из 2000 полых стеклянных капилляров длиной 98 см и апертурой 0,36 мм. Наружный диаметр капилляров составлял 0,4 мм, то есть прозрачность системы превышала 70 %.

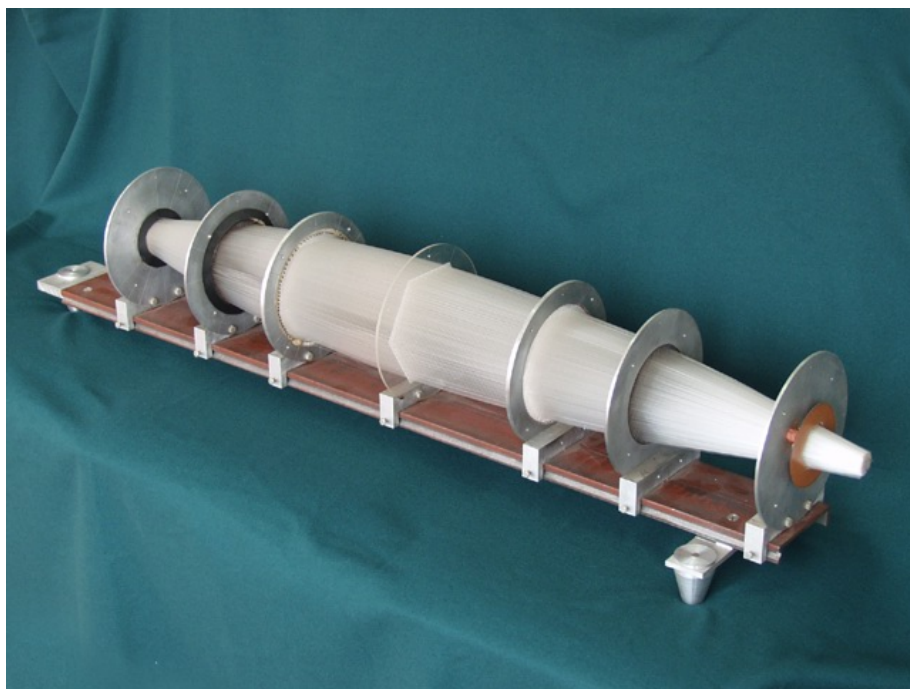


Рисунок 1.24 – Первая составная поликапиллярная линза

Центральная трубка фокусирующей системы была прямая. Все остальные трубки равномерно изогнуты и расположены в концентрических слоях вокруг центральной трубки. Кривизна трубки постоянна для каждого слоя и увеличивалась при удалении от центральной трубки, так что входные (и выходные) концы всех трубок направлены в одну точку. Источник рентгеновского излучения расположен в первом фокусе, а во втором фокусе происходит концентрация рентгеновского излучения. Для энергии 8 кэВ размер фокусного пятна составил 1 мм при увеличении интенсивности в  $3,3 \times 10^3$  раз.

Развитие технологий капиллярной оптики было направлено на миниатюризацию. Так, уже в 1992 году в работе [63] продемонстрировано увеличение интенсивности в 490 раз при помощи монокапиллярной линзы размерами порядка нескольких миллиметров, внутренним диаметром 22 мкм и размером фокусного пятна 300 нм на энергии 6 кэВ.

Этой же группой авторов в 1994 году создана монокапиллярная линза [64], входная апертура которой составила 45 мкм, длина линзы 10 см, а размер фокусного пятна 90 нм. Пространственное разрешение в эксперименте достигало 50 нм. Увеличение интенсивности составило 50 раз на энергии 8 кэВ, что является рекордным размером фокусного пятна для монокапилляров и по сей день.

Что же касается поликапиллярной оптики, работа одной из первых миниатюрных линз продемонстрирована в работе [65]. Линза состояла из 336 капилляров (рисунок 1.25), длина линзы 12 см и фокусное расстояние 1 см. Входная апертура составила 500 мкм, размер фокусного пятна 68 мкм на 6 кэВ.

Упрощение технологической процедуры создания поликапиллярной линзы связано с идеей одновременного изготовления набора монокапилляров в монолите. Используя последовательные процессы вытяжки, в одной поликапиллярной линзе создают до нескольких десятков миллионов каналов диаметром порядка 20 нм.

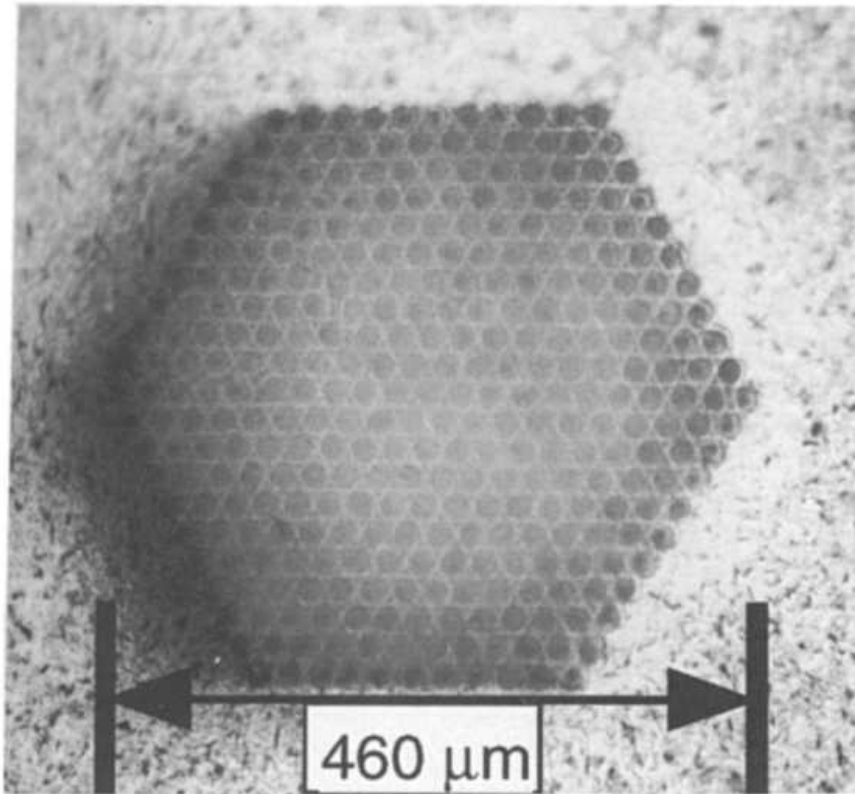


Рисунок 1.25 – Поликапиллярная линза, представленная в работе [65]

Типичные параметры современных поликапиллярных линз приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Типичные параметры поликапиллярных линз

Типы линз	Длина L, мм	Максимальный диаметр входной апертуры, мм	Фокусные расстояния, мм	Диаметр фокусных пятен, мкм
Большие линзы	от 150 до 400	от 10 до 20	> 70	> 500
Средние линзы	от 100 до 150	от 6 до 12	> 40	> 100
Минилинзы	от 50 до 100	от 2 до 5	от 5 до 30	от 20 до 100
Микролинзы	от 15 до 70	от 1 до 3	от 1 до 20	от 10 до 50

### 1.3.5 Сравнение параметров рентгеновской оптики

Сравнение параметров типовых рентгенооптических элементов, представленных в обзоре, приведено в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Сравнение параметров типовых рентгенооптических элементов

	Зеркальная оптика	Дифракционная оптика	Рефракционная оптика	Поликапиллярная оптика
Рабочий диапазон энергий	0,01-100 кэВ	5-80 кэВ	5-100 кэВ	5-26 кэВ
Входная апертура	0,1-3 мм	0,01-1 мм	0,45-2,5мм	1-4 мм
Характерный размер	50-1000 мм	~ 1 мм	1-1000 мм	10-100 мм
Размер фокусного пятна	5-400 нм	0,005-10 мкм	0,05-100 мкм	1-100 мкм
Фокусное расстояние	> 1 м	> 100 мкм	>5 мм	>1 мм
Усиление	До $10^6$	5-1000	$10^3$	$10^3$ - $10^4$

### 1.4 Выводы к главе 1

В первой главе кратко изложены основы рентгенофлуоресцентного анализа, описаны различные локальные методы исследования состава геологических объектов и рассмотрены различные варианты рентгенооптических элементов. Приведены примеры экспериментальных станций, созданных на источниках СИ

за рубежом, на которых реализован метод конфокальной рентгеновской микроскопии. Рассмотрены варианты фокусировки рентгеновского излучения, применяемые на этих станциях.

Отдельное внимание уделено поликапиллярной рентгеновской оптике, как перспективной для использования в исследованиях микрочастиц, размерами порядка 10-100 мкм.

## ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ МОДУЛЯ «КОНФОКАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОСКОП»

Для решения задачи комплексных исследований микроструктурированных объектов на станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» (канал № 3) в ЦКП «СЦСТИ» был спроектирован и создан специализированный компактный модуль «конфокальный рентгеновский микроскоп», разработана и аттестована методика выполнения измерений с его использованием. С учетом параметров источника излучения, доступности места на станции, совокупности реализуемых методик и особенностей исследуемых образцов, была предложена концепция конфокального рентгеновского микроскопа, разработана его 3D-модель, на которой была проверена принципиальная достижимость требуемых технологических и оптических характеристик. Также был создан опытный образец прибора, прошедший апробацию на станции в ЦКП «СЦСТИ» (ИЯФ СО РАН) и на станциях «РТ-МТ» и «РКФМ» в «КИСИ-Курчатов» (НИЦ «Курчатовский институт»).

### 2.1 Источник излучения

Накопитель ВЭПП-3 построен в период с 1967 по 1971 год, модернизирован в период с 1986 по 1987 год. По принятой классификации ВЭПП-3 относится к источникам первого поколения. Его основные параметры: максимальная (основная рабочая) энергия 2000 МэВ, горизонтальный эмиттанс 0,292 мм·мрад, максимальный ток в кольце накопителя на максимальной энергии составляет 160 мА, время жизни 6-8 часов. Синхротронное излучение сквозь стену биологической защиты выводится в специализированное помещение, называемое Бункер СИ ВЭПП-3. План Бункера СИ ВЭПП-3 представлен на рисунке 2.1.

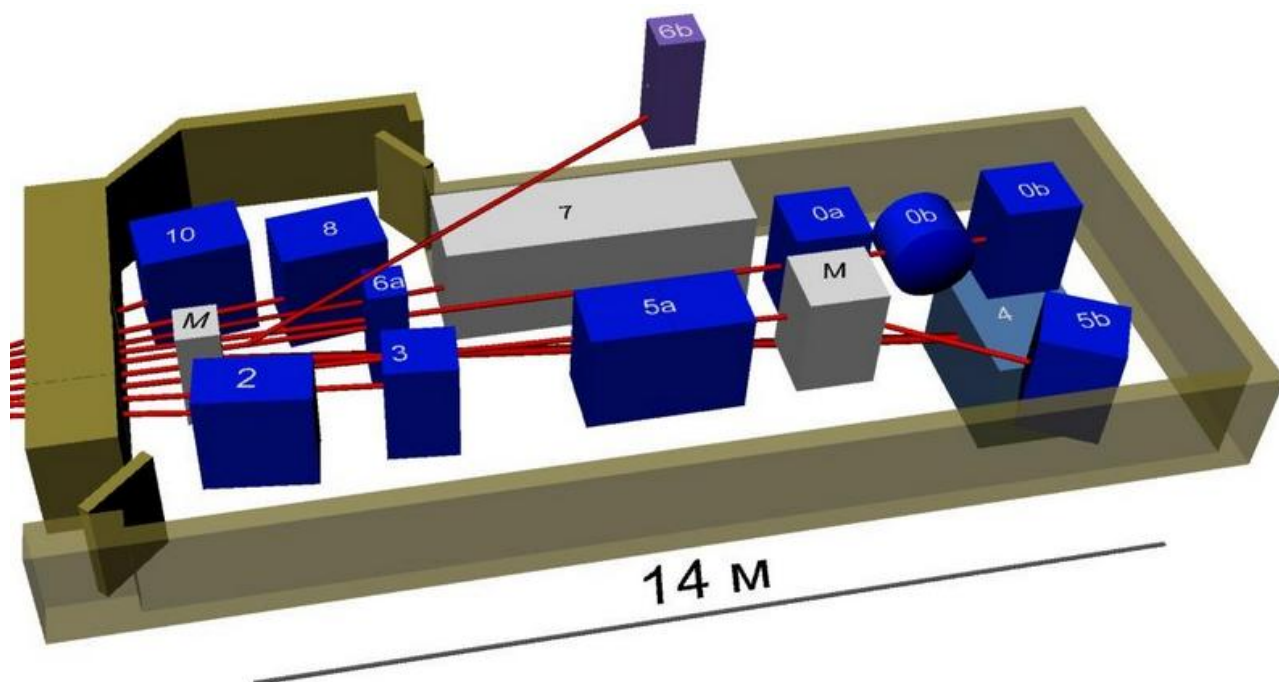


Рисунок 2.1 – План Бункера СИ ВЭПП-3

Основные исследования геологических объектов выполняются на экспериментальной станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» (канал № 3). Источником синхротронного излучения на станции является трехполюсной вигглер с магнитным полем 2 Тл. Спектр излучения на оси пучка в апертуре  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  на расстоянии 10 м от источника приведен на рисунке 2.2.

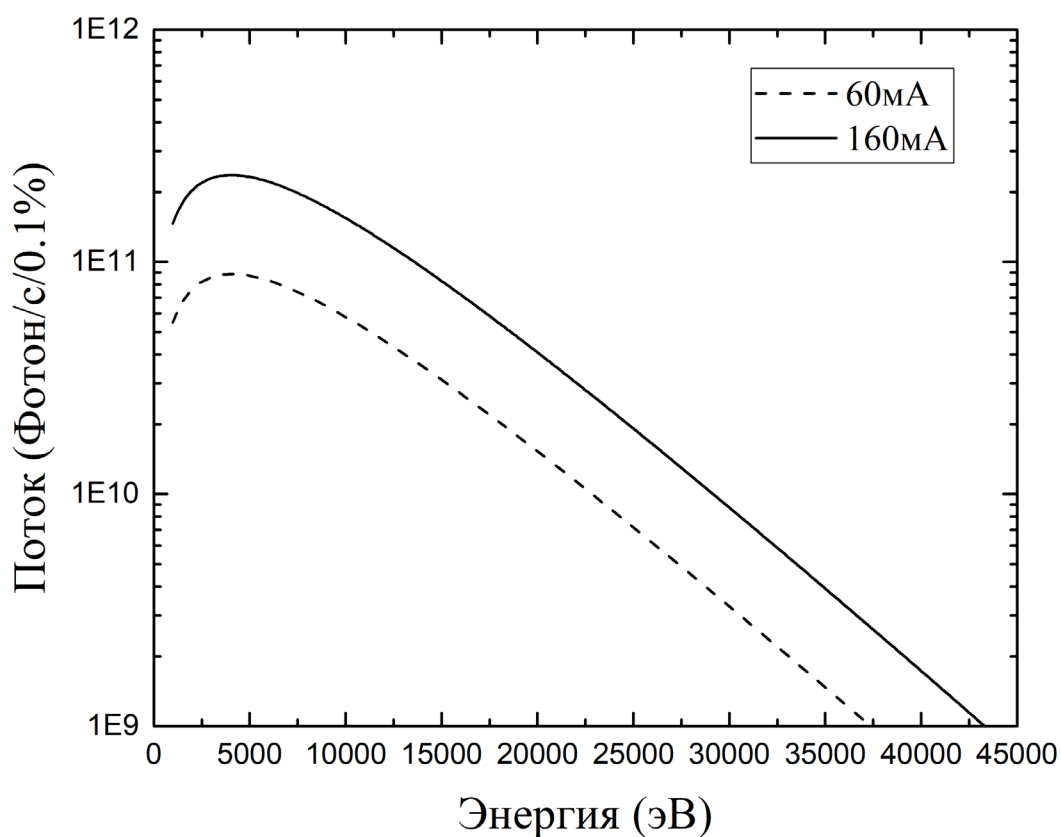


Рисунок 2.2 – Спектр излучения на оси пучка в апертуре  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  на расстоянии 10 м от источника

На станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» установлен монохроматор-«бабочка» Si (111), энергетическое разрешение монохроматора  $dE/E \sim 3 \cdot 10^{-4}$ , диапазон рабочих энергий 6-41 кэВ.

Принципиальная схема станции показана на рисунке 2.3.



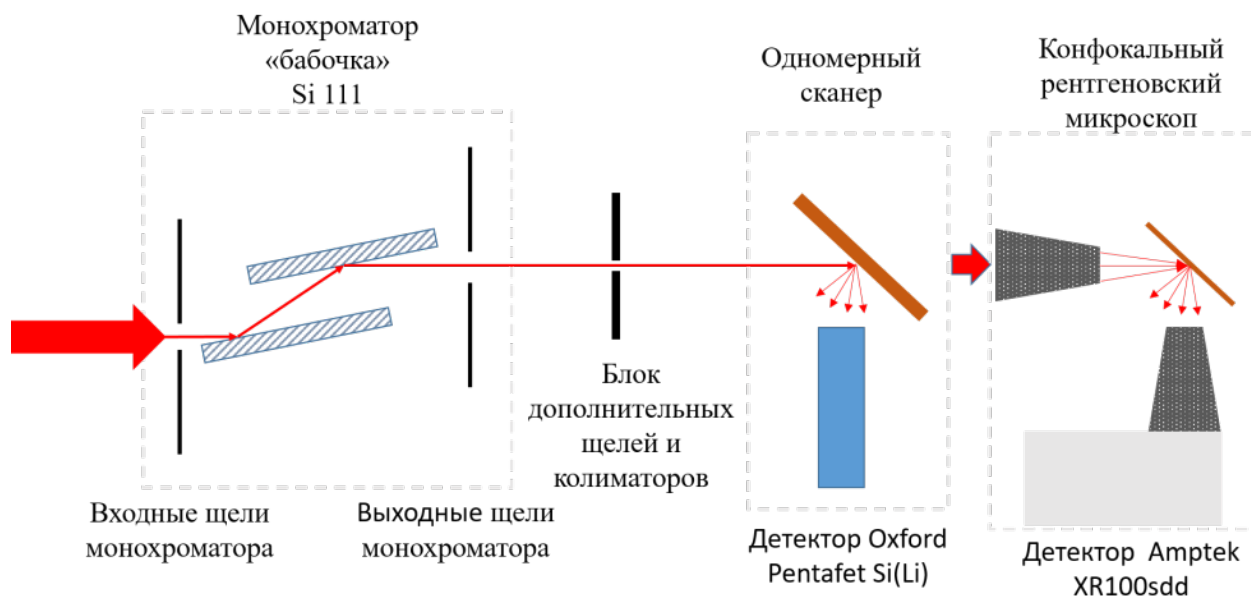


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ»

Расстояние от точки излучения до кристалла монохроматора составляет 12,3 м. Расстояние от кристалла монохроматора до одномерного сканера 90 см, от одномерного сканера до свинцового поглотителя пучка 70 см. Конфокальный рентгеновский микроскоп должен быть размещен между одномерным сканером и свинцовым поглотителем пучка.

Необходимо отметить, что в непосредственной близости от бункера СИ ВЭПП - 3 расположена дистилляторная станция ИЯФ СО РАН, оказывающая вибрационное воздействие. Максимальная амплитуда вибраций на станции при работе насосов составляет 3 мкм.

## 2.2 Оптика модуля «Конфокальный рентгеновский микроскоп»

Основным преимуществом поликапиллярной оптики является малое фокусное расстояние (порядка нескольких мм), большая входная апертура и широкий диапазон рабочих энергий (5-26 кэВ).

Поликапиллярная линза по сути своей – концентратор (много независимых каналов собирают излучение в одну точку), поэтому при изменении энергии фокусное расстояние остается неизменным. В качестве рентгенооптического элемента, собирающего флуоресцентное излучение с образца на детектор, также была выбрана поликапиллярная линза.

Совместно с Технологическим институтом Карлсруэ (Karlsruher Institut für Technologie (KIT)), Германия, были подобраны одинаковые поликапиллярные линзы, удовлетворяющие нашим требованиям. Параметры линз представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Геометрические параметры поликапиллярной линзы

Параметры	Значение
Фокусное расстояние $f$ , мм	$5 \pm 0,1$
Длина линзы $L$ , мм	12
Максимальная входная апертура $D_{in}$ , мм	3,8
Максимальная выходная апертура $D_{out}$ , мм	2,1

Таблица 2.2 – Энергетические характеристики поликапиллярной линзы

Параметр	Значение				
	5-7,5	7,5-10	10-15	15-20	20-25
Энергия, кэВ	5-7,5	7,5-10	10-15	15-20	20-25
Характерный размер фокусного пятна, мкм	19	17	16	12	12
Увеличение плотности потока	1172	1245	1005	901	352

### 2.3 Система юстировки линз и перемещения образца

Для упрощения интеграции КРМ в станцию «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» прецизионные механические элементы должны быть управляемы контроллерами фирмы Newport, на базе которых функционирует оборудование станции.

Пучок синхротронного излучения в процессе эксперимента неподвижен в пространстве, его размеры регулируются щелями. Таким образом, юстировку линзы относительно пучка излучения необходимо осуществлять по двум линейным поперечным координатам. Синхротронное излучение имеет малую угловую расходимость, поэтому линейное перемещение поликапиллярной линзы вдоль пучка позволяет переместить центр фокусного пятна на заданную точку образца. Это перемещение также может понадобиться для совмещения фокуса линзы с вертикальной осью гониометра системы окружения образца.

Для обеспечения условий полного внешнего отражения в капиллярах линзы необходимо иметь возможность юстировки по углам тангажа и рыскания.

Из этого следует, что для осуществления юстировки поликапиллярной линзы относительно падающего пучка СИ необходимо иметь систему прецизионного перемещения по пяти координатам: трем линейным и двум угловым. Общий ход по линейным координатам должен составлять величину не менее размера входной апертуры (4 мм), по угловым координатам  $\pm 2$  градуса.

Сечение пучка синхротронного излучения в районе входной апертуры поликапиллярной линзы имеет характерные размеры по вертикали и горизонтали от 1 до 2,5 мм. Для вертикальной и горизонтальной настройки линзы относительно пучка падающего излучения достаточно перемещения с шагом порядка  $1/20$  (50 мкм) от характерного размера пучка. Характерный линейный размер перетяжки сфокусированного пучка излучения составляет около 200 мкм, соответственно, для предварительной настройки линзы вдоль пучка достаточно шага перемещения  $1/10$  (20 мкм).

Критический угол поликапиллярной линзы составляет порядка 1 мрад, следовательно, для прецизионной угловой настройки линзы относительно падающего пучка СИ необходим шаг углового перемещения не хуже  $1/100$  критического угла (10 мкрад).

Точность и минимальный шаг автоматизированной настройки задается актуаторами, при этом тип актуатора определяется габаритными размерами, максимальной нагрузкой, диапазоном перемещения и стоимостью.

Исходя из этих требований выбран трех координатный столик Newport M-562 XYZ [66] с установленным M-562-TILT [67]. Для автоматизированного перемещения использованы пьезоактуаторы Newport PZA-12 [68]. Для установки штока с линзой и удобства юстировки при помощи совмещаемых отверстий малого диаметра использованы призматические крепления (рисунок 2.4).

Линза вынесена на штоке в связи с геометрией проведения эксперимента. Зная геометрические размеры юстировочного узла, можно оценить минимально достижимые значения перемещений линзы относительно пучка. Смещение по трем линейным координатам составляет 160 нм, точность перемещения определяется точностью актуатора и составляет 10 нм. Минимальное угловое смещение на полном шаге составляет:

$\Delta\theta = 3,6$  мкрад, при этом происходит сдвиг фокусного пятна относительно образца в горизонтальной плоскости на 230 нм;

$\Delta\varphi = 2,3$  мкрад, при этом происходит сдвиг фокусного пятна относительно образца в вертикальной плоскости на 150 нм (в соответствии с геометрическими размерами, указанными на рисунке 2.5).

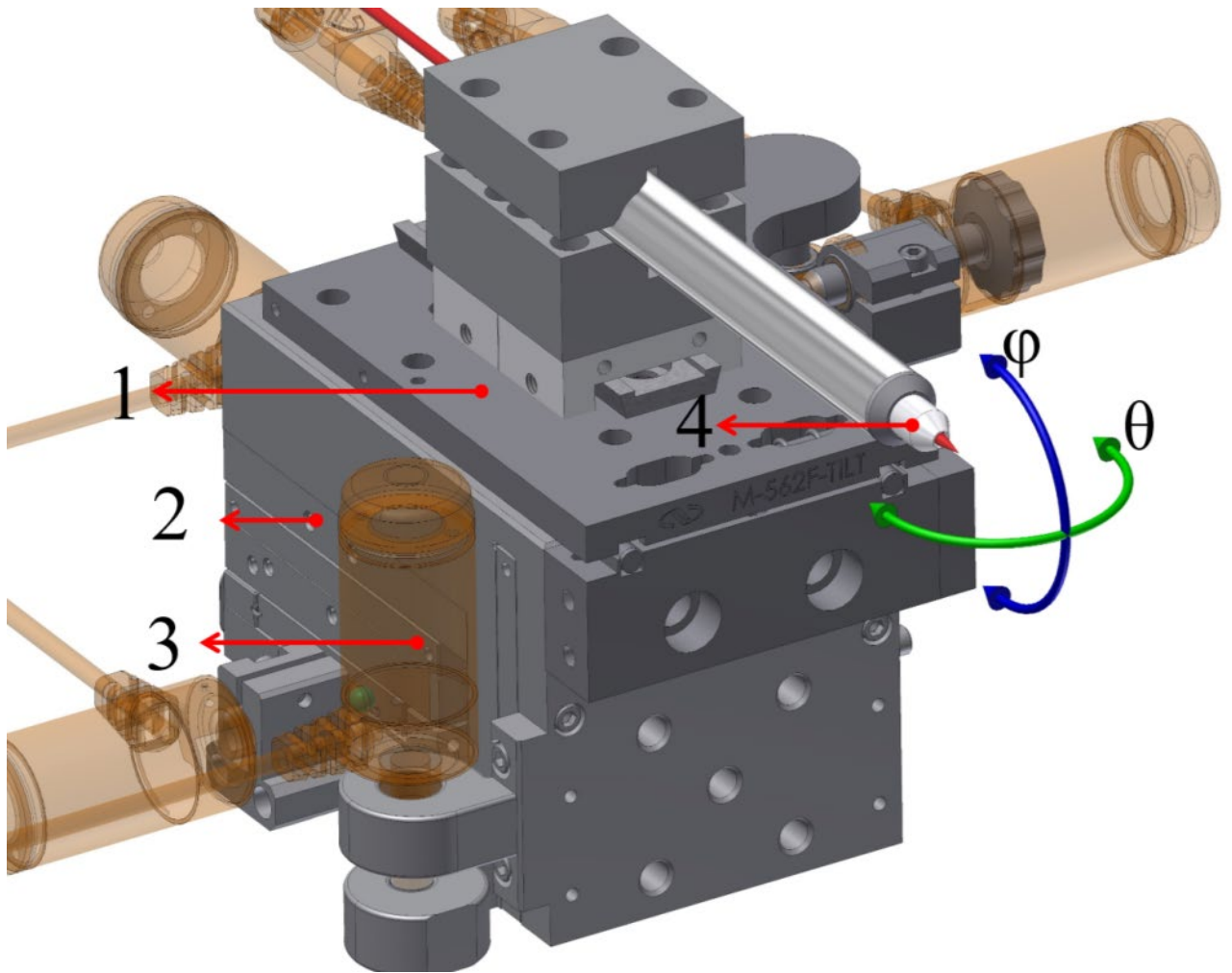


Рисунок 2.4 – 3D-модель пяти координатного столика юстировки линзы:

1) M-562-TILT; 2) M-562-XYZ; 3) PZA-12; 4) поликапиллярная линза;

$\theta$  – горизонтальный угол поворота линзы (угол рыскания);

$\varphi$  – вертикальный угол поворота линзы (угол тангажа)

Таким образом, угловое смещение на величины, соответствующие 100-200 шагам актуаторов, не приводит к существенному поперечному смещению линзы относительно пучка СИ и позволяет проводить независимую юстировку модуля по линейным и угловым координатам.

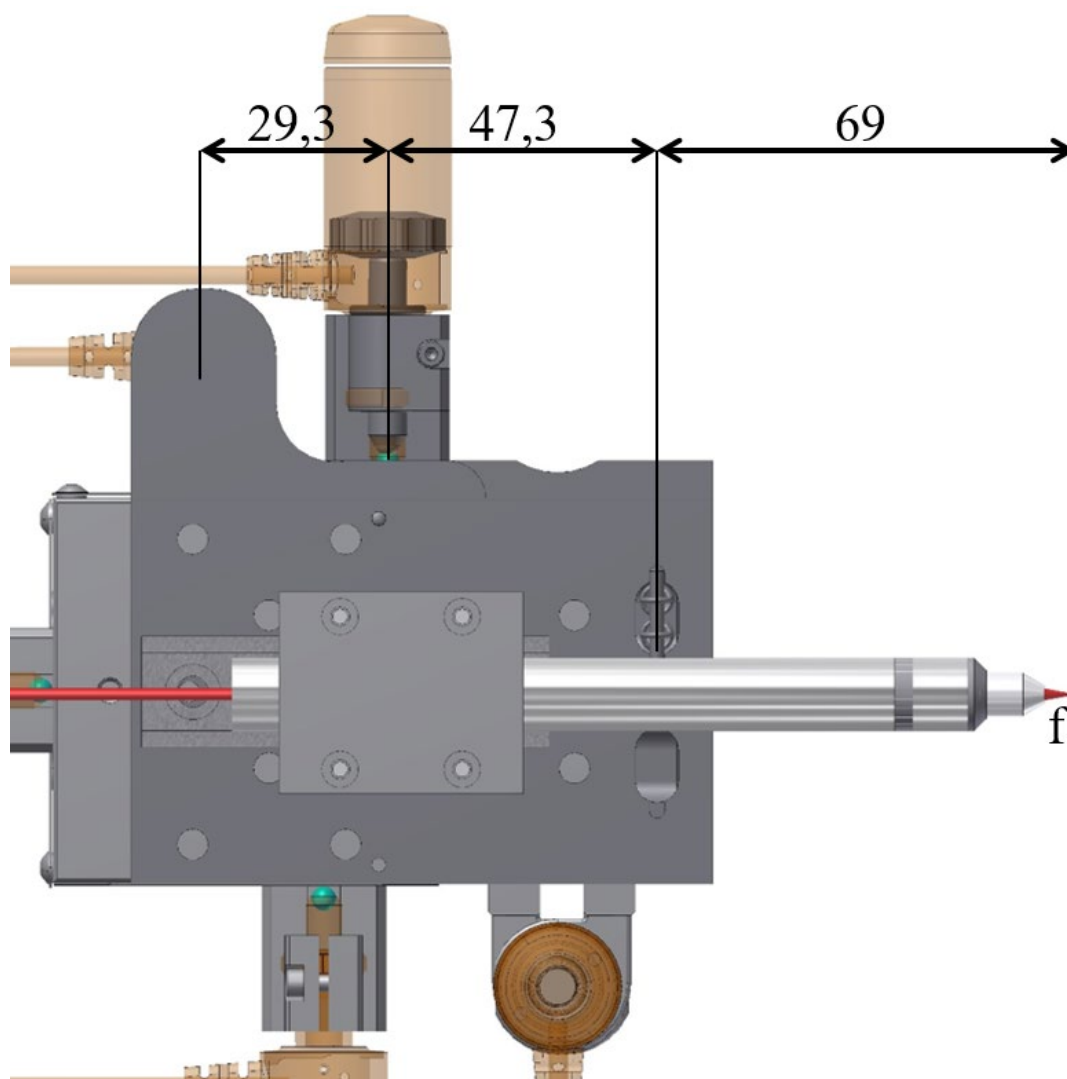


Рисунок 2.5 – Схема расположения элементов сборки линзы на столике с указанными линейными размерами

В оптимальной схеме, для минимизации фонового излучения (регистрируемого рассеянного излучения) детектор устанавливается под углом  $90^\circ$ , для юстировки детектора используется такой же столик Newport M-562 XYZ с установленным M-562-TILT. Столики расположены под углом  $90^\circ$  друг относительно друга на опорной плите (рисунок 2.6). Для предварительной настройки по высоте используются Newport M-MVN-80 [69] и углу Newport M-TGN-120 [70].

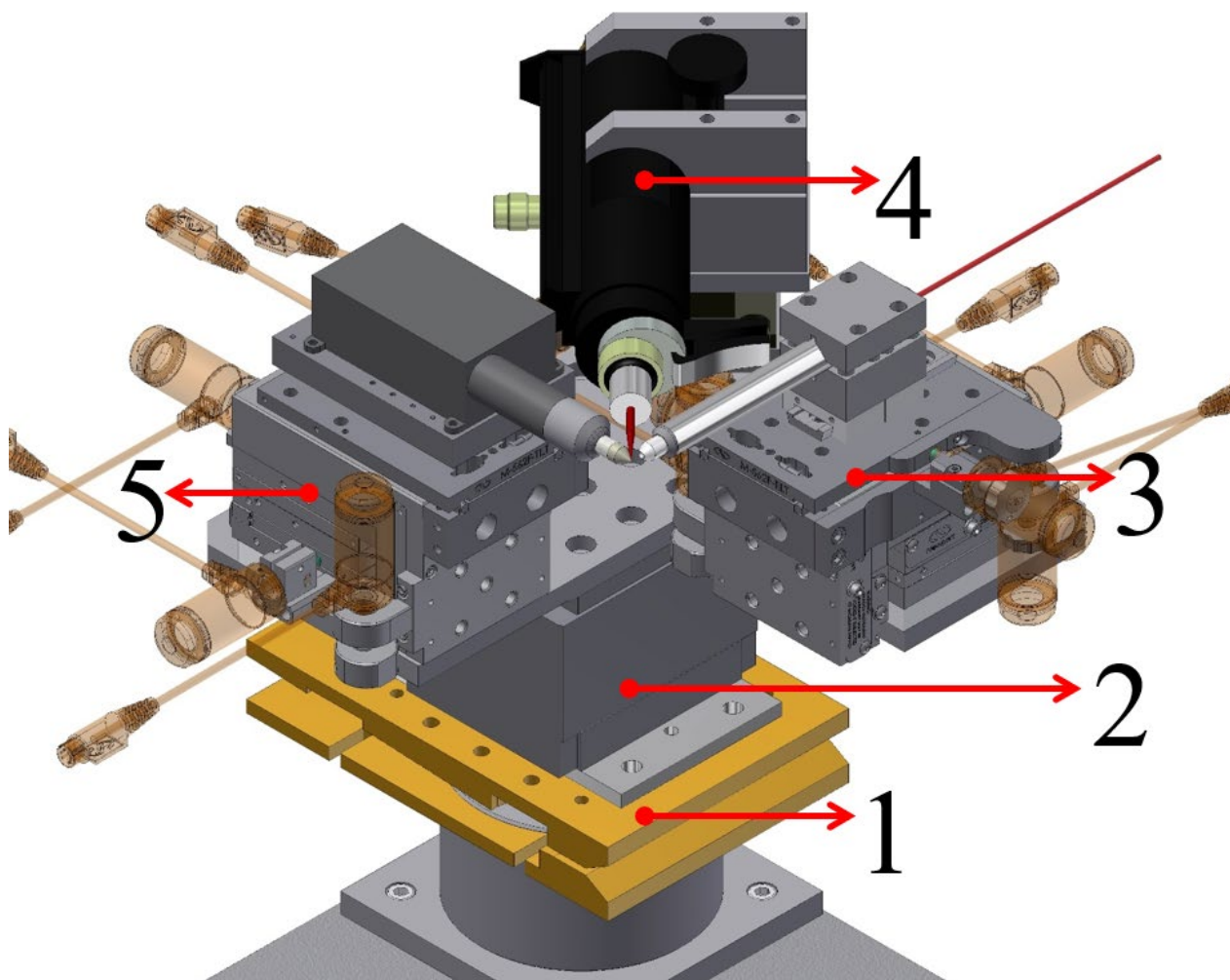


Рисунок 2.6 – Модель блока перемещения линз:

- 1) Newport M-TGN-120; 2) Newport M-MVN-80; 3) Newport M-562 XYZ с установленным M-562-TILT для юстировки поликапиллярной линзы;  
 4) оптический микроскоп; 5) Newport M-562 XYZ с установленным M-562-TILT с установленным SDD детектором

На модуле КРМ используется компактный полупроводниковый кремневый детектор Amptek XR-100SDD, выбранный по своим массо-габаритным и спектральным параметрам (спектральное разрешение 125 эВ на  $K_{\alpha}$  линии Mn, пропускная способность до 200 000 импульсов в секунду). В конфокальной схеме на выносной штоке детектора закрепляется вторая поликапиллярная линза, собирающая излучение от образца.

Сканирование в обычном режиме осуществляется перемещением образца относительно фокуса линз по трем линейным координатам. Для этого используется автоматизированный трех координатный линейный столик Newport M-VP-25XA-XYZL [71], ход по каждой координате составляет 25,4 мм.

Образец устанавливается под углом  $45^\circ$  к падающему излучению. Для поворота образца в горизонтальной плоскости используется гониометр Newport URS50BPP [72] (рисунок 2.7). Эта схема также потенциально позволяет реализовать метод РФА-томографии.

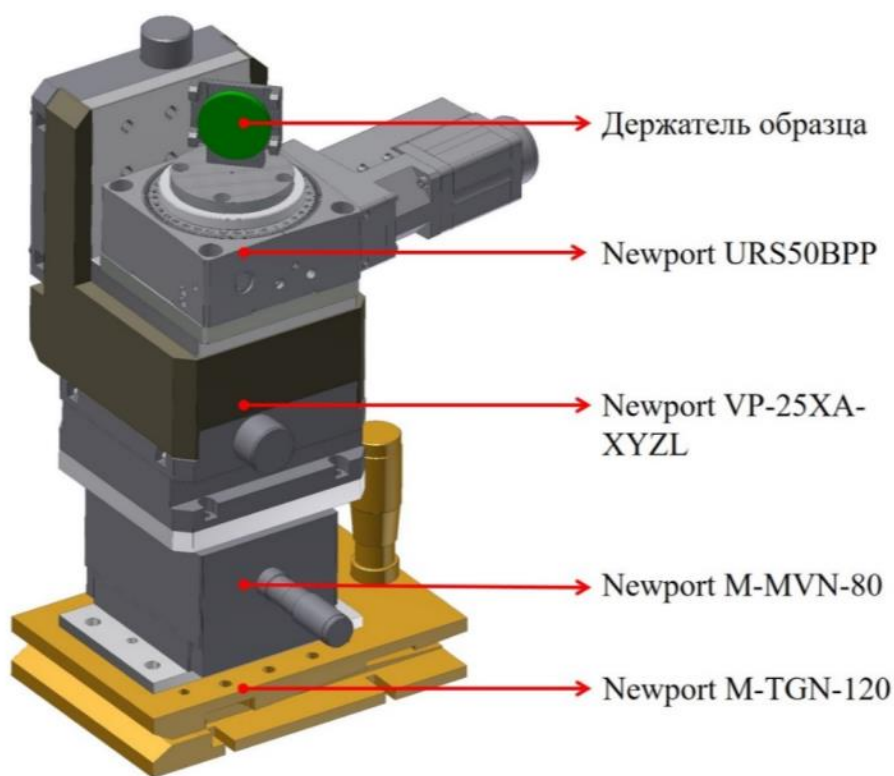


Рисунок 2.7 – Модель блока перемещения образца

На рисунке 2.8 показана 3D модель КРМ в сборе.



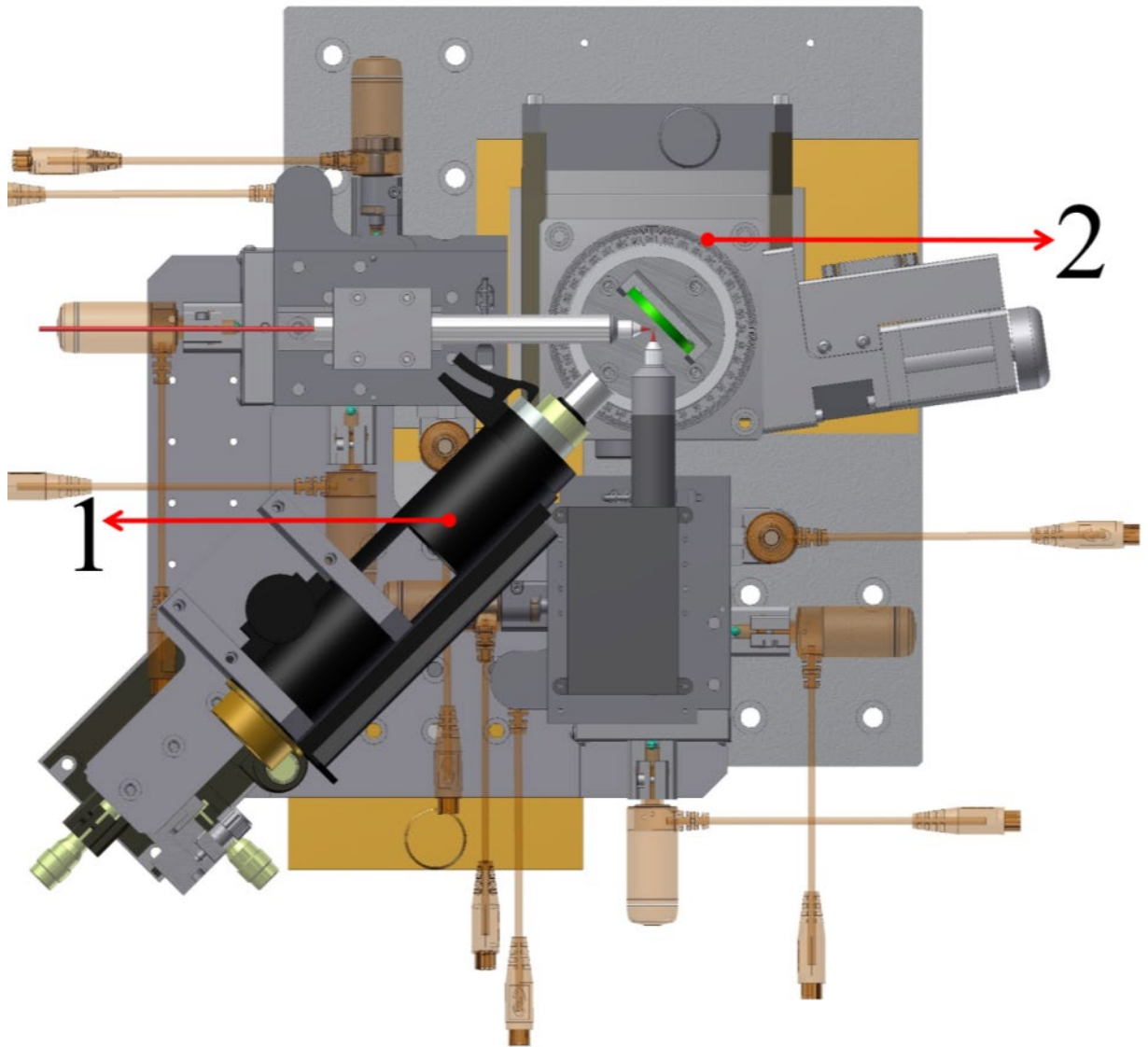


Рисунок 2.8 – Модель КРМ в сборе (вид сверху): 1) блок перемещения линз;  
2) блок перемещения образца

На основе разработанной 3D-модели совместно со специалистами НКО ИЯФ СО РАН разработана конструкторская документация, в ЭП ИЯФ СО РАН изготовлены элементы сопряжения, закуплено и установлено соответствующее оборудование для механического перемещения, разработано необходимое для работы с модулем программное обеспечение.

## 2.4 Модуль «Конфокальный рентгеновский микроскоп»

КРМ был собран и установлен на станцию «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ». Оптическая схема станции с установленным КРМ приведена на рисунке 2.9.

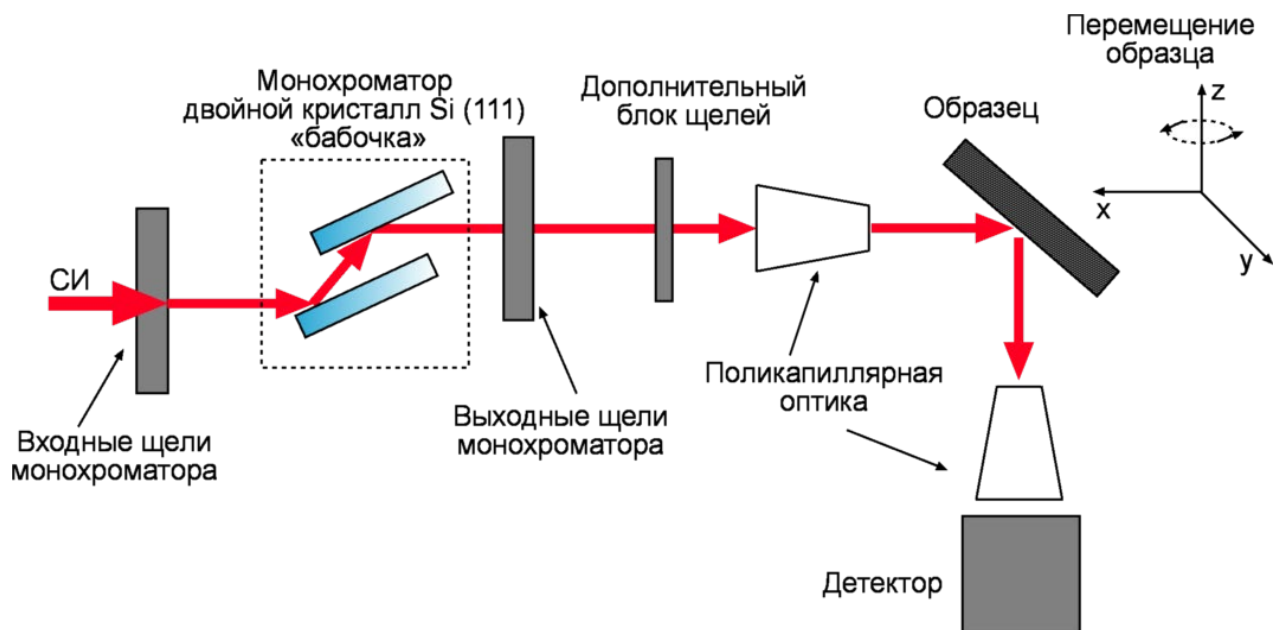


Рисунок 2.9 – Оптическая схема станции с КРМ

КРМ размещен в свободной нише, системы окружения образца работают в последовательном режиме. На станции можно проводить исследования с одномерным сканером и с КРМ. Внешний вид станции показан на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Станция «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» ЦКП «СЦСТИ»

КРМ (рисунок 2.11) оснащен оптическим микроскопом, фокус которого совмещен с фокусами поликапиллярных линз, для контроля положения поверхности образца.

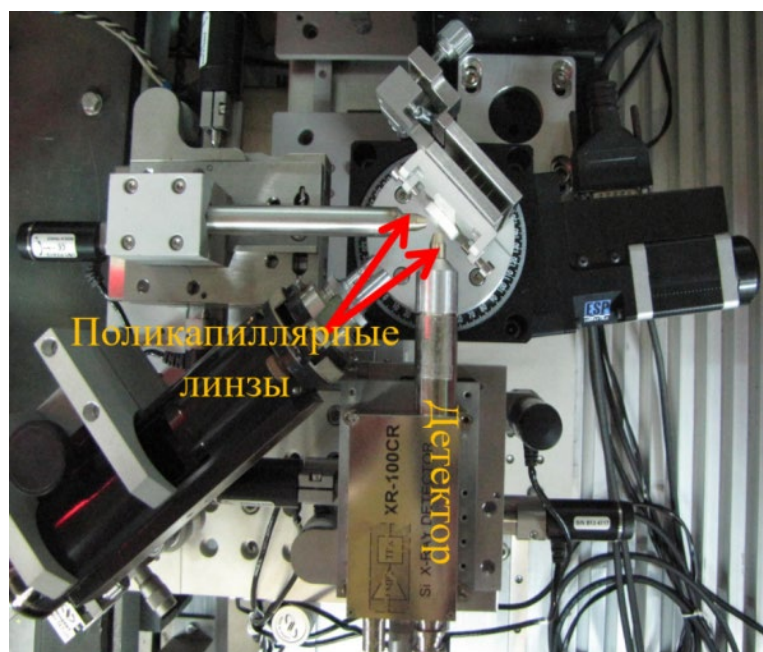


Рисунок 2.11 – КРМ, установленный на станции, вид сверху

Система управления модулем КРМ интегрирована в систему управления экспериментальной станции и позволяет проводить исследования в автоматизированном режиме (рисунок 2.12).

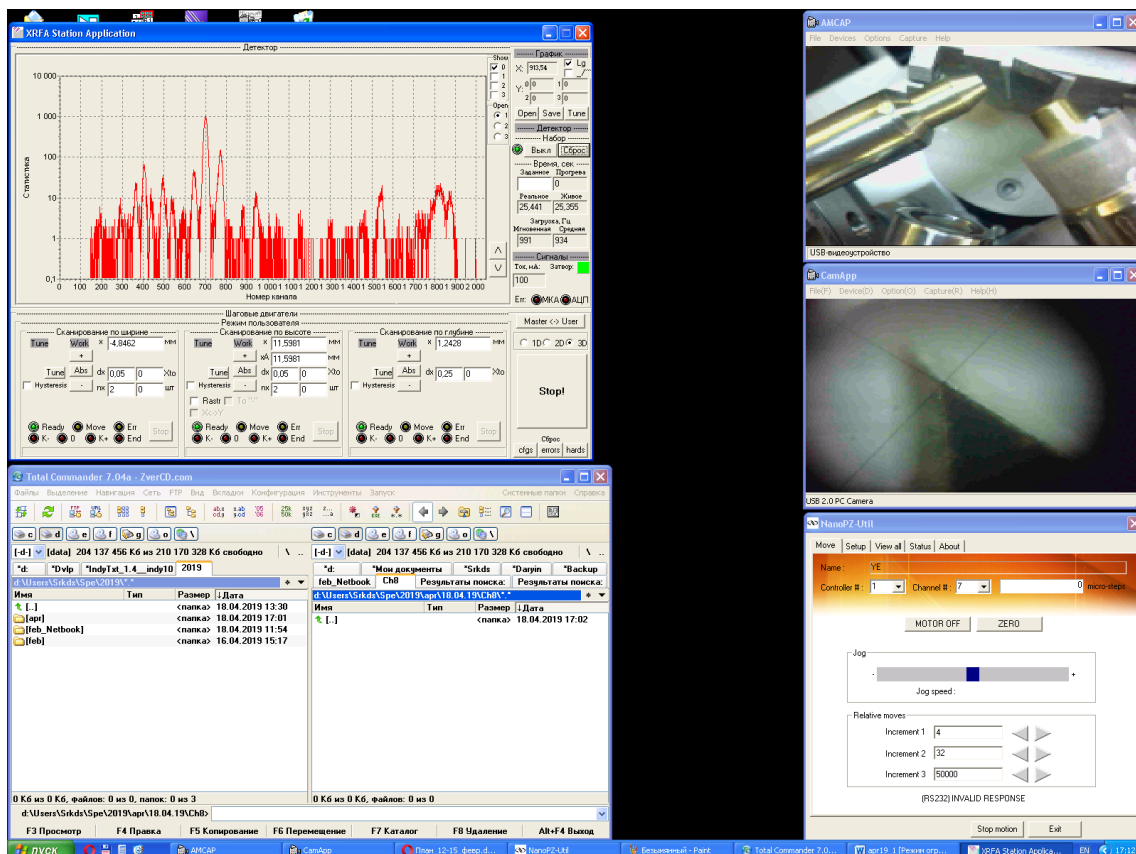


Рисунок 2.12 – Скриншот экрана управляющего компьютера

На станции возможна реализация нескольких режимов проведения экспериментов, с использованием набора щелей и оптических элементов. Принципиальные оптические схемы экспериментов показаны на рисунке 2.13. Режимы, обозначенные на рисунке 2.13 буквами б), в) и г), реализуются на модуле КРМ.

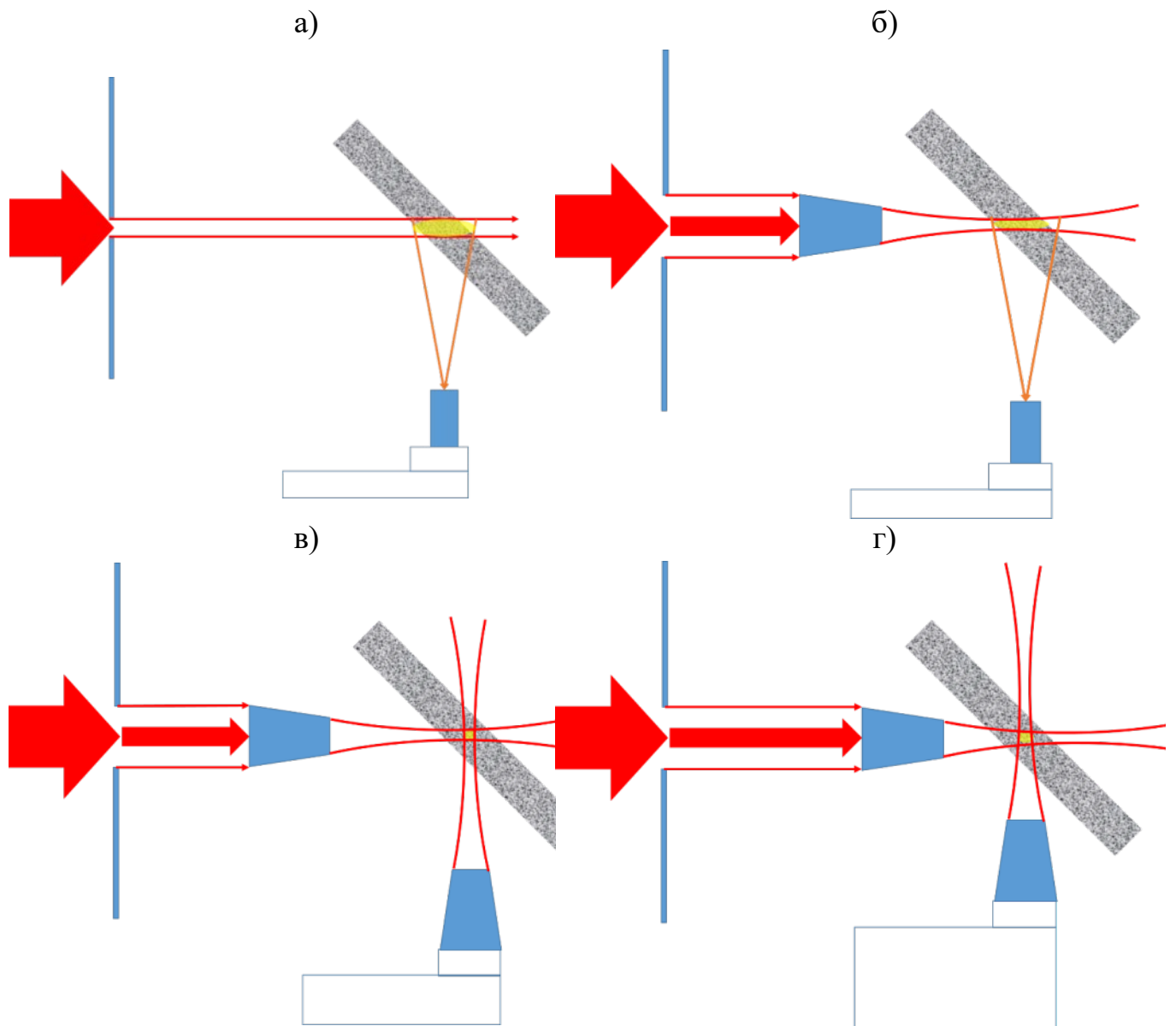


Рисунок 2.13 – Принципиальные оптические схемы КРМ: а) коллимация входного пучка излучения; б) микроРФА с поликапиллярной линзой; в) конфокальная схема РФА; г) конфокальная схема с расстройкой

Для реализации схемы эксперимента, показанной на рисунке 2.14 а, используются входные коллимирующие щели, ограничивающие геометрический размер пучка на образце до  $15 \times 15 \text{ мкм}^2$ . В таком режиме интенсивность излучения, попадающего на образец примерно в  $5 \cdot 10^3$  раз меньше по сравнению с апертурой  $1 \text{ мм}^2$ . В связи с соответствующим ростом времени, необходимого для набора спектров, чаще всего используется режим с установкой



фиксированной горизонтальной щелью размером 100 мкм, ширина пучка излучения варьируется и обычно составляет 3-5 мм.

В схеме микро-РФА (рисунок 2.13 б) используется фокусирующая оптика (поликапиллярная линза-концентратор), которая увеличивает плотность потока фотонов в фокусе в 400-1000 раз при размерах фокусного пятна  $\text{Ø}15$  мкм (см. таблицу 2.1). В этих схемах эксперимента регистрация флуоресцентного сигнала происходит со всей толщи образца (ограниченной глубиной проникновения излучения), а телесный угол детектора определяется размером установленного коллиматора.

Для улучшения пространственного разрешения и получения трехмерных карт распределения используется конфокальная схема (рисунок 2.13 в), в которой на детектор устанавливается вторая (собирающая) поликапиллярная линза. Ее фокус совмещен с фокусом первой линзы. Пересечение фокусов образует так называемый конфокальный объем, с которого и происходит набор полезного флуоресцентного сигнала (рисунок 2.14).

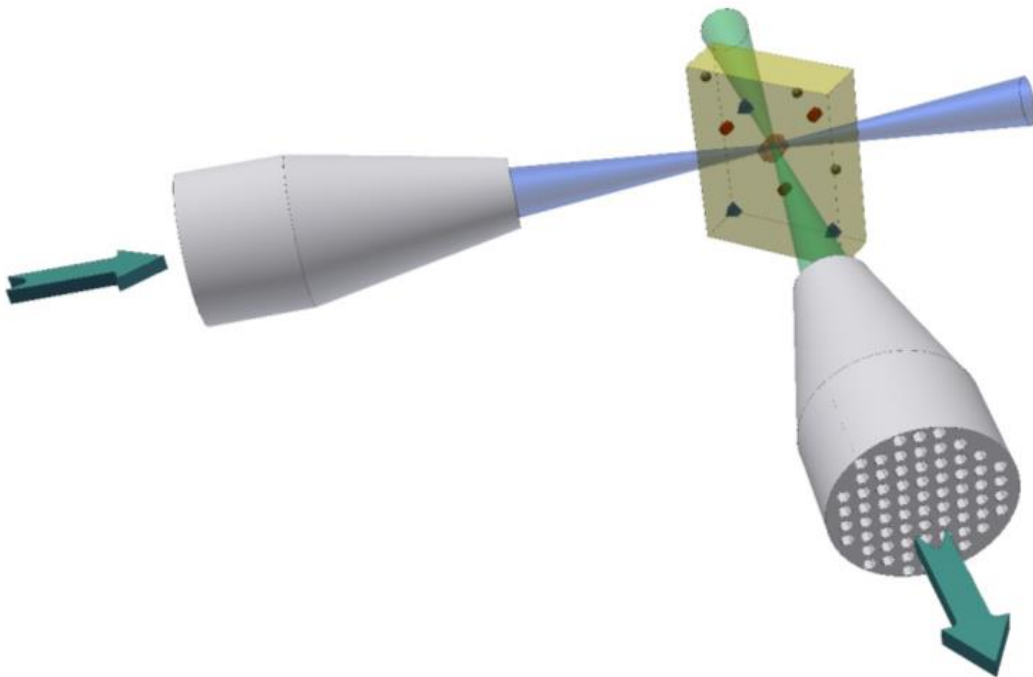


Рисунок 2.14 – 3D модель пересечения фокусов поликапиллярных линз

В схеме конфокальной микроскопии с расстройкой (рисунок 2.13 г) используется изменение размеров фокусного пятна с учетом аппаратной функции.

Реализуя метод конфокальной микроскопии с расстройкой, образец выводят из фокуса линзы, тем самым увеличивая площадь освещения части образца пучком СИ. При этом сохраняется возможность варьирования области, с которой регистрируется флуоресцентный сигнал – говорят, что меняется конфокальный объем (рисунок 2.16). Характерные значения, в которых варьируется изменение линейных размеров конфокального объема, составляют диапазон от 15 до 100 мкм. Изменение линейного размера конфокального объема осуществляется перемещением детектора с собирающей линзой вдоль и поперек пучка СИ в его плоскости. Контроль размера конфокального объема осуществляется с учетом измеренной непосредственно перед экспериментом аппаратной функции (АФ) прибора.

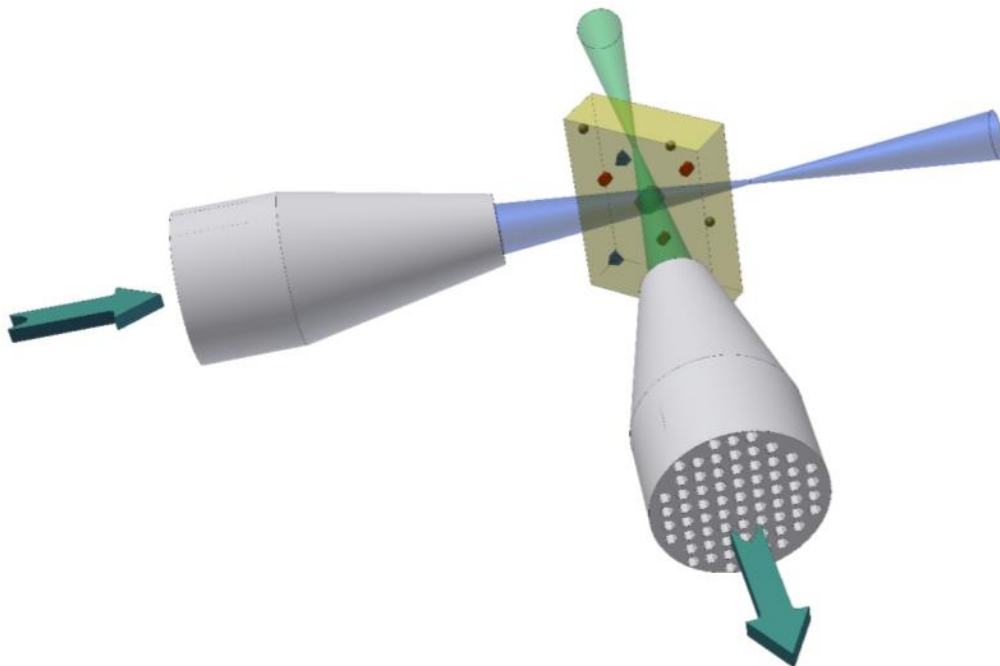
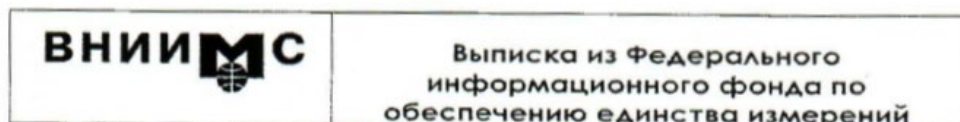


Рисунок 2.15 – 3D модель пересечения каустик излучения фокусирующей и приемного конуса коллимирующей поликапиллярных линз в схеме с расстройкой

На экспериментальном модуле КРМ разработана и аттестована методика измерений «Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне энергий 12 - 26 кэВ на основе поликапиллярной оптики» (рисунок 2.16). Документы методики приведены в Приложении А.



Обозначение и наименование документа на методику измерений	Методика измерений «Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне энергий 12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики»
Назначение методики измерений (с указанием объекта контроля)	Методика устанавливает средства, процедуру выполнения и интерпретацию результатов измерений при определении элементного состава (набора и концентраций элементов) специально приготовленных образцов различного происхождения
Измеряемая величина	Массовые доли компонентов
Тип измерений	Физико-химические измерения
Метод измерений	Рентгенофлуоресцентный метод
Пределы измерений	Приложение А
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений	Приложение А
Организация – разработчик методики Адрес, телефон	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук (ИЯФ СО РАН) 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 11, тел/факс.: +7 383 3294760/ +7 383 3307163
Организация, проводившая аттестацию методики Адрес, телефон	ФГУП «СНИИМ», 630004, Новосибирск, пр. Димитрова, 4, Тел.: (383) 210-08-14 Факс: (383) 210-13-60
Дата свидетельства об аттестации	18.07.2018
Номер свидетельства об аттестации	391-RA.RU.311735-2018

Рисунок 2.16 – Скан-копия выписки из Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерения



Модуль КРМ апробирован на источнике синхротронного излучения УНУ «КИСИ-Курчатов» в НИЦ «Курчатовский институт» на станциях «РКФМ» и «РТ-МТ».

Накопитель в НИЦ «Курчатовский институт» построен в 1999 году, по принятой классификации «КИСИ-Курчатов» относится к источникам второго поколения. Его основные параметры: основная рабочая энергия электронов 2500 МэВ, горизонтальный эмиттанс 98 нм·мрад, режим работы в одногустковом или многугустковом режимах, максимальный ток в кольце накопителя при работе в одногустковом режиме 100 мА, в многугустковом 300 мА, время жизни пучка на 100 мА порядка 30 часов. Источником излучения являются поворотные магниты с полем 1,7 Тл [73]. Спектр излучения на оси пучка в апертуре  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  на расстоянии 10 м от источника приведен на рисунке 2.17 в сравнении со спектром ВЭПП-3.

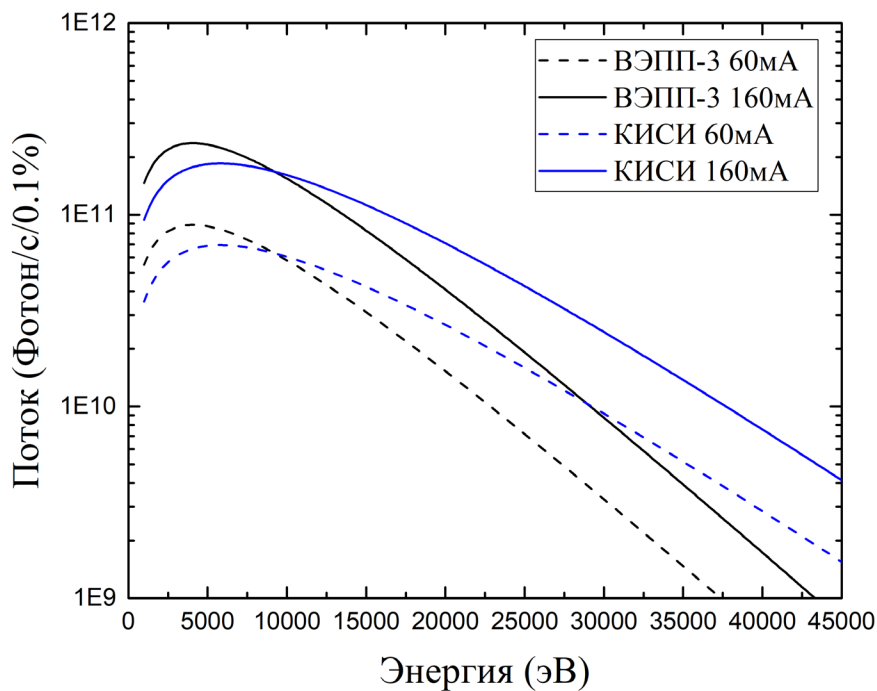


Рисунок 2.17 – Спектр излучения на оси пучка в апертуре  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  на расстоянии 10 м от источника на синхротроне «КИСИ-Курчатов» в сравнении с ВЭПП-3

На станции «РКФМ» установлен двухкристальный монохроматор с кристаллами Si (111):  $\Delta E = 5-20$  кэВ,  $\delta E/E \sim 4 \cdot 10^{-4}$  и Si (311):  $\Delta E = 20-40$  кэВ,  $\delta E/E \sim 10^{-4}$ . Станция «РКФМ» с установленным модулем КРМ показана на рисунке 2.18.



Рисунок 2.18 – Модуль КРМ на станции «РКФМ» УНУ «КИСИ-Курчатов»  
(НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва)

На станции «РТ-МТ» установлен однокристалльный монохроматор Si (111)  $\Delta E = 5-40$  кэВ;  $\delta E/E \sim 4 \cdot 10^{-4}$ . Модуль КРМ на станции «РТ-МТ» показан на рисунке 2.19.

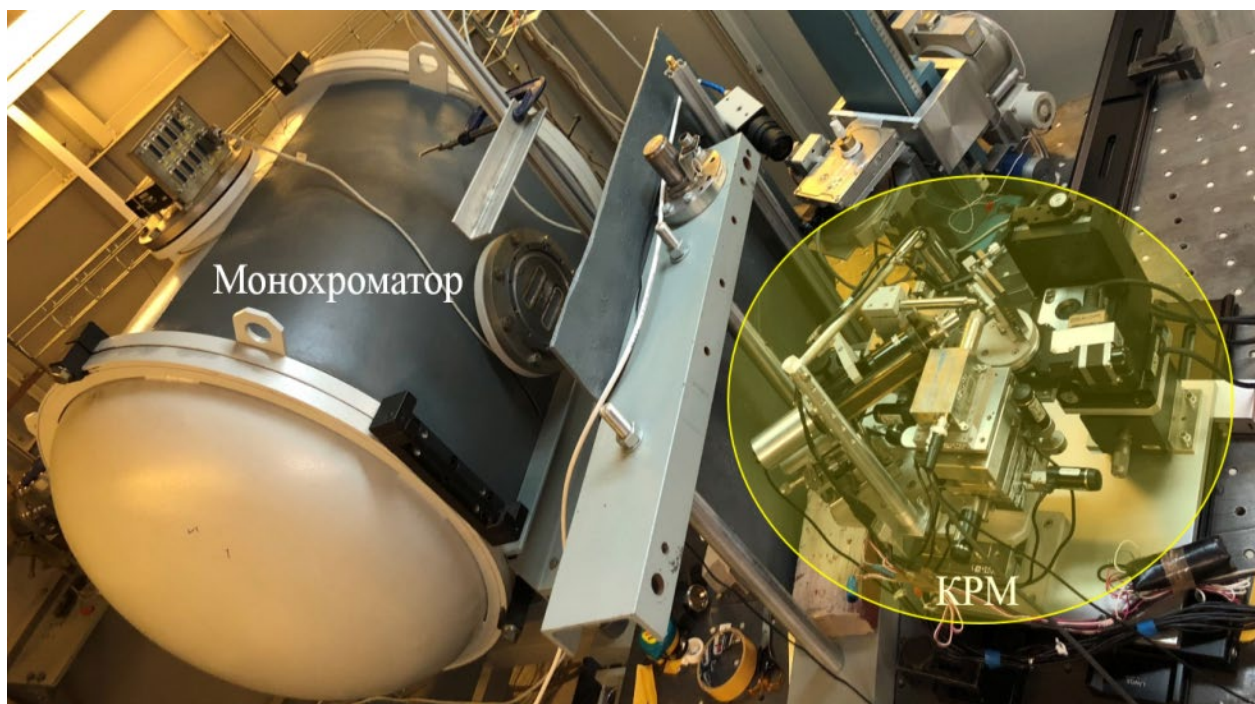


Рисунок 2.19 – Модуль КРМ на станции «РТ-МТ» в НИЦ «Курчатовский Институт»

На станциях УНУ «КИСИ-Курчатов» выполнена калибровка модуля КРМ, проведены измерения аппаратной функции и исследования реальных образцов.

## 2.5 Аппаратная функция прибора

Аппаратная функция прибора описывает распределение интенсивности излучения в пространстве. АФ позволяет с высокой точностью определить размер фокусного пятна и оценить объем возбуждаемого материала, необходимого для перехода к количественному определению концентраций. Зависимость между искомым (истинным, не искаженным оптикой) распределением сигнала флуоресценции при использовании рентгенооптической установки от положения центра его фокальной области (далее – точки фокуса) в исследуемом образце описывается уравнениями

$$\iiint K(x - X, y - Y, z - Z) * \Gamma(X, Y, Z) dXdYdZ \equiv A * \Gamma = \text{Sig}(x, y, z), \quad (2.1)$$

$$\sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{k=1}^{N_z} K(x_i - X_i, y_j - Y_j, z_k - Z_k) * I(X_i, Y_j, Z_k) \equiv A * I = \text{Sig}(x_i, y_j, z_k), \quad (2.2)$$

$$\Leftrightarrow \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{k=1}^{N_z} K_{ijk} * I_{ijk} = \text{Sig}_{ijk}$$

где  $K$  – аппаратная функция фокусирующей поликапиллярной линзы или КРМ (в зависимости от схемы эксперимента);

$\Gamma$  – искомая, неискаженная рентгеновской оптикой зависимость флуоресцентного сигнала от положения точки фокуса установки;

$\text{Sig}$  – искаженное оптикой (по типу «размытие», «blurring») пространственное распределение флуоресцентного сигнала;

$K$ ,  $I$  и  $\text{Sig}$  – конечномерные аналоги вышеприведенных величин.

Выражение (формула 2.2) является конечномерной аппроксимацией формулы 2.1 и именно оно применяется в задачах увеличения пространственного разрешения в методе микро-РФА.

Аппаратная функция (АФ) одной поликапиллярной рентгеновской линзы в области фокуса в хорошем приближении может быть определена посредством анализа пространственного распределения флуоресцентного сигнала, получаемом поперечным одномерным сканированием десятимикронной вольфрамовой проволоки. Получаемый флуоресцентный сигнал хорошо аппроксимируется гауссовой зависимостью в условиях наличия случайного шума со среднеквадратичным отклонением в единицы процентов. При этом во многих случаях даже успешно выполняются статистические тесты на отсутствие значимых расхождений характера распределения остатков с нормальным законом – тесты Харке-Бера, Лиллифора и др. Тем не менее, при подобном описании АФ следует учитывать следующий аспект. Проведенные модельные расчеты показали, что аппроксимация одномерным гауссианом дает систематическую

ошибку в виде смещения определяемого параметра его ПШПВ, которая составляет единицы процентов (рисунок 2.20).

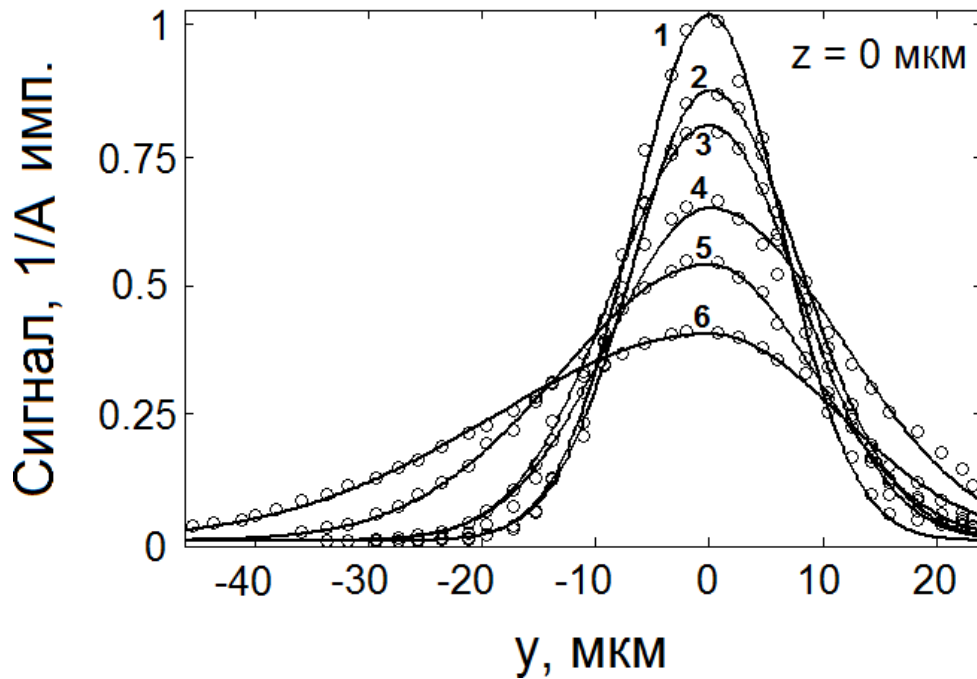


Рисунок 2.20 – Результаты аппроксимации гауссовой зависимостью пространственного распределения сигнала распределения флуоресценции вольфрама, регистрируемого при одномерном поперечном сканировании вольфрамовой проволоки шириной 10 мкм, при энергии возбуждающего излучения 15 кэВ. Поперечная координата:  $x = 0$  мкм (1), 200 мкм (2), -200 мкм (3), 400 мкм (4), -400 мкм (5), -600 мкм (6) [74]

АФ всего КРМ, состоящего из двух рентгеновских поликапиллярных линз, собранных в конфокальную схему, может быть определена посредством поперечного двумерного сканирования проволоки. Распределение флуоресцентного сигнала при двумерном сканировании вольфрамовой проволоки в конфокальной схеме показано на рисунке 2.21.



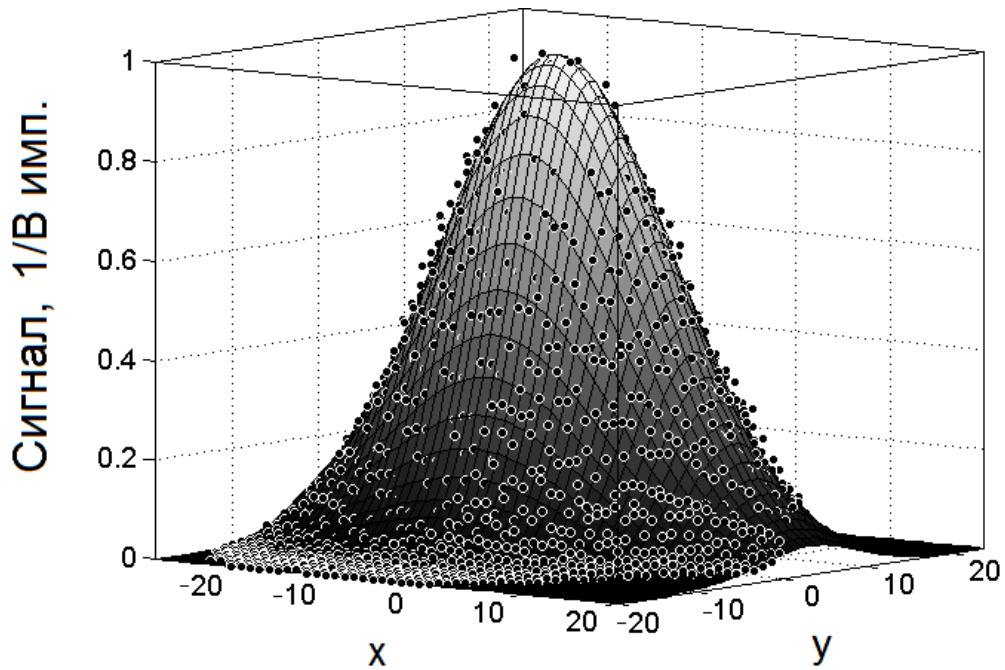


Рисунок 2.21 – Аппроксимация экспериментальных значений флуоресцентного сигнала при поперечном сканировании вольфрамовой проволоки (кружки) модельной функцией (формулы 2.1, 2.2) [74]

В противоположность к вышеописанному одномерному случаю, в данной ситуации при количественном описании АФ необходимо учитывать два аспекта. Во-первых, точность такого описания будет существенно зависеть от энергии излучения, возбуждающего флуоресценцию, оставаясь при этом в большинстве случаев приемлемой (для интересующих нас приложений). Это связано со значительно различающимся распределением излучения в используемом пробном образце-проволоке (рисунок 2.22). В случае выбора 13 кэВ резко увеличивается поглощение первичного излучения (предкраевой эффект, линейные коэффициенты ослабления из-за фотоэлектрического поглощения  $\mu_1 = 0,05 \text{ мкм}^{-1}$ ,  $\mu_2 = 0,15 \text{ мкм}^{-1}$ ), тогда как при 15 кэВ линейные коэффициенты ослабления первичного и вторичного излучения сравнимы и составляют примерно  $0,15 \text{ мкм}^{-1}$ .

Проведенные модельные расчеты показали, что аппроксимация двумерным гауссианом при энергии падающих на образец фотонов в 13 кэВ дает систематическую ошибку в виде смещения определяемого параметра его ПШПВ, которая составляет пятнадцать процентов по координате вдоль оси

фокусирующей линзы и десять процентов по координате вдоль оси собирающей линзы (рисунок 2.22 а). При 15 кэВ оба эти значения одинаковы и составляют десять процентов (рисунок 2.22 б). Видно, что в двумерном случае ошибка смещения определяемых параметров уже существенна – на порядок больше, положительна (в сторону завышения) и составляет более 10 процентов, что больше уровня имеющихся шумов регистрируемого сигнала флуоресценции. Во-вторых, распределение остатков уже не носит гауссового характера, что визуально видно из их графиков (рисунок 2.23), хотя имеющиеся искажения малы, сравнимы с уровнями случайного шума (проценты), и не играют принципиальной роли при определении параметров даже при таком описании (аппроксимации гауссовой зависимостью), позволяя приблизительно оценить параметры искомой АФ с указанной выше точностью.

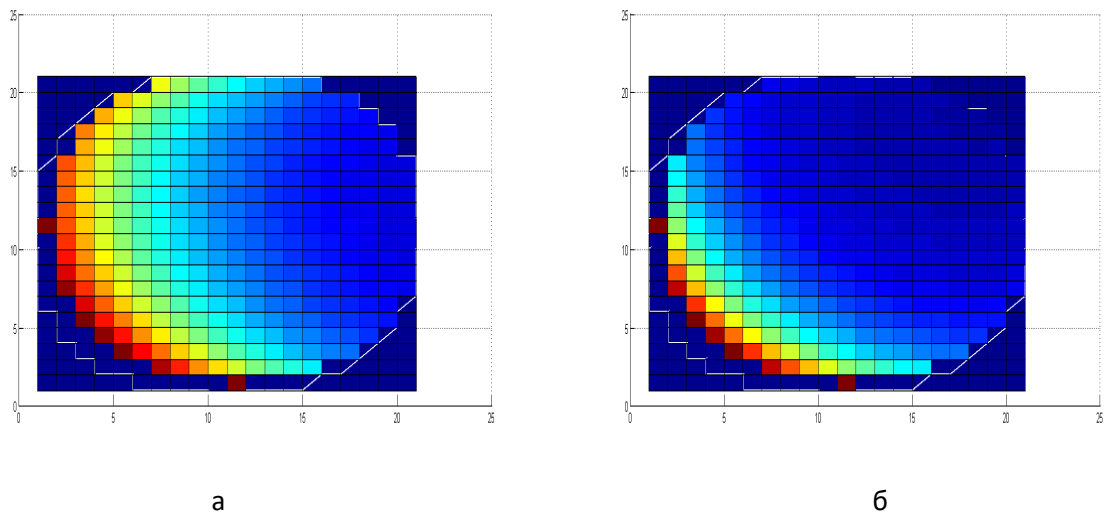


Рисунок 2.22 – Моделирование пространственного распределения источников вторичного флуоресцентного излучения по поперечному сечению проволоки при энергии возбуждающего излучения 13 (а) и 15 (б) кэВ. По абсциссе и ординате отложено пространственное положение в единицах одного шага, используемого при сканировании, шаг сканирования составляет 0,5 мкм

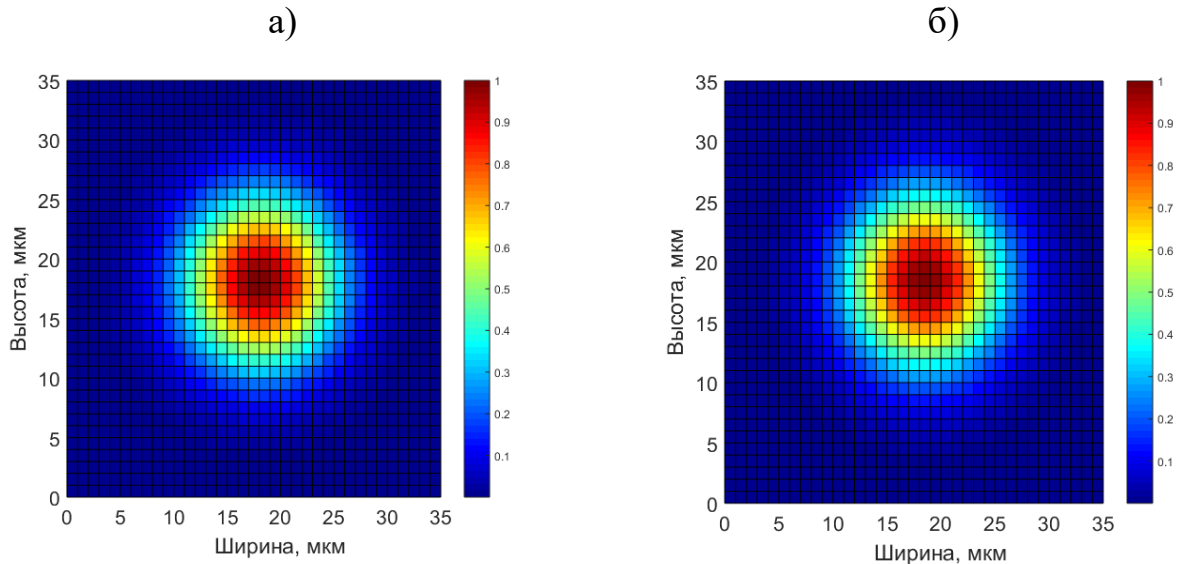


Рисунок 2.23 – Результаты аппроксимации гауссовой зависимостью пространственного распределения сигнала распределения флуоресценции вольфрама, регистрируемого при двумерном поперечном сканировании вольфрамовой проволоки шириной 10 мкм, при энергии возбуждающего излучения 13 (а) и 15 (б) кэВ

Аппаратная функция измеряется при настройке оптики и перед каждой серией экспериментов с целью контроля размера фокусного пятна на образце. С учетом параметров АФ осуществляется переход в режим КРМ с расстройкой и оптимизация параметров режима в зависимости от исследовательской задачи.

## 2.6 Исследование тест-объектов

На микропучковом литографе был изготовлен ряд тестовых структур с топологическими элементами шириной от 22 до 50 мкм с гальванически осажденным слоем золота толщиной 15 мкм. Кроме того, были разработаны двухслойные тест-объекты, состоящие из слоя золота с топологическим рисунком толщиной 50-60 мкм и нанесенным сверху титаном толщиной 15-25 мкм. Разработанные тест-объекты были исследованы методами электронной



микроскопии и сканирующего рентгенофлуоресцентного анализа в конфокальной схеме (рисунки 2.24, 2.25). На рисунке 2.24 показана двумерная карта распределения интенсивности сигнала флуоресценции от золота, хорошо согласующаяся с изображением, полученном на электронном микроскопе.

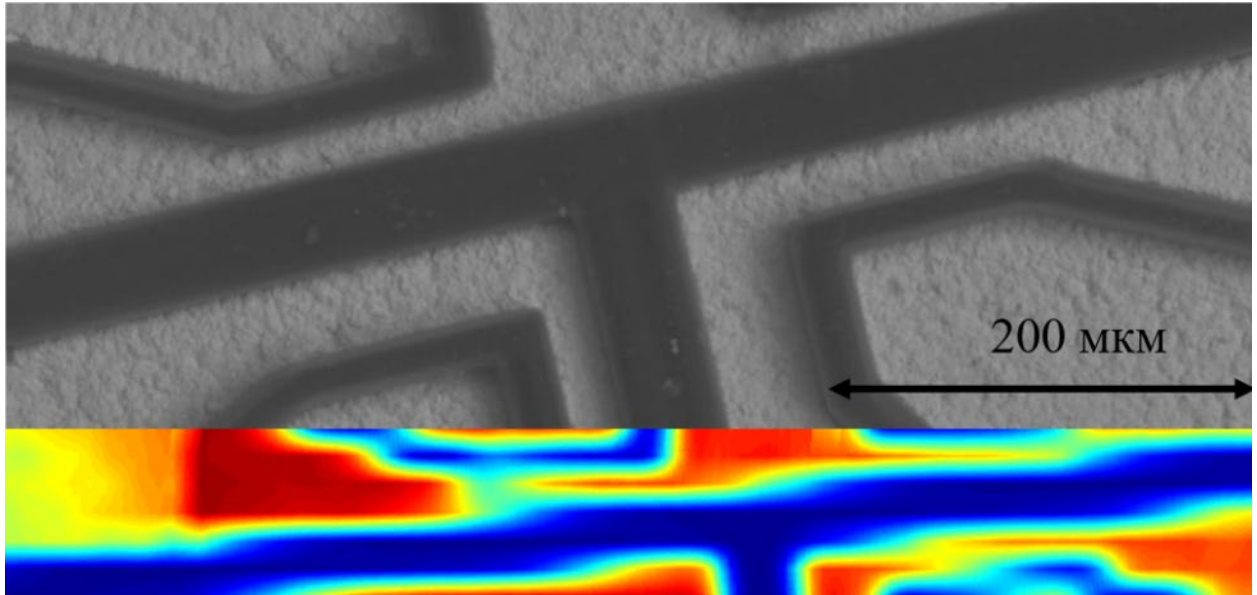


Рисунок 2.24 – Электронная фотография фрагмента тест-объекта, содержащего топологический рисунок (вверху), изображение центральной части тест-объекта (внизу), полученное методом сканирующего рентгенофлуоресцентного анализа в конфокальной схеме, шаг сканирования по горизонтали 2 мкм, по вертикали 5 мкм

На рисунке 2.25 приведена электронная фотография поверхности двухслойного тест-объекта, состоящего из более тяжелого элемента (золото) с топографическим рисунком толщиной 60 мкм, покрытое более легким элементом (титан) толщиной 20 мкм (объект Au-Ti). На спектре флуоресценции, полученном при возбуждении пучком электронов с энергией 20 кэВ видны  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  и L-линии титана (4,5; 4,9 и 0,45 кэВ соответственно), следов золота не обнаружено, поскольку электроны полностью поглощаются в поверхностном слое титана толщиной порядка 1-2 мкм.

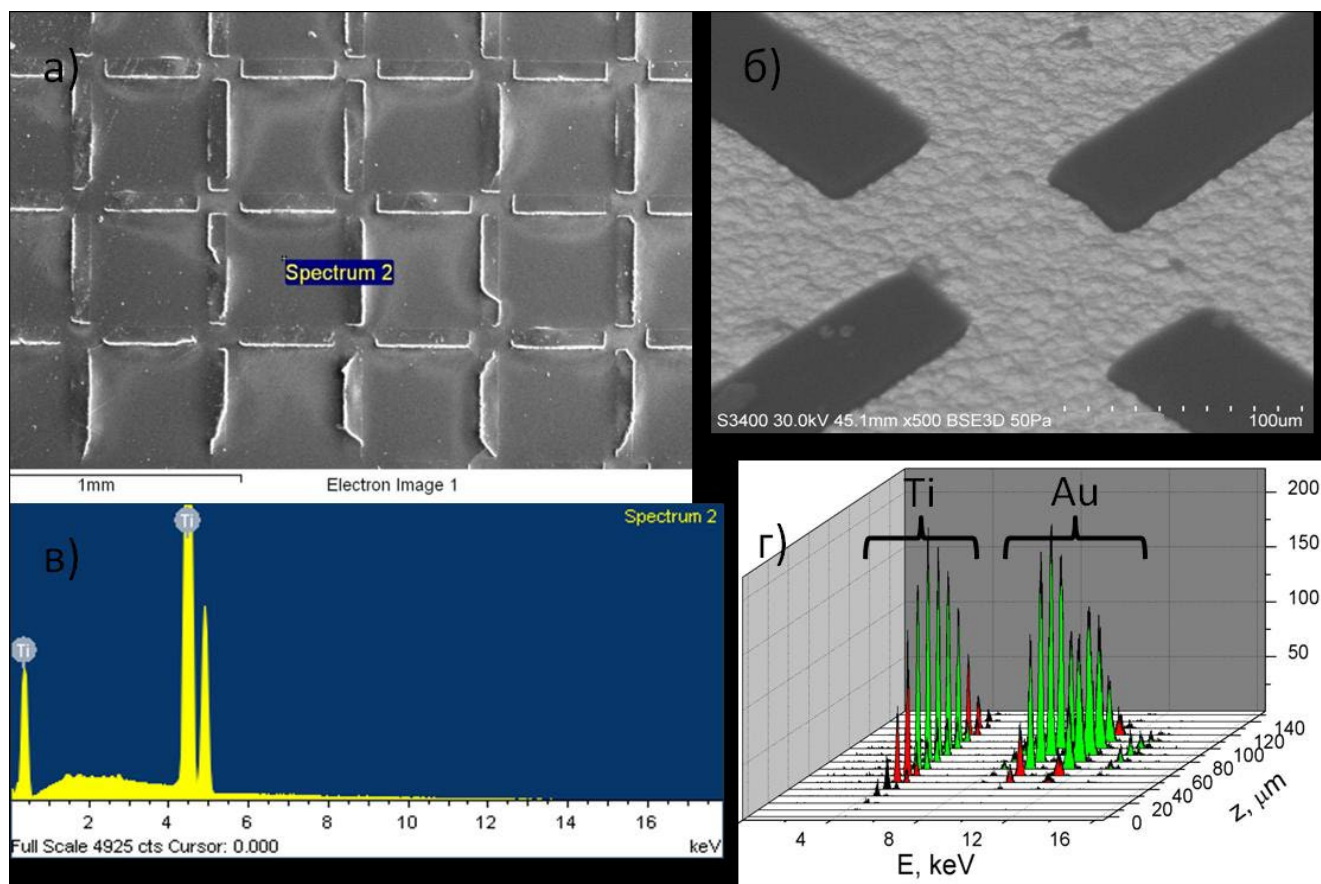


Рисунок 2.25 – Результаты исследований тест-объекта: а) электронная фотография поверхности двухслойного тест-объекта – золото с топографическим рисунком толщиной 60 мкм, покрытое титаном толщиной 20 мкм; б) один из топологических элементов в слое золота, толщина элемента 60 мкм, длина 400 мкм; в) спектр флуоресценции тест-объекта, полученный при возбуждении пучком электронов с энергией 20 кэВ; г) спектры флуоресценции, полученные в конфокальной рентгеновской схеме на различной глубине тест-объекта (поверхность титана соответствует относительной координате 40 мкм)

На спектрах флуоресценции, полученных в конфокальной рентгеновской схеме на различной глубине, хорошо различимы  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta}$ -линии титана (4,5; 4,9 кэВ соответственно), а также, начиная с относительной координаты 50 мкм, что соответствует приблизительно 10 мкм заглублиению в образец, L-линии золота (9,7; 11,4 и 13,6 кэВ). При этом интенсивность K-линий титана возрастает, что объясняется высокой эффективностью возбуждения K-линий титана флуоресцентным излучением золота. L-линии титана на спектре не видны,

поскольку поглощаются в воздушной прослойке между линзой и образцом. На относительной координате 120 мкм интенсивность сигнала флуоресценции резко падает, что соответствует выходу конфокального объема из слоя металла.

Была проведена апробация КРМ на двуслойном тест-объекте Au-Ti в режиме трехмерного сканирования. Сканирование осуществлялось с шагом по глубине 20 мкм с энергией возбуждающего излучения 15 кэВ. Шаг по глубине составлял 20 мкм, количество шагов – 4 и 35x35 в плоскости образца с шагом 20 мкм. На рисунке 2.26 приведены послойные карты распределения флуоресцентного сигнала от Au и Ti (сигнал от Ti обусловлен вторичным возбуждением L-линиями Au). Топологический рисунок хорошо различим.

Кроме того, было проведено сопутствующее исследование методом микро-XAFS. Был снят спектр поглощения золота (рисунок 2.27), покрытого слоем титана толщиной 20 мкм. Конфокальный объем располагался внутри толстого слоя золота. Полученный спектр демонстрирует возможность получать информацию о локальной структуре выбранной области образца совместно с данными рентгенофлуоресцентного анализа.

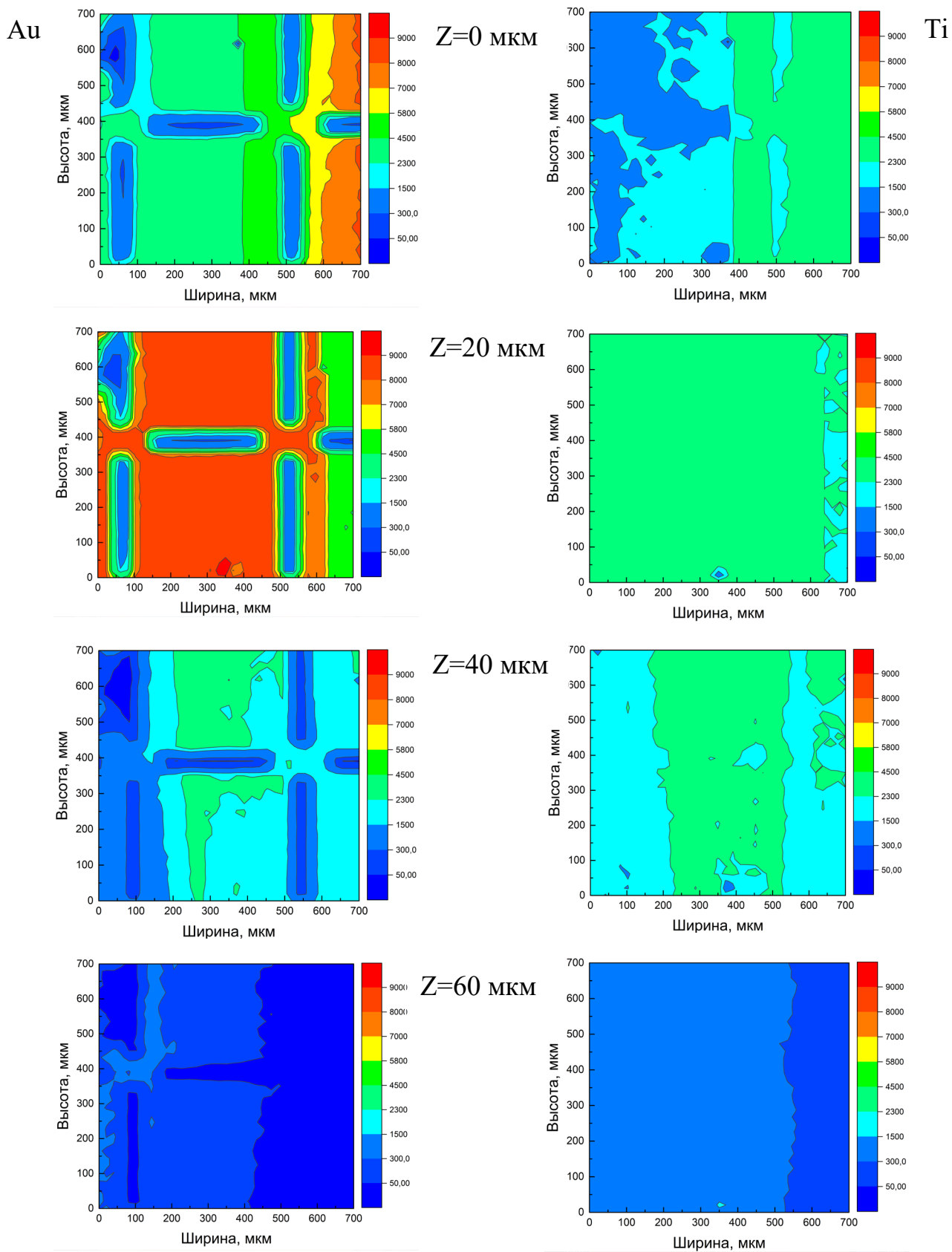


Рисунок 2.26 – Результаты двумерного послойного сканирующего микро-РФА.

Ось Z перпендикулярна образцу, слева – золото, справа – титан

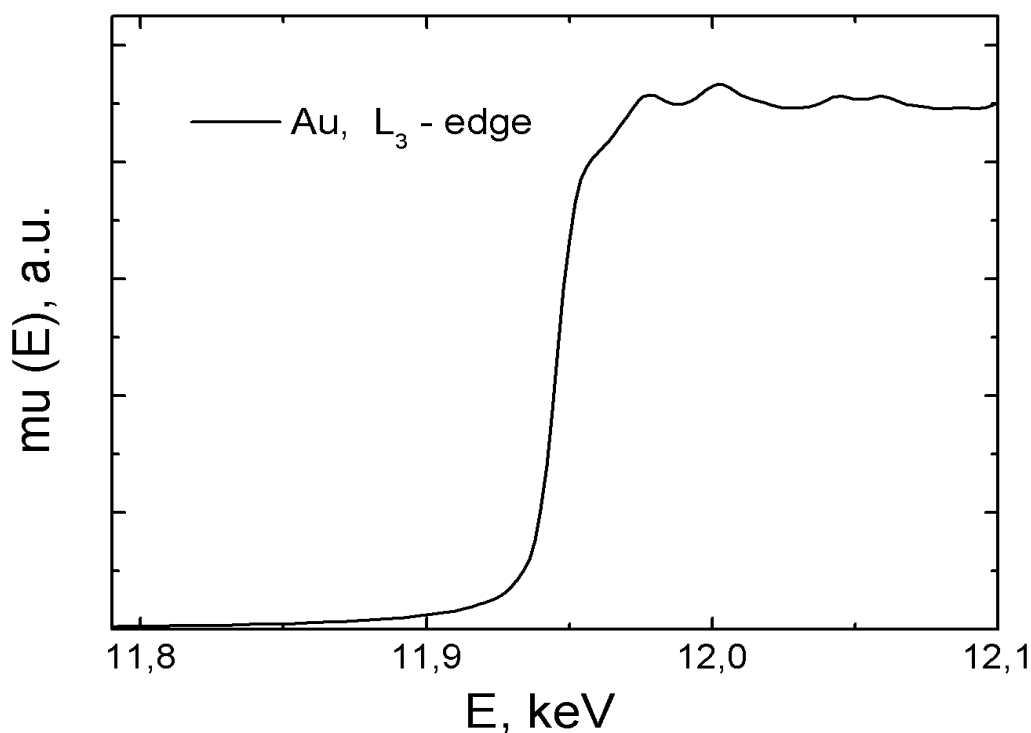


Рисунок 2.27 – Спектр поглощения золота

## 2.7 Основные результаты главы 2

Определены оптимальные параметры поликапиллярных линз для КРМ. На основании проведенных расчетов совместно с НКО ИЯФ СО РАН средствами Solid Edge 2020 разработана 3D-модель КРМ.

В соответствии с конструкторской документацией, разработанной в НКО ИЯФ СО РАН, изготовлен и собран модуль КРМ. Модуль установлен на станции «Локальный и сканирующий элементный анализ» накопителя ВЭПП-3 ЦКП «СЦСТИ», измерена аппаратная функция прибора, которая соответствует техническому заданию на конструкторскую документацию. Проведены исследования тест-объектов, продемонстрирована возможность 3D сканирования, определения элементного состава методом РФА и локальной структуры методом XAFS-спектроскопии в толще образца.

Модуль КРМ апробирован на источнике СИ «КИСИ-Курчатов» в НИЦ «Курчатовский институт» на станциях «РКФМ» и «РТ-МТ».

На основании полученных результатов разработана и аттестована методика выполнения измерений № 391-РА.RU.311735-2018 от 18.07.2018 (приложение А), материалы были доложены на российских и международных конференциях.

## ГЛАВА 3 ПРОТОКОЛ ПОИСКА, ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ

### 3.1 Модульный протокол исследований

Разработанный и созданный модуль КРМ позволяет характеризовать микрообъекты, отдельные частицы, включения в различные матрицы или исследовать образцы с высоким пространственным разрешением (до 1-3 мкм, при использовании различных методов восстановления изображений). Модуль КРМ ориентирован на решение задач, для которых необходимо, с одной стороны, получать информацию об элементном составе исследуемого образца, а, с другой стороны, выполнять одно-, двух- или трехмерное его сканирование пучком монохроматизированного СИ малого размера. При этом с использованием энергодисперсионного детектора можно также регистрировать XAFS-спектры по выходу флуоресценции, что позволяет получать информацию о локальной структуре образцов и валентном состоянии исследуемых химических элементов. Вращая образец вокруг своей оси, можно осуществлять рентгенофлуоресцентную томографию, а при установке двухкоординатного детектора за модулем КРМ появляется возможность регистрации рассеянного излучения для восстановления структурной информации.

Разработанный протокол исследований позволяет получать наиболее полную информацию об образце с использованием одного прибора. Это имеет исключительную важность при исследовании частиц и включений в геологические матрицы, находящихся под поверхностью образца и, таким образом, недоступных для оптического анализа, поскольку позволяет осуществлять точное позиционирование при изменении размеров фокусного пятна. Следует отметить, что протокол модульный, то есть позволяет использовать или не использовать отдельные методики исследования в процессе эксперимента без ущерба для остальных методик. Полная блок-схема протокола

приведена на рисунке 3.1. При подготовке к экспериментальной работе для каждого образца подбирается свой наиболее оптимальный набор методик на основе готовых решений.

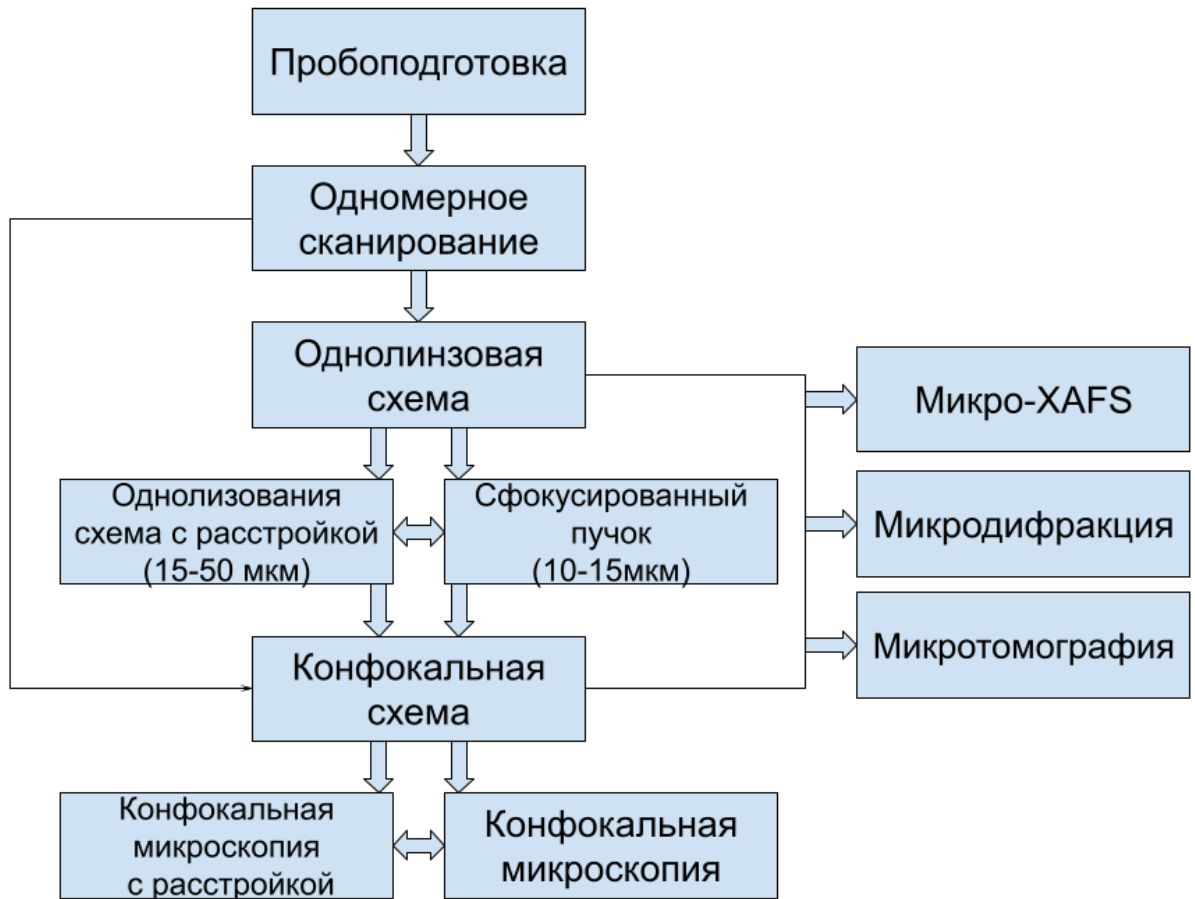


Рисунок 3.1 – Блок-схема модульного протокола исследования

### Пробоподготовка

Достоверность количественной информации, полученной методом сканирующего РФА при картировании поверхности и приповерхностных слоев исследуемого образца, зависит от качества подготовки поверхности. Наибольший вклад в ошибку вносит шероховатость, неровности которой могут затенять отдельные участки образца, подавлять сигнал флуоресценции, вызывать вторичную флуоресценцию и, таким образом, исказить результаты анализа [30].



Необходимое качество поверхности образца достигается путем механической обработки: нарезки, шлифовки, полировки. Основное требование к механической обработке – не внести загрязнений в образец. Такой способ пробоподготовки характерен для геологических кернов (донных осадков и рудных месторождений).

Если образец по сути своей не является ровным (например, отдельные микрочастицы, пылинки и проч.), то единственным требованием на этапе пробоподготовки также является не внесение загрязнений, то есть должно использоваться чистое покровное стекло, кремниевая пластинка, токопроводящий скотч или пленка. Желательно, чтобы в них при этом не присутствовали примеси исследуемых химических элементов. Если исследуется какой-либо уникальный образец, то требования по пробоподготовке отсутствуют.

### **Одномерное сканирование**

Этот этап необходим для получения общей информации об объекте исследования с применением несфокусированного (широкого) пучка синхротронного излучения. Исследования широким пучком могут дополнять и другие методы, такие, как оптическая и электронная микроскопия. Основная задача работ на этом этапе состоит в выделении области для более детального исследования или выбора объекта с наибольшим валовым количеством искомого элемента.

В ЦКП «СЦСТИ» предварительное исследование проводится на станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» с использованием одномерного сканера. Минимальный размер падающего пучка СИ 100 мкм по высоте и по ширине ограничивается прецизионными выходными щелями монохроматора в соответствии с шириной образца (до 11 мм). Минимальный шаг сканирования – 50 мкм, ход сканера – 250 мм.

При работе КРМ на других источниках СИ, предварительное исследование можно проводить с использованием самого КРМ. В этом случае используется КРМ без линз, размер пятна на образце зависит от щелей перед КРМ. В таком случае область сканирования по высоте ограничивается размером 25 мм.

### **Однолинзовая схема**

Однолинзовая схема в настоящее время является наиболее востребованной для задач геологии. Применяется как самодостаточный финальный этап эксперимента по исследованию микрочастиц и частиц в матрицах, так и промежуточным этапом перед применением конфокальной схемы исследования.

Параметры КРМ в однолинзовой схеме подробно описаны в главе 2. Доступные размеры фокусного пятна составляют от 15 до 50 мкм при расстояниях от края линзы от 5 до 4 мм соответственно. Шаг сканирования определяется возможностями подвижек держателя образца и составляет 0,1 мкм, ход по трем координатам 25 мм. Есть возможность вращения образца вокруг своей оси в плоскости, перпендикулярной пучку СИ и угловой подстройки образца по двум другим осям.

Здесь необходимо отметить, что реализованная схема позволяет адаптивно выбрать размер освещаемой области образца, т.е. осуществлять исследования, подобные микроскопическим, с сохранением исследуемой точки. Этот метод был назван конфокальной рентгеновской микроскопией с расстройкой. Основным его преимуществом является возможность ускоренного 2D сканирования с целью локализации более мелких частиц, а также быстрого составления 2D карт распределения элементов в случаях, когда не требуется предельное пространственное разрешение. При этом, зная аппаратную функцию КРМ, можно выбрать любой удобный размер фокусного пятна.

### **Конфокальная схема**

В конфокальной схеме собирающая поликапиллярная линза устанавливается на детектор, ее фокус совмещается с фокусом первой поликапиллярной линзы, подробнее об этом описано в параграфе 2.4. В конфокальной схеме эксперимента регистрация флуоресцентного сигнала происходит с объема, образованного пересечением фокусов двух линз, так называемого конфокального объема.

При исследованиях в конфокальной схеме снижается общая нагрузка детектора за счет отфильтровывания рассеянного излучения и вследствие

уменьшения телесного угла, при этом значительно увеличивается отношение сигнал/шум. Характерные размеры конфокального объема при идеальной фокусировке составляют 15 мкм. Применяя такую схему эксперимента, можно получать 3D информацию об элементном составе в толще образца, максимальная глубина зависит от множества факторов (энергии возбуждения, типа матрицы образца, энергии линии флуоресценции исследуемого элемента и т.д.) и достигает нескольких сотен микрон. Шаг сканирования определяется параметрами держателя образца.

В конфокальной схеме по аналогии с однолинзовой при необходимости применяется расстройка. Характерные размеры конфокального объема составляют 15-50 мкм, при этом можно формировать объем практически произвольной формы, являющимся по сути пересечением двух цилиндров разного диаметра. Такое представление вполне справедливо, поскольку глубина фокуса составляет около 200 мкм. В данном случае увеличение конфокального объема осуществляется путем смещения положения второй линзы как вдоль, так и поперек линии излучения первой линзы. Подстройка образца под конфокальный объем осуществляется при помощи микроподвижек держателя.

КРМ с расстройкой в конфокальной схеме позволяет выполнять ускоренное 3D сканирование с целью локализации более мелких частиц, а также быстрого составления 3D карт распределения элементов в случаях, когда не требуется предельное пространственное разрешение. Зная аппаратную функцию КРМ, можно выбрать любой удобный размер конфокального объема.

### **Дополняющие методы исследования с использованием КРМ**

Современное материаловедение ориентировано на комплексное исследование веществ с применением различных методик. При этом к локальным методикам (т.е. при использовании микронных и нанометровых пучков) выдвигается требование сохранения точки фокуса в одном и том же месте образца в процессе эксперимента. Это исключительно важное требование реализовано в схеме КРМ. Не представляет значительного труда адаптировать разработанную установку для проведения исследований такими методами, как XAFS-

спектроскопия, рентгенофлуоресцентная томография и рентгеновская дифракция, что и было сделано в некоторых работах, представленных в диссертации.

*μ-XAFS-спектроскопия* по флуоресценции хорошо сочетается с использованием КРМ, поскольку при изменении энергии падающего излучения (при регистрации EXAFS-спектров) положение и размер фокуса поликапиллярной линзы практически не меняются. Для регистрации *μ-XAFS*-спектра приемлемого качества дополнительные требования предъявляются к монохроматору станции. Следует отметить, что к настоящему времени *μ-XAFS*-исследования уже проводятся, примеры приведены в главах 2 и 4.

*Рентгенофлуоресцентная томография* – 3D реконструкция распределения химических элементов в образце. Для реализации метода образец устанавливается на ось вращения гониометра, снимается сечение и образец поворачивается. Полный угол и шаг вращения зависит от необходимой детальности томографии. Из полученных круговых сечений восстанавливается 3D-карта распределения химических элементов. К настоящему моменту проведены первые эксперименты, которые показали принципиальную возможность реализации рентгенофлуоресцентной томографии на модуле КРМ.

*Дифракция с использованием КРМ* – для реализации дифракции с использованием КРМ необходимо вращение образца и дополнительный двухкоординатный детектор позади образца. Применение метода микродифракции в конфокальном или однолинзовом исполнении позволяет, в принципе, получить данные о структуре вещества, включая пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла.

### 3.2 Основные результаты главы 3

В этой главе представлена полная блок-схема протокола исследований с помощью модуля КРМ, который в себя включает различную комбинацию линз (одно- и двухлинзовую схему), а также применение дополнительных методов.

Существенным является предложение и реализация экспериментальных схем с расстройкой, т.е. размещением образца вне фокуса линз. Это позволяет значительно ускорить проведение экспериментов, направленных на поиск частиц и локализацию областей, представляющих интерес для исследований. Следует отметить, что в экспериментах с расстройкой критически важным моментом является юстировка и определение аппаратной функции линзы.

Кроме того, обозначены возможности КРМ по проведению дополнительных исследований методами  $\mu$ -XAFS-спектроскопии, рентгенофлуоресцентной томографии и дифракции.

Подготовлен протокол поиска и исследования микрочастиц в геологические матрицы, включающий в себя несколько самостоятельных методик исследования. Применение разработанных протоколов позволяет обнаружить микрочастицу в керне и полностью охарактеризовать ее.

## ГЛАВА 4 АПРОБАЦИЯ МЕТОДИКИ

Созданный модуль КРМ был установлен на станциях «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» (ИЯФ СО РАН), «РТ-МТ» и «РКФМ» (НИЦ «Курчатовский институт») и апробирован в серии исследований геологических образцов в соответствии с разработанными методиками.

### 4.1 Исследования современных донных отложений

Заметная доля экспериментальных работ, проводимых на станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» накопителя ВЭПП-3 и с использованием модуля КРМ заключается в исследовании ежегодно ламинированных слоев донных отложений для задач палеоклиматологии и экологии. Озерные осадочные последовательности слоев несут информацию об изменениях окружающей природной среды и климата прошлого, сохраняя ее в виде изменяющегося состава и структуры донных осадков. Детальные исследования внутреннего строения годовых слоев дают информацию о влиянии сезонных погодно-климатических факторов на состав осадка, что позволяет создавать литолого-геохимическую модель годового цикла осадкообразования в регионе объекта исследования.

Характерные ежегодные изменения состава и структуры донных осадков составляют от 0,1 до 10 мм, а для пресноводных горных озер характерные размеры годовых слоев составляет величину 0,1-0,5 мм. Для наблюдения внутрисезонных изменений элементного состава необходимо зарегистрировать сигнал флуоресценции от 8-10 точек на слой при сканировании поперек слоистой структуры. При этом минимальный требуемый размер сканирующего пятна излучения должен составлять около 10 мкм.

С использованием модуля КРМ были проведены работы по изучению тонкослоистых осадков двух соленых озер юга Западной Сибири – Ширы и Беле (Хакасия) и двух ледниковых озер – Кучерлинское (Алтай) и Донгуз-Орун (Северный Кавказ). В работах использовались сценарии экспериментов, приведенные на схеме (рисунок 4.1).

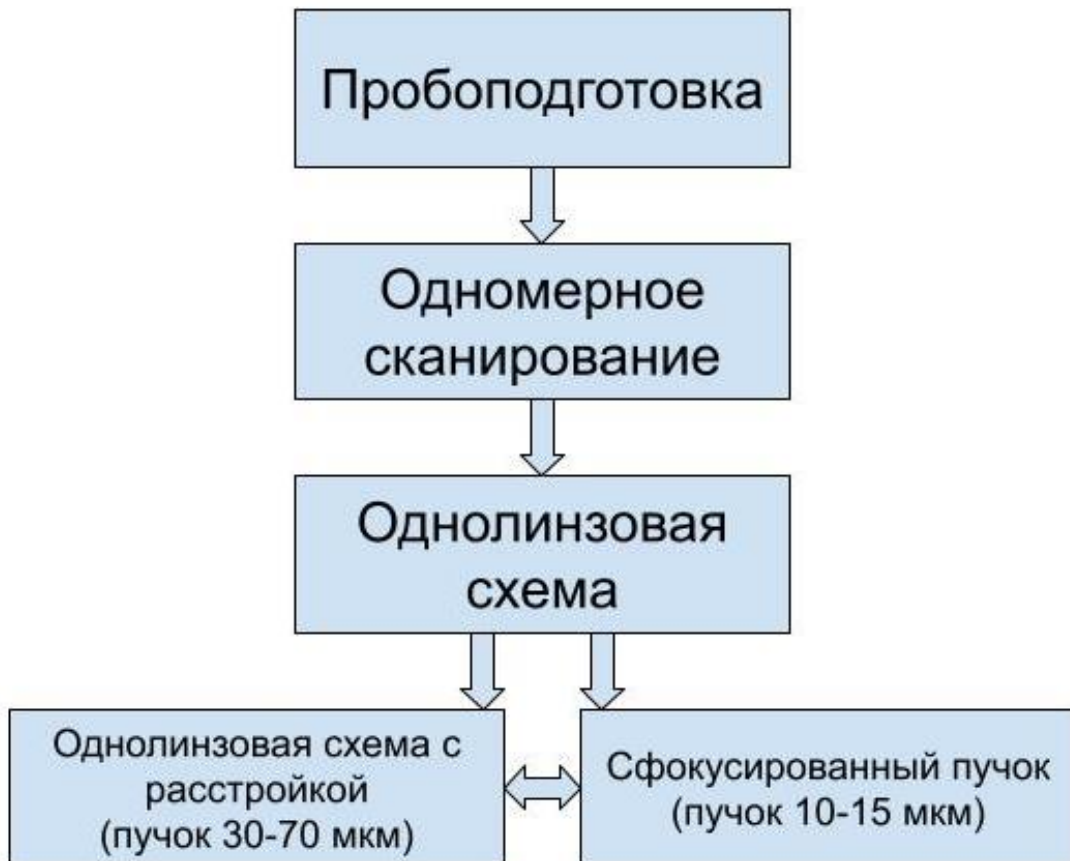


Рисунок 4.1 – Блок-схема проведения исследований по излучению донных осадков

Первым этапом исследований является пробоподготовка образцов. Керна донных осадков, полученный с использованием специального пробоотборного оборудования, разделяется на слэбы размерами 170x50x50 мм и после шоковой заморозки жидким азотом и вакуумной сушки пропитывался эпоксидной смолой. Из полученного твердого препарата вырезаются плоскопараллельные пластины

толщиной 2 мм. Пример образца (шлиф и оптический шлиф), приведен на рисунке 4.2.



Рисунок 4.2 – Плоскопараллельная пластинка толщиной 2 мм (вверху), используемая для проведения микро-РФА-СИ и оптический шлиф (внизу), соответствующий анализируемой поверхности, изготовленные из твердого препарата донного осадка [75]

Подготовленные плашки вначале исследуются путем одномерного сканирования широким пучком СИ, согласно методике, описанной в работе [76]. Ширина пучка соответствует ширине образца (до 15 мм), коллимирование пучка по высоте составляет от 100 мкм до 2 мм и обычно соответствует одному или двум шагам сканирования. Сканирование осуществляется вдоль керны посредством перемещения образца. В таком режиме сканирования обеспечивается достаточно быстрая (панорамная) регистрация сигнала флуоресценции от 1-2 точек на 1 год осадка.

Для изучения элементного состава внутри годовых слоев образец устанавливается в модуль КРМ, который работает в однолинзовой схеме и/или в однолинзовой схеме с расстройкой. Образец закрепляется на держатель при помощи двустороннего скотча и с использованием микровинтов



устанавливается в вертикальной плоскости так, чтобы ось поворота гониометра держателя совпадала с поверхностью образца. Вертикальность размещения образца контролируется при помощи оптического микроскопа. Сканирование производится путем перемещения образца по высоте и смещения по горизонтали, таким образом возможны варианты как одномерного сканирования вдоль поверхности образца, так и двумерного сканирования. Для верификации данных осуществляется сканирование вдоль нескольких параллельных линий, что позволяет обнаружить и учесть при последующем анализе локальные артефакты (механические дефекты поверхности или структуры, уплотнения и проч.).

Энергия возбуждающего излучения выбирается с учетом валового состава образца, предварительно исследованного широким пучком без применения рентгеновской оптики. Обычно диапазон энергии составляет от 17 до 23 кэВ.

Аналитические сигналы, полученные в результате измерений, представляют собой площади пиков аналитов, выделенные из спектрограммы при помощи программы обработки сложных РФА спектров (например, AXIL или RuMCA). Пример спектров РФА, полученных при исследовании озера Заповедное (Эвенкия), приведен на рисунке 4.3.

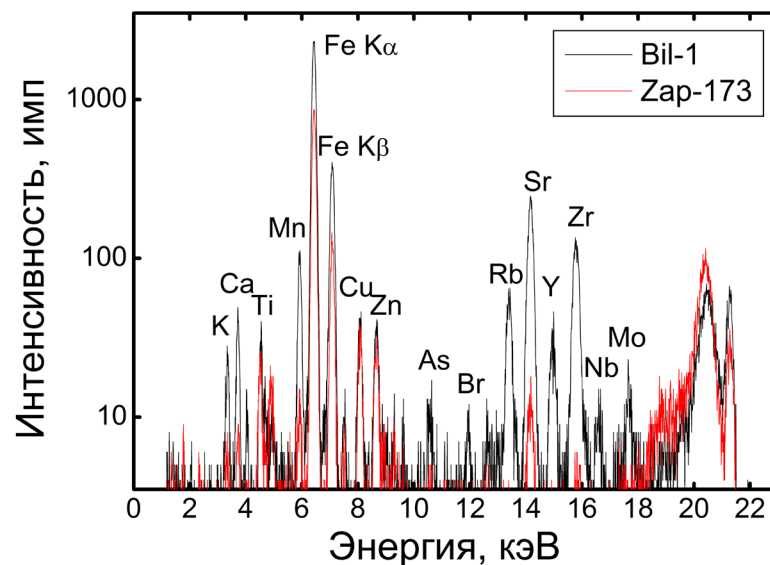


Рисунок 4.3 – Спектры образца донного осадка озера Заповедное в двух точках.

На рисунке отмечены пики, соответствующие химическим элементам

В результате для каждого образца в каждой серии измерений регистрировались и составлялись наборы профилограмм, отражающих изменения содержания всех определяемых элементов вдоль профиля сканирования с заданным шагом сканирования. На рисунке 4.4 показан профиль вариации отношения концентраций химических элементов Rb/Sr донного осадке озера Донгуз-Орун на интервале керна 0-20 мм, полученный с помощью КРМ [77].

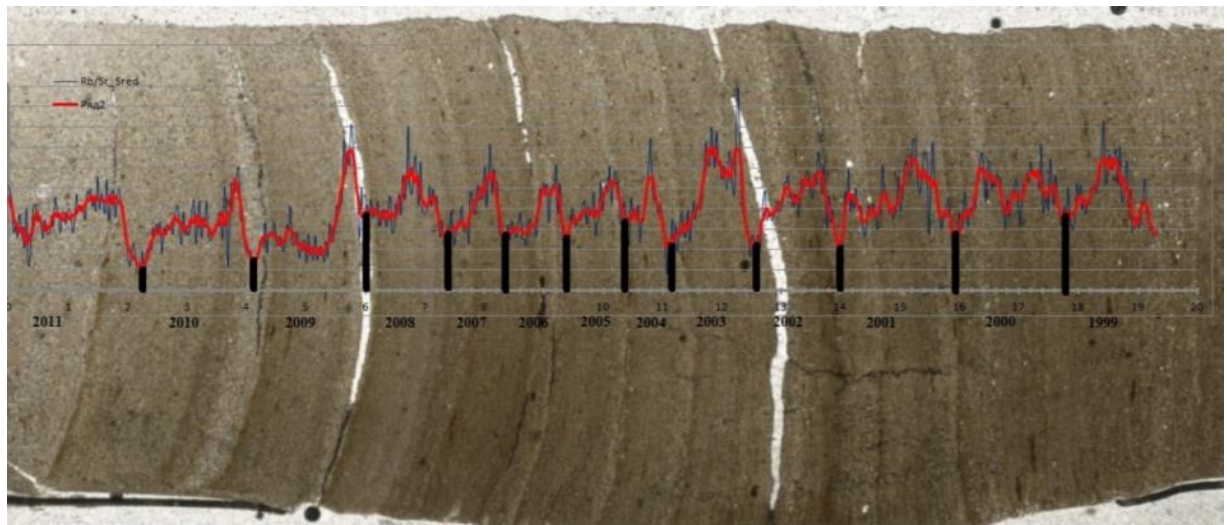


Рисунок 4.4 – Профиль вариации Rb/Sr в обр. Д\_О\_1, соответствующий интервалу керна 0-20 мм (совмещен с фотографией шлифа)

Эксперименты, проведенные с использованием созданного нами модуля КРМ и соответствующих разработанных сценариев, позволили получить следующие результаты:

- палеоклиматическую реконструкцию изменения внешней среды Центрально-Азиатского региона в последние тысячелетия с недостижимым ранее временным разрешением в 1 год при исследовании кернов озера Шира [78,79];

- точную возрастную модель осадконакопления в озере Кучерлинском с 600 годов н.э. Показано, что изменения элементного состава донных отложений контролируются погодно-климатическими условиями и сейсмическими событиями. В разрезе донных осадков найден геохимический след

катастрофического сейсмического события – Монгольского землетрясения 1761 году.

Детали работ и полученные результаты описаны в [75, 77-85].

## **4.2 Исследования образцов рудных пород**

Исследования образцов рудных пород является важным этапом разработки новых месторождений, а также ключевой геологической задачей при изучении генезиса месторождений. Для оценки целесообразности разработки нового месторождения используют валовые значения количества руды на тонну породы. Однако в настоящее время все больше развиваются способы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов микро- и нано- размерных фракций металлов. Например, по оценкам около 30 % золота находится в микро размерной фазе во многих месторождениях (Олимпиадинское, Надеждинское, Майское, Ключюское, Албазинское, Ведугинское, Итокинское) [86]. Информация о размерах фракций частиц и валентном состоянии металлов, фазовом составе минералов и структуре их соединений необходима для оценки перспектив и способов добычи. Исследования элементного состава рудных пород с высоким пространственным разрешением позволяют лучше изучить геофизические процессы их формирования, морфологию. Становится возможным детально реконструировать процессы, которые приводят к появлению зональности в рудах и понять, как вели себя различные химические элементы при кристаллизации из расплава и последующих субсолидусных превращениях.

Объектами настоящего исследования были образцы из платино-медно-никелевого месторождения в Норильском регионе (Россия) и платиноносный хромитовый слой UG2 комплекса Бушвельд (ЮАР), детальное описание исследуемых образцов представлено в работах [87-89].

### 4.2.1 Образец из месторождения Бушвельд

Комплекс Бушвельд содержит крупнейшие в мире запасы металлов платиновой группы (МПГ), хрома, ванадия. Исследованный керн длиной около 140 см из скважины BD14-28 рудника Куселека содержит два хромититовых слоя. Главный хромититовый слой, мощностью 80 см, подстилается пегматоидным плагиоклазсодержащим гарцбургитом. Кровлю слагает среднезернистый пироксенит. Выше главного хромититового слоя, в толще среднезернистого пироксенита, залегает тонкий (9 см) хромититовый прослой.

В работе по изучению микровключений МПГ в образцах комплекса Бушвельд была применена методика поиска и изучения микровключений, блок-схема которой показана на рисунке 4.5.

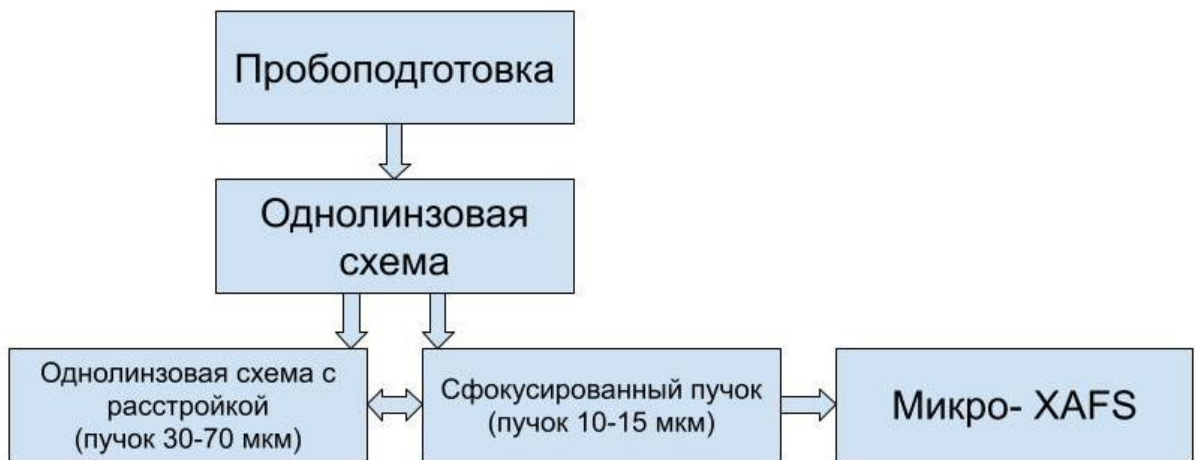


Рисунок 4.5 – Блок-схема экспериментов по исследованию образцов из скважины BD14-28 рудника Куселека комплекса Бушвельд

Образцы для исследования были приготовлены в виде плоскопараллельных шлифованных пластинок толщиной 2 мм, длиной 40-50 мм и шириной 25 мм и приклеены на покрывное стекло.

Серия образцов месторождения Бушвельд сначала была исследована на станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный

анализ» широким пучком с использованием одномерного сканера. Размер пятна излучения на образце составлял 1 мм по высоте и 15 мм по ширине. Шаг сканирования по вертикали составлял 1 мм. Энергия возбуждающего излучения 30 кэВ.

Для построения профиля общей длиной около 140 см было проанализировано более 30 образцов, в совокупности составляющих непрерывный разрез слоя с выходом в подстилающие и перекрывающие пироксениты. Построены профили распределения элементов, в том числе МПГ. Для решения задачи поиска и определения форм содержания Pd методом сканирующего РФА в образце № 7(2) выделен интервал (участок размерами 0,6×1,5 мм) с наибольшим содержанием палладия (рисунок 4.6).

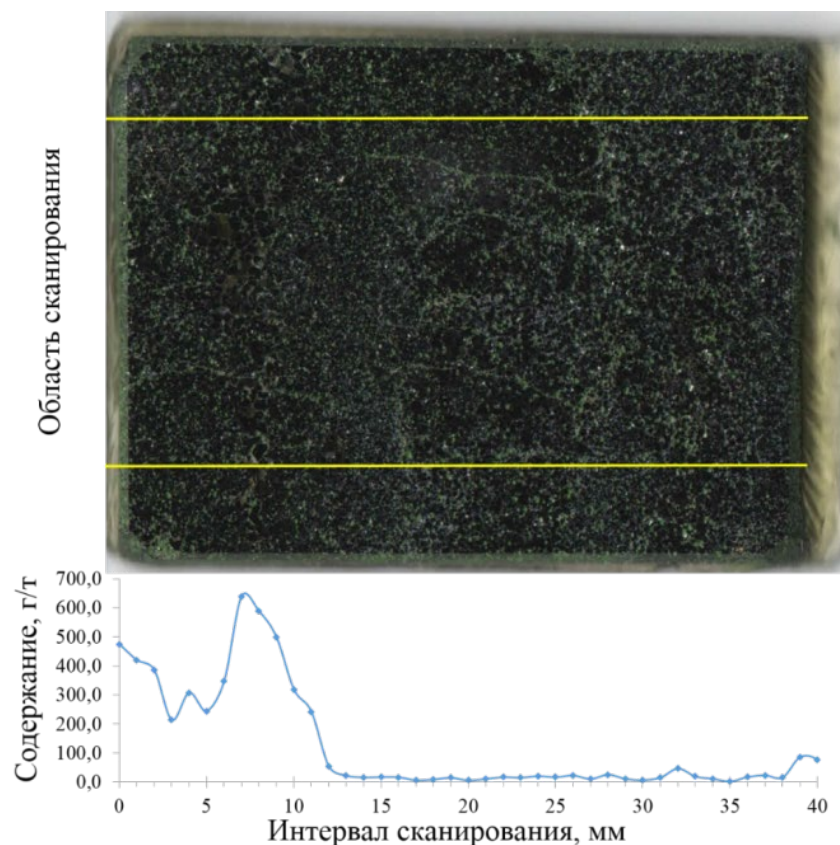


Рисунок 4.6 – Профиль распределения Pd в образце из месторождения Бушвелльд

С использованием модуля КРМ в однолинзовой схеме с расстройкой, было проведено картирование выделенного участка пучком возбуждающего

излучения с энергией 25 кэВ и размером пятна 40 мкм. На рисунке 4.7 представлено двумерное распределение интенсивности аналитического пика  $K_{\alpha}$ -линии флуоресценции Pd в исследованном образце, исследованная площадь составила  $0,9 \text{ мм}^2$ . Выделено несколько отдельных частиц с размерами порядка 50-100 мкм.

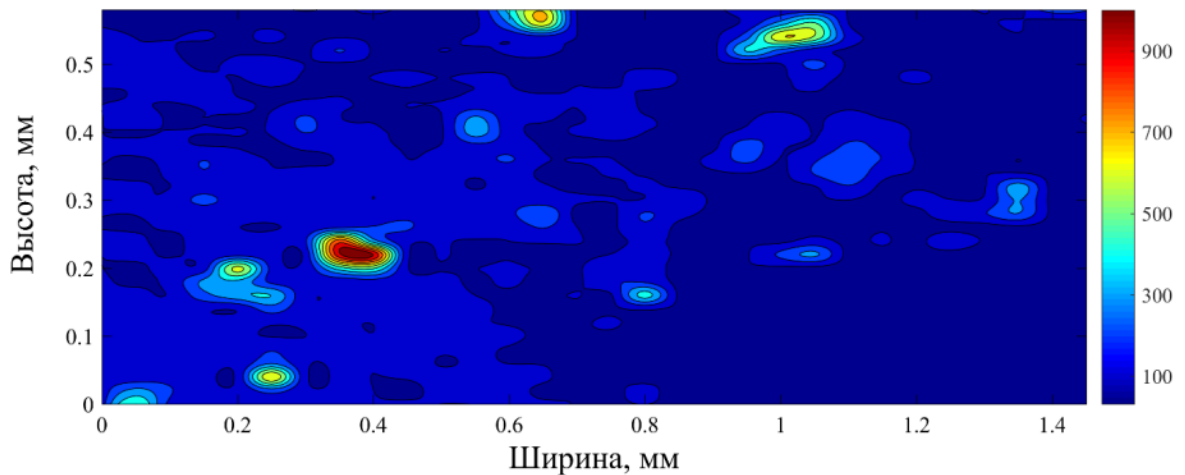


Рисунок 4.7 – Карта распределения Pd в образце из месторождения Бушвельд

В точке максимального сигнала флуоресценции Pd образец был установлен в фокус первой поликапиллярной линзы КРМ, размер пятна возбуждающего излучения составил 15 мкм. В этой точке было проведено исследование локального окружения Pd методом XAFS-спектроскопии по флуоресценции. Шаг по энергии при измерении XAFS-спектров составлял около 4,0 эВ (в режиме сканирования с постоянным шагом по углу). XAFS-спектр К-края поглощения Pd, суммированный по пяти измерениям представлен на рисунке 4.8. Для регистрации рентгеновского излучения использовался флуоресцентный детектор Amptek XR-100SDD.

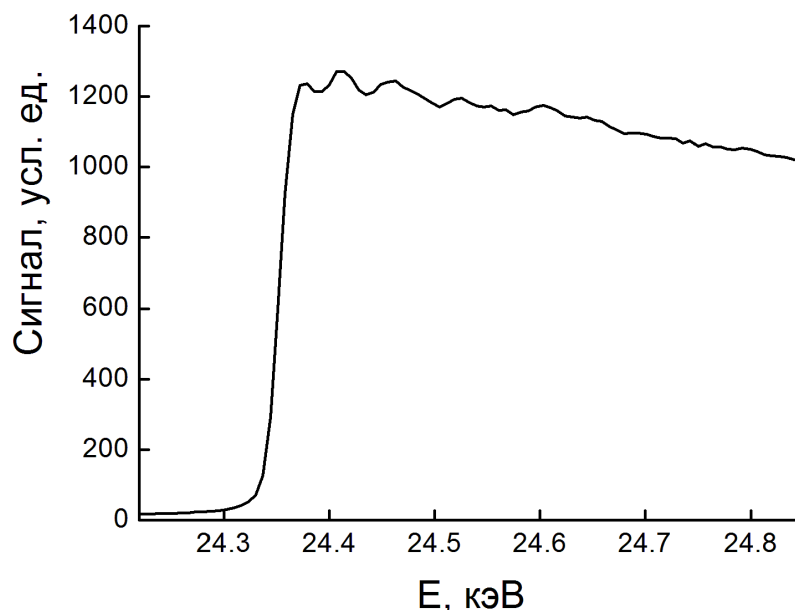


Рисунок 4.8 – XAFS-спектр К-края Pd в точке максимального сигнала флуоресценции Pd

Спектры EXAFS и XANES (Pd-K край поглощения) реперных образцов были измерены на УНУ «Станция EXAFS спектроскопии «Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения»» (станция на канале 8 накопителя ВЭПП-3) по методике на пропускание при энергии электронов 2 ГэВ и среднем токе в накопителе во время измерения 80 мА. В измерениях использовался разрезной монокристалл-монохроматор Si (111). Шаг при измерении EXAFS и XANES спектров составлял соответственно  $\sim 2,0$  и  $\sim 0,5$  эВ. Для регистрации рентгеновского излучения использовались ионизационные камеры.

Выделение осциллирующей части  $\chi(k)$  производилось по стандартной методике [90, 91]. Предкраевая часть экстраполировалась на область EXAFS-осцилляций полиномами Викторина. Плавная часть спектра поглощения проводилась при помощи кубических сплайнов. В качестве начальной точки EXAFS-спектра по энергии бралась точка перегиба на краю поглощения. Для получения функции радиального распределения атомов (РРА) использовался модуль Фурье-преобразования  $k^3\chi(k)$  в интервале волновых чисел 3,0-13,0  $\text{Å}^{-1}$ .



Извлечение структурной информации, т.е. определение расстояний, координационных чисел и факторов Дебая проводилось путем моделирования спектров с помощью программ VIPER и EXCURV92 после предварительной фурье-фильтрации с привлечением литературных рентгеноструктурных данных для реперных массивных соединений, при фиксированных значениях факторов Дебая ( $2\sigma^2 = 0,009-0,012 \text{ \AA}^2$ ).

Кривые РРА – функции радиального распределения атомов локального окружения палладия (полученные из спектров EXAFS) для исследованного геологического образца и реперных соединений представлены на рисунке 4.9.

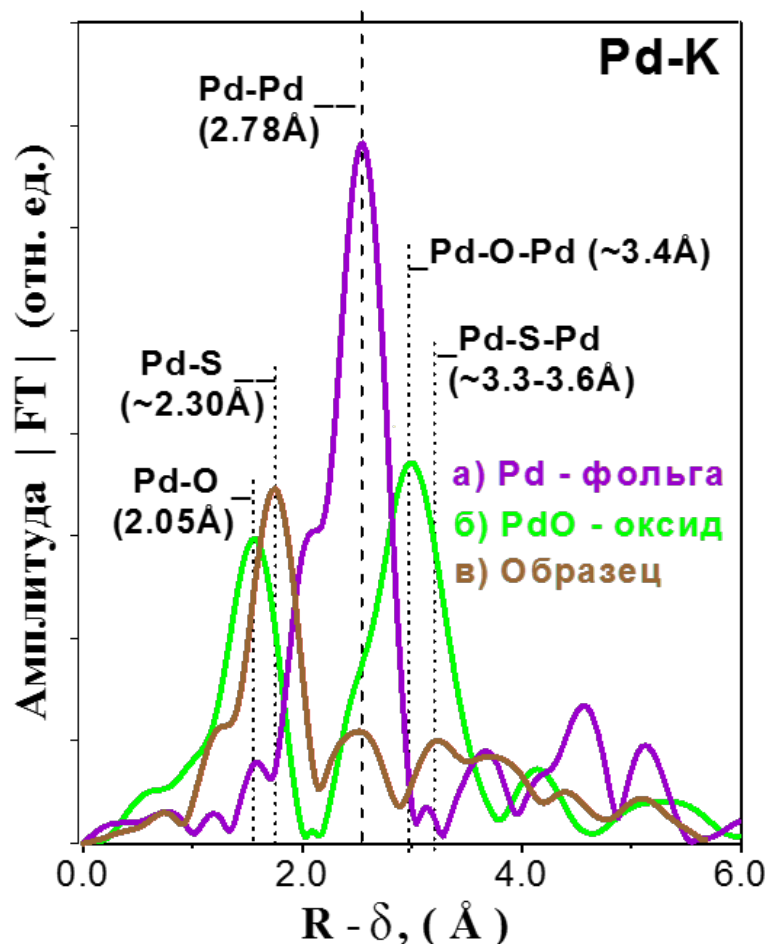


Рисунок 4.9 – РРА (RDFs) – функции радиального распределения атомов локального окружения палладия (полученные из спектров EXAFS) для реперных соединений и исследованного геологического образца: а) Pd фольга; б) PdO массивный оксид; в) исследованный геологический образец



Примененный в работе подход позволил найти в керне область с повышенным содержанием Pd, определить форму вхождения микроэлемента в минеральную породу, размеры включения. Анализ EXAFS данных в сравнении с реперными соединениями (массивным оксидом – PdO и фольгой – PdO) позволил сделать следующие выводы:

– на кривой РРА для исследованного геологического образца (рисунок 4.7 в) наблюдается набор значимых пиков, имеющих различные амплитуды. Следует отметить, что положение и амплитуда первого пика (лежащего в области  $\sim 1,1-2,1 \text{ \AA}$ ) отличаются от таковых для реперного оксида палладия, по-видимому, образованная связь Pd-лиганд не может быть определена преимущественным вкладом оксидных фаз;

–исходя из гипотезы образования сульфидных фаз (из данных анализа и предыстории образца) был проведен анализ литературных структурных данных соединений палладия сульфидного типа PdS и PdS<sub>2</sub>, что позволило отнести данный пик к расстояниям Pd-S, (RPd-S  $\approx 2,32-2,34 \text{ \AA}$ , N = 4,0).

#### 4.2.2 Образец из Норильского месторождения

Образец из Норильского региона представляет собой вкрапленную сульфидную руду с крупными зональными каплями закристаллизованной сульфидной жидкости до 3 см в диаметре, которые находятся в пикритовом габбро-долерите. Зональность сульфидных капель возникла в результате фракционной кристаллизации и последующих субсолидусных преобразований сульфидного расплава, который содержал порядка 31 г/т МПГ. Эти элементы наряду с никелем являются стратегически важным сырьем, которое добывается на месторождениях Норильского региона.

В работе по исследованию элементного состава главных минеральных зон в образце из Норильского месторождения применялась методика поиска и

исследования микровключений, блок-схема которой представлена на рисунке 4.10.



Рисунок 4.10 – Блок-схема проведения экспериментов по исследованию образцов Норильского региона

Образец из Норильского региона был помещен в эпоксидную смолу, и исследуемая площадь была отшлифована до «зеркального» состояния (искусственный аншлиф, «шашка»).

В образце закристаллизованной сульфидной капли из Норильского региона были выполнены сканирования вдоль всего образца с шагом 20 мкм, через три главные минеральные зоны на КРМ в схемах с одной фокусирующей и с двумя

линзами. Размер фокусного пятна составлял 15 мкм, энергия возбуждения составляла 25 кэВ. Методически показана возможность определения точных границ зон по элементному составу. Профиль сканирования и распределения элементов основных минеральных фаз (Cu, Ni, Fe) показаны на рисунке 4.11.

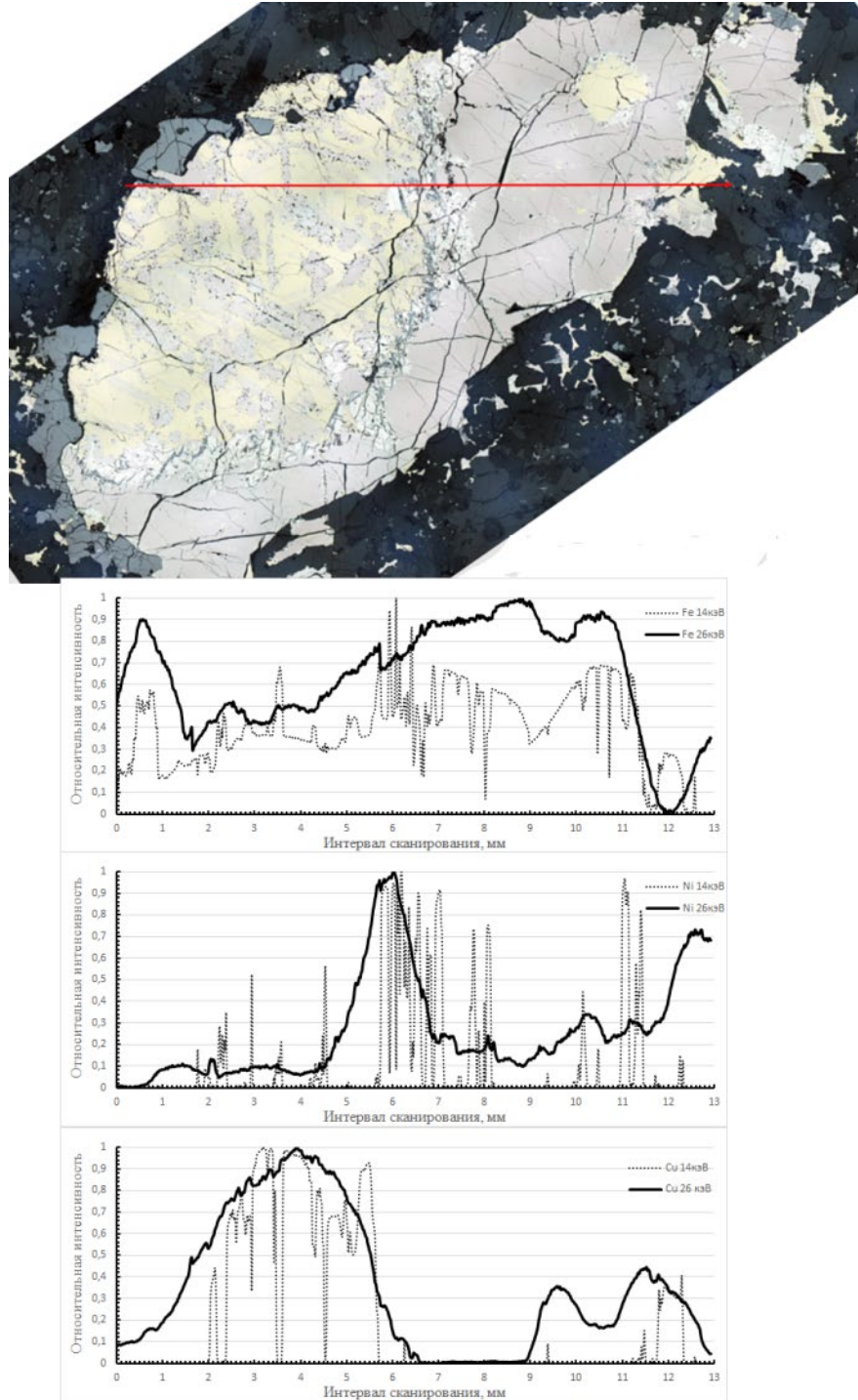


Рисунок 4.11 – Сравнение профилей распределения Fe, Ni, Cu, полученных в однолинзовой и конфокальной схемах эксперимента

Данный подход позволил выделить три основные зоны по главным элементам (Cu, Ni, Fe), а также продемонстрировать воспроизводимость результатов однолинзовой и конфокальных схем. В конфокальной схеме эксперимента за счет улучшения пространственного разрешения наблюдается четкое выделение границ зональности в профилях распределения элементов.

Подробно данные эксперименты описаны в статьях [92-94]. Работы являются методическими и показывают возможности методики по поиску и исследованию микровключений в рудных породах.

### **4.3 Исследования вещества внеземного происхождения**

Изучение состава вещества внеземного происхождения, с одной стороны, имеет важное значение для оценки космических событий в истории Земли, а с другой необходимо для понимания процессов, происходящих при формировании материи во вселенной. Наиболее удобным для исследований является вещество, выпавшее на поверхность Земли. Следует отметить, что ежегодно на поверхность Земли, по разным оценкам, выпадает от 4 до 10 тысяч тонн космического вещества, при этом 95 % которого приходится на частицы с размером 50-400 мкм [95, 96] поскольку большая часть болидов разрушается в атмосфере с образованием пылевой фракции. Именно поэтому развитие и использование методов конфокальной рентгеновской микроскопии, наиболее эффективных при исследовании микрочастиц, является ключевым фактором успеха таких исследований.

Продемонстрированы возможности метода КРМ при исследовании микрочастиц метеоритов, упавших на Землю в разные годы и разных местах (Сихотэ-Алиньский – 1947 год и Челябинский – 2013 год).

### 4.3.1 Исследование Сихотэ-Алиньского метеорита

Образцы частиц Сихотэ-Алиньского метеорита представляли собой мелкодисперсную фракцию, оставшуюся после механической обработки более крупной фракции метеорита для исследования другими методами.

Блок схема исследования микрочастиц Сихотэ-Алиньского метеорита показана на рисунке 4.12.

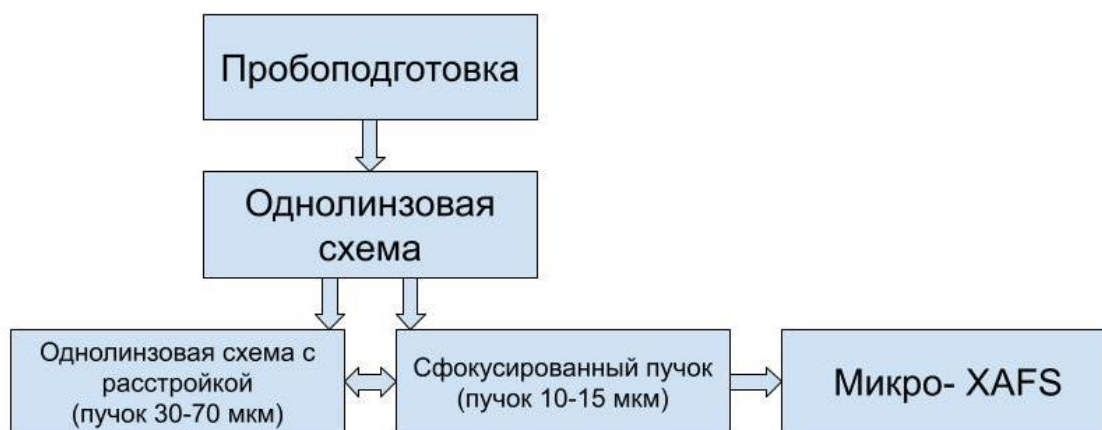


Рисунок 4.12 – Блок схема проведения экспериментов по исследованию образцов Сихотэ-Алиньского метеорита

Образцы частиц были размещены тонким слоем на токопроводящий скотч, для контроля методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 4.13 показаны фотографии подготовленного образца, полученные при помощи электронного (Hitachi S-3400N) и оптического (VHX-6000) микроскопов ЦКП «СЦСТИ».

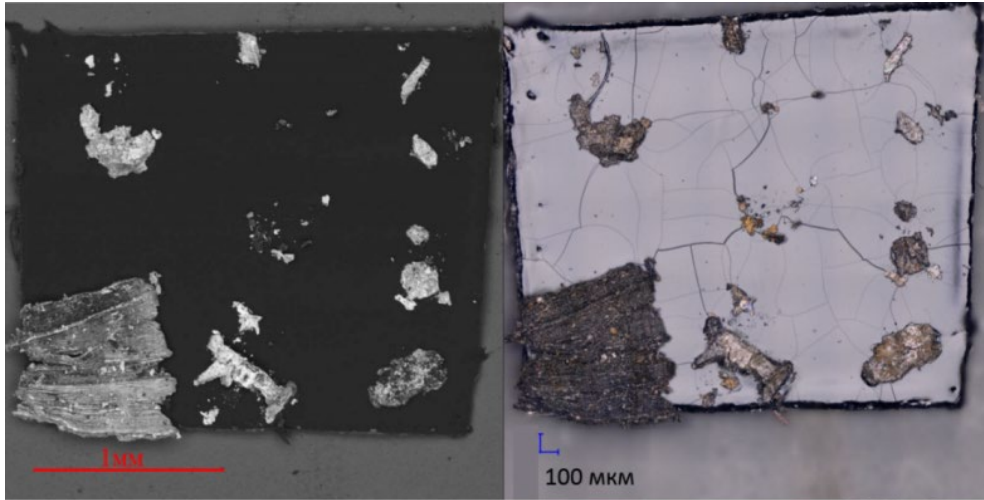


Рисунок 4.13 – Снимки образцов Сихотэ-Алинского метеорита, полученные при помощи электронного (слева) и оптического (справа) микроскопов

Исследования с использованием КРМ с фокусирующей линзой были проведены на станции «РКФМ» КИСИ-Курчатов в НИЦ «Курчатовский институт». Размер пятна излучения составлял 30 мкм (схема с расстройкой), шаг сканирования – 50 мкм, энергия возбуждения – 15 кэВ. Энергия выбрана исходя из литературных данных [97, 98]. Концентрации основных элементов железно-каменных метеоритов согласно работам D’Orazio [97] и Wasson [98] приведены в таблице 4.1. Следует отметить, что характерной особенностью элементного состава метеоритов является повышенное содержание никеля, меди и германия.

Таблица 4.1 – Элементный состав Сихотэ-Алинского метеорита по литературным данным

	D’Orazio [97]	Wasson [98]
Ni, мг/г	58,1	60,3
Cu, мкг/г	98	117
Ge, мкг/г	140	158
W, мкг/г	0,78	0,74

В области образца  $1,5 \times 2,5 \text{ мм}^2$  построены карты распределения ряда химических элементов (рисунок 4.14). В выделенной области выявлена частица с высоким содержанием вольфрама, который не характерен для данных метеоритов.

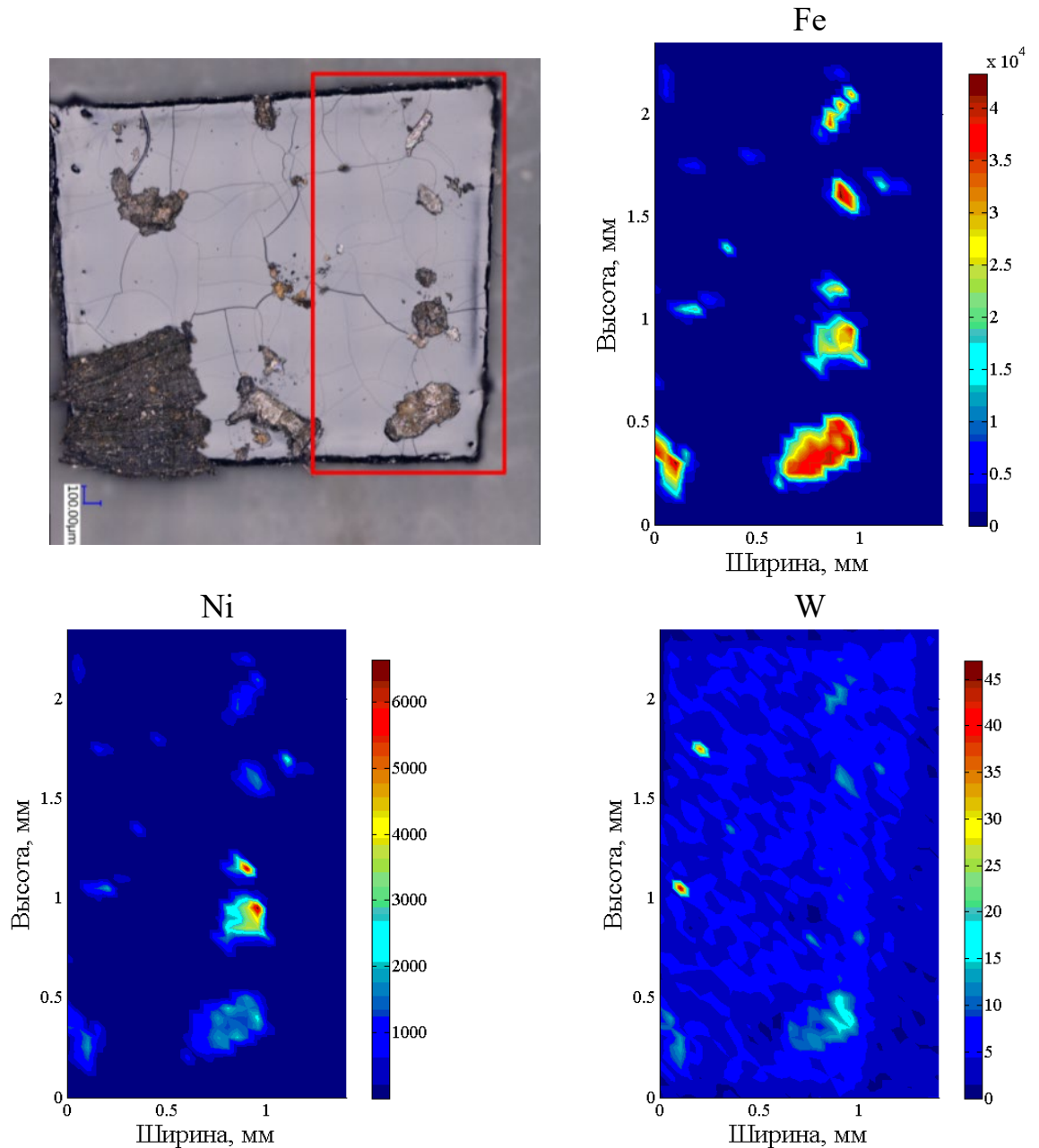


Рисунок 4.14 – Карты распределения элементов в образце Сихотэ-Алинского метеорита: а) область исследования; б) распределение Fe; в) распределение Ni; г) распределение W



Детально исследована область с высоким содержанием W, шаг сканирования составил 5 мкм, энергия 15 кэВ, размер пятна излучения на образце 15 мкм. Построенные карты распределения элементов Fe, Ni, W приведены на рисунке 4.15.

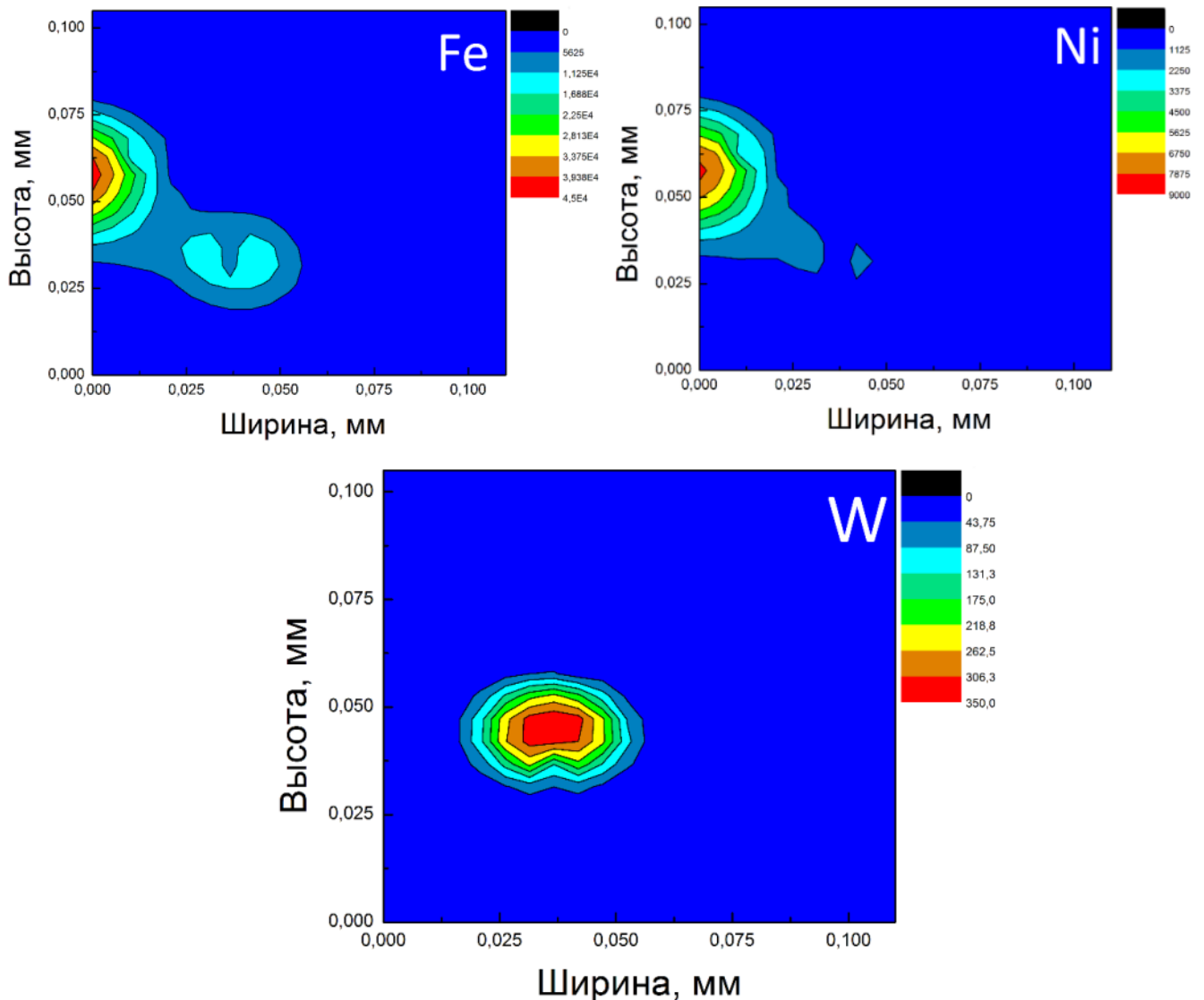


Рисунок 4.15 – Карты распределения Fe, Ni, W, полученные на КРМ с шагом сканирования 5 мкм

Выделены две близлежащие частички размерами 25 мкм, одна из которых по соотношению элементов Fe/Ni соответствует основе метеоритного вещества, а



ассоциированная частичка целиком состоит из W. В соответствии с литературными данными концентрации W в метеоритном веществе могут составлять около 0,7 мкг/г, а значит, такая частичка может иметь внеземное происхождение, но также может являться привнесенной на стадии пробоподготовки.

Для частицы с повышенным содержанием вольфрама проведены микро-XANES исследования (рисунок 4.16).

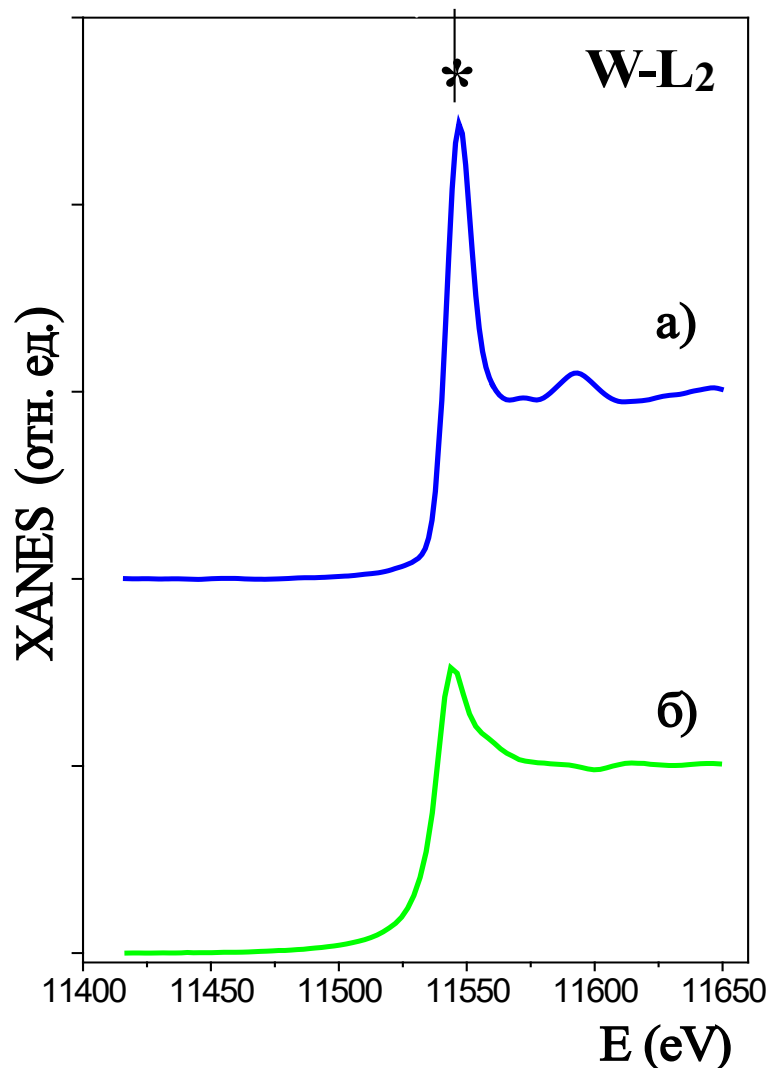


Рисунок 4.16 – Нормированные спектры XANES (W-L<sub>2</sub> край) для исследованных образцов: а) образец частицы метеорита; б) W – фольга, репер

Анализ данных XANES (положение края, форма спектра, амплитуда и положение белой линии, особенностей околораевой области) для исследованных

образцов, частичек метеорита и реперных образцов, в сравнении с литературными данными позволил сделать следующие выводы:

– доля металлического вольфрама в частице метеорита возможна в пределах не более 10-15 %;

– неметаллическая часть частицы метеорита, наиболее вероятно, состоит из смеси фаз, как разнообразных карбидных фаз соединений вольфрама (с большим вкладом), так и оксидных фаз (с меньшим вкладом) различной дисперсности.

Необходимо отметить, что даже на небольшой выборке использованных литературных данных был найден ряд противоречий, что существенно осложняет проведение достоверного анализа. В качестве возможного пути решения данной проблемы предполагается более широкое применение метода XAFS-спектроскопии в схеме КРМ.

Суммируя вышеизложенное, применение разработанного метода позволило сделать вывод о том, что вольфрам-содержащая частица с высокой вероятностью была внесена в образец в процессе пробоподготовки, а не имеет внеземное происхождение, поскольку материалы на основе карбидов вольфрама широко применяются для изготовления соответствующих инструментов.

Подробности исследования описаны в работе [99].

### **4.3.2 Исследование Челябинского метеорита**

Образцы Челябинского метеорита представляли собой крупнодисперсную фракцию размерами более 1 см.

Блок-схема применяемых методов исследования показана на рисунке 4.17.

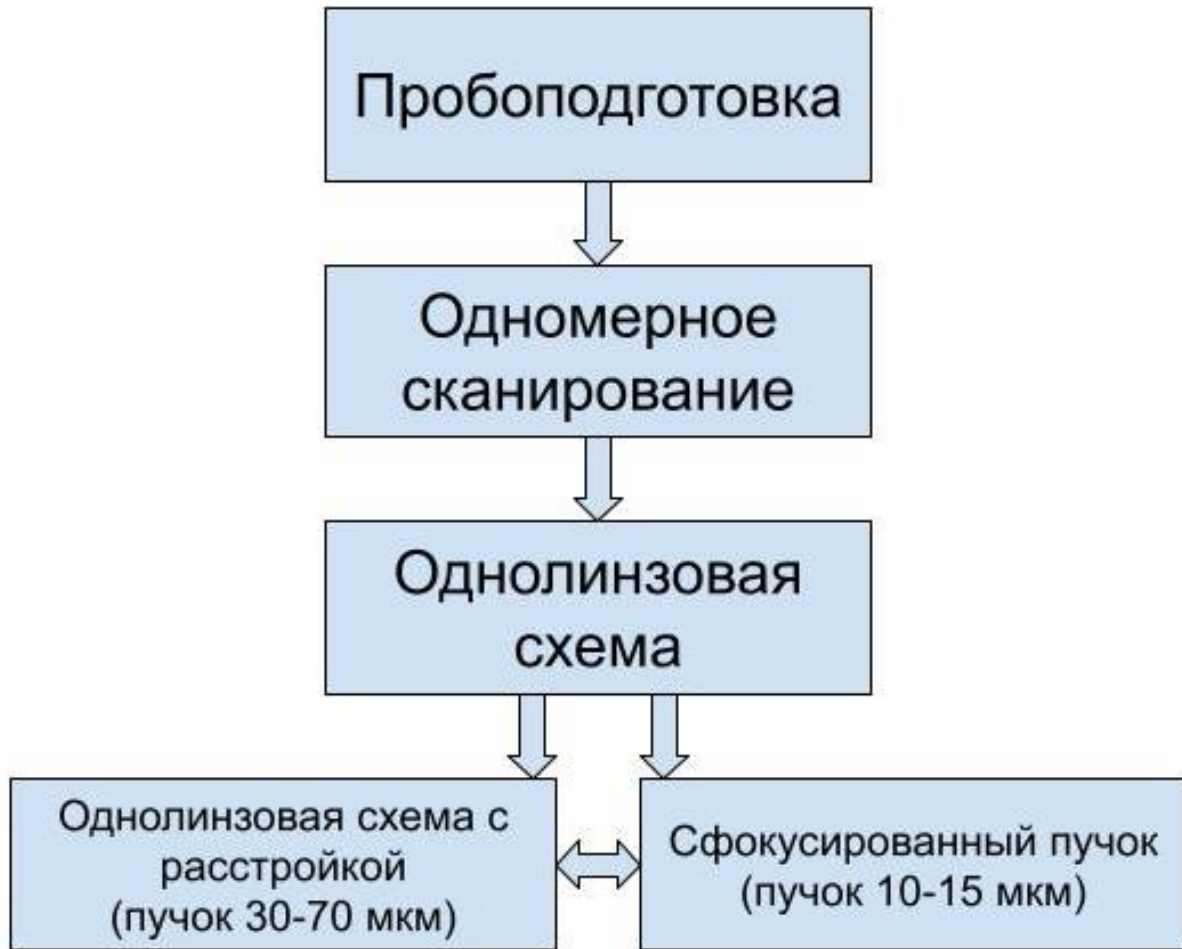


Рисунок 4.17 – Блок схема проведения экспериментов по исследованию образцов Челябинского метеорита

Для исследований были подготовлены две фракции Челябинского метеорита (рисунок 4.18 а-б). Образцы были помещены в эпоксидную смолу, а затем срезаны и отполированы.

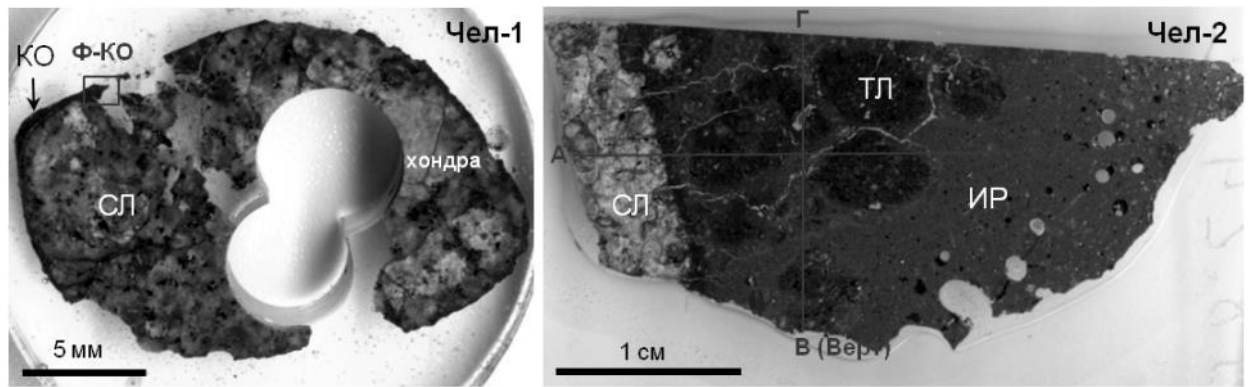


Рисунок 4.18 – Образцы Челябинского метеорита, использованные для исследований (Чел-1 слева и Чел-2 справа). Условные обозначения: СЛ – светлая литология; ТЛ – темная литология; ИР – импактный расплав; КО – кора оплавления. Квадрат («Ф\_КО») и линии («Гориз.» и «Верт.») указывают на участок двумерного элементного картирования и профиля одномерного элементного картирования

При исследовании отдельное внимание было уделено выявлению обогащенных германием фаз в обыкновенных хондритах, поскольку германий важен, как космохимический индикатор условий формирования метеоритного вещества.

Было проведено два одномерных элементных картирования образца Чел-2 с использованием КРМ на станции «РТ-МТ» «КИСИ-Курчатов» в НИЦ «Курчатовский институт». Размер фокуса составлял 15 мкм, шаг сканирования – 20 мкм, энергия возбуждения – 13,1 кэВ. Полученные сигналы флуоресценции были нормированы на пики комптоновского рассеяния. В результате было построено распределение химических элементов (рисунок 4.19) в областях, соответствующих профилям «Гориз.» и «Верт.».

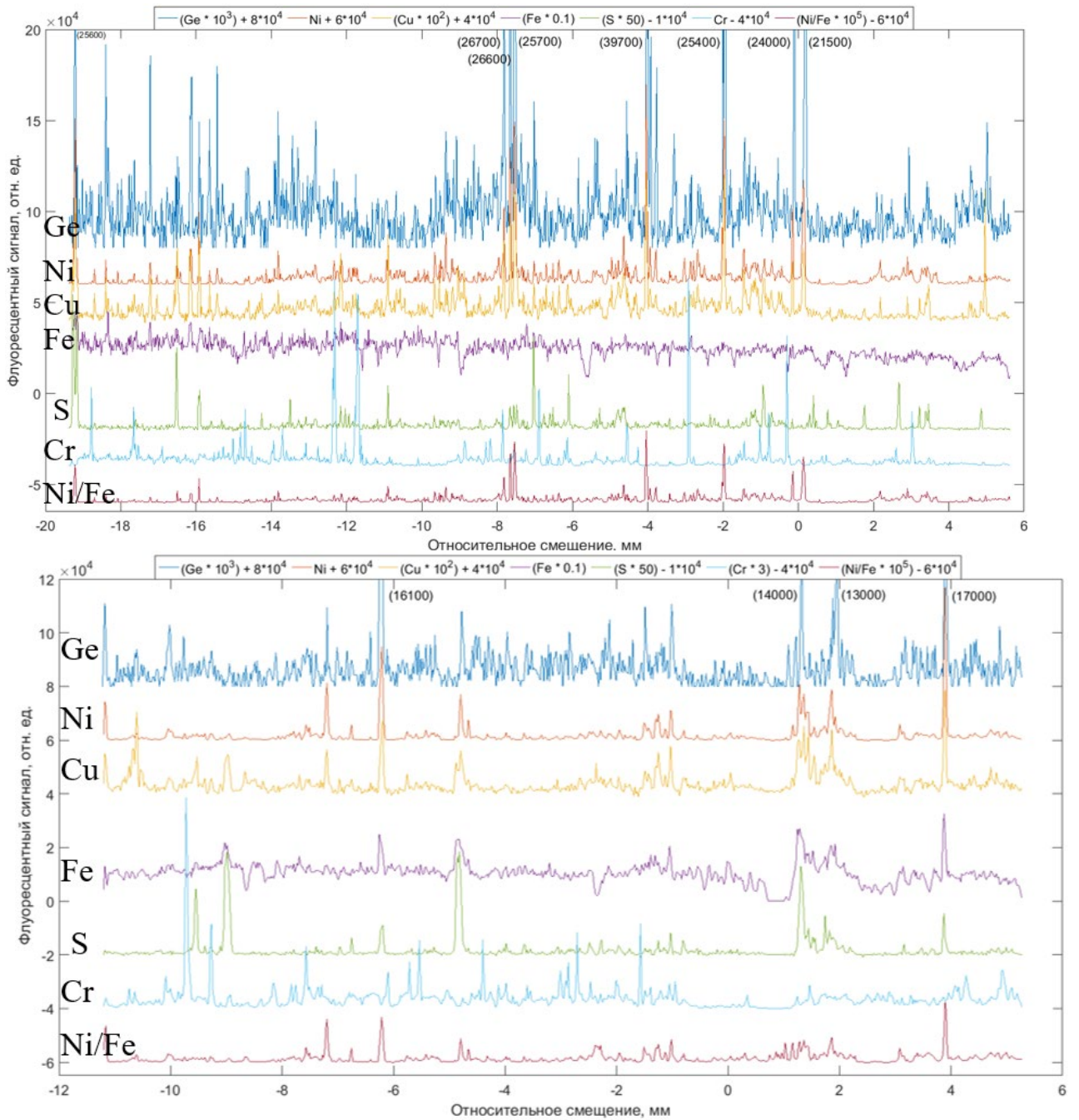


Рисунок 4.19 – Результаты одномерных элементных картировок для образца Чел-2 по профилю «Гориз.» длина 25 мм (вверху) и «Верт.» длина 16 мм (внизу). Распределения флуоресцентных сигналов приведены к виду, делающим возможным их визуальное сравнение, посредством умножения на различные нормирующие коэффициенты и добавления различных слагаемых (для смещения кривых относительно друг друга). В скобках указаны значения кривых вне поля видимости

Было проведено двумерное элементное картирование для образца Чел-1 использованием КРМ на станции «РТ-МТ» «КИСИ-Курчатов» в НИЦ «Курчатовский институт». Размер фокуса составлял 15 мкм, шаг сканирования по горизонтали – 20 мкм, по вертикали – 20 мкм, энергия возбуждения – 13,1 кэВ. Полученные сигналы флуоресценции были поточечно нормированы на пики комптоновского рассеяния. В результате была построена двумерная карта распределения химических элементов (рисунок 4.20) в выбранной области «Ф\_КО».

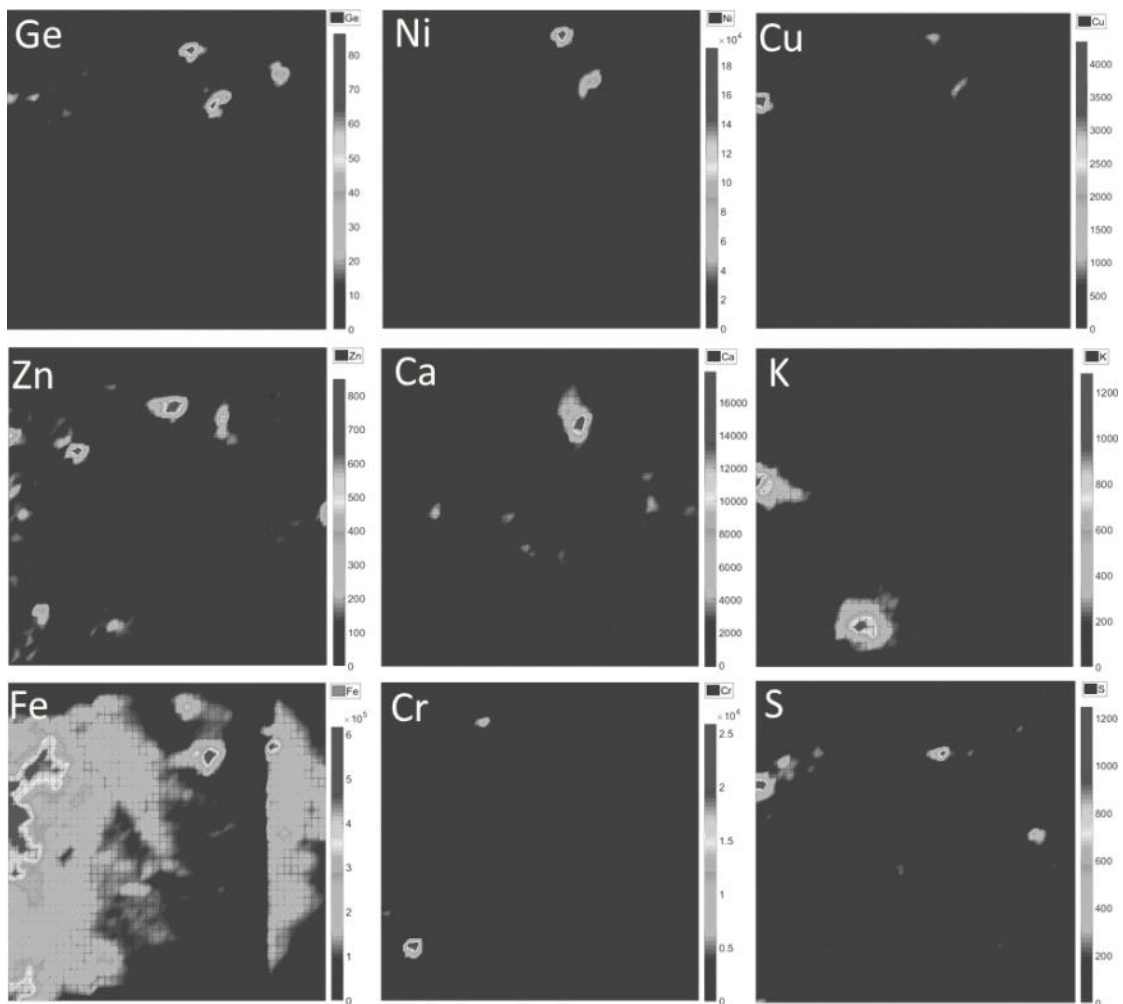


Рисунок 4.20 – Результаты двумерного элементного картирования области «Ф\_КО» образца Чел-1, проведенного на установке «КРМ». Поле картирования составляло 900x820 мкм, шаг – 20 мкм

Анализ результатов одно- и двумерного сканирования позволил сделать вывод о том, что концентрации таких элементов, как Ge, Ni и Cu, связаны функциональной зависимостью, которая в первом приближении близка к линейной. Для подобного анализа выбран набор данных о флуоресцентных сигналах, которые соответствуют различным позициям в профилях «Гориз.» и «Верт.» образца Чел-1, и отобраны из них значения, которые были бы заведомо больше уровня статистической погрешности.

Коэффициенты корреляции, рассчитанные для выбранных данных, составляют для профиля «Гориз.» для пары Ni-Ge 0,67, для пары Cu-Ge 0,47, для пары Ni-Cu 0,79, тогда как для профиля «Верт.» для пары Ni-Ge 0,65, для пары Cu-Ge 0,57, для пары Ni-Cu 0,85. Комбинация высокий Ni-высокий Ge скорее всего указывает на локальное распределение металл-сульфидных ассоциаций.

Проведенное картирование позволило также сделать вывод о возможном наличии в составе метеорита иного минерала – концентратора германия, не имеющего максимальное относительное содержание никеля (соответствующее максимуму значения Ni/Fe), и подобрать кандидатов, которыми являются троилит (Ni-пирротин) и самородная медь, однако последний минерал весьма редко встречается в металл-сульфидных ассоциациях метеорита Челябинск.

Подробности исследования описаны в работе [100].

#### **4.4 Основные результаты главы 4**

Созданный модуль КРМ апробирован в серии исследований различных геологических образцов в соответствии с разработанными методиками на станциях «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» (ИЯФ СО РАН), «РТМТ» и «РКФМ» (НИЦ «Курчатовский институт»).

Получено, что при исследовании образцов донных осадков возможно определять химический состав образцов внутри годового слоя, обнаруживать

следы крупных землетрясений и извержений вулканов. При исследовании образцов рудных месторождений и частиц внеземного вещества возможно обнаруживать и характеризовать крупинки размерами от несколько микрон, а также выделять четкие границы минеральных зон. При помощи модуля КРМ возможно осуществлять картирование поверхности исследуемых образцов, определять геометрические параметры включений, а также исследовать их локальную структуру и валентное состояние химических элементов, что, в свою очередь, позволяет определять формы вхождения исследуемых элементов в минерал.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация посвящена разработке и созданию унифицированного модуля конфокальной рентгеновской микроскопии на основе поликапиллярной рентгеновской оптики и реализации метода конфокальной рентгеновской микроскопии для исследования различных геологических объектов на экспериментальной станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» накопителя ВЭПП-3 Центра коллективного пользования «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» (ЦКП «СЦСТИ») ИЯФ СО РАН, а также его развитию и совершенствованию, включая создание новой методики конфокальной рентгеновской микроскопии с расстройкой, внедрение модульного протокола исследований, аттестацию методики выполнения измерений.

Основные результаты диссертационной работы следующие:

1. Разработан и создан унифицированный модуль Конфокальный рентгеновский микроскоп (КРМ). Модуль апробирован в двух синхротронных центрах (ЦКП «СЦСТИ» ИЯФ СО РАН и «КИСИ-Курчатов» в НИЦ «Курчатовский институт»), на трех различных станциях. С использованием тест-объектов определены основные рабочие параметры КРМ.
2. Реализован новый экспериментальный метод конфокальной рентгеновской микроскопии с расстройкой. Основным его преимуществом является возможность ускоренного 2D и 3D сканирования с целью локализации более мелких частиц, а также быстрого составления карт распределения элементов в случаях, когда не требуется предельное пространственное разрешение. При этом, зная аппаратную функцию КРМ, можно выбрать любой удобный размер конфокального объема.
3. Экспериментально продемонстрированы возможности конфокального рентгеновского микроскопа в  $\mu$ -XAFS исследованиях.
4. На основании полученных результатов разработана и аттестована методика выполнения измерений «Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне

энергий 12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики» № 391-RA.RU.311735-2018 от 18.07.2018.

5. Разработан и опробован модульный протокол поиска, локализации и исследования микрочастиц в различных геологических образцах. Протокол апробирован на донных осадках, рудных породах и образцах взеземного вещества.

Результаты диссертационной работы применяются в фундаментальных и прикладных исследованиях Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН) по основным направлениям, таким как «глобальные изменения природной среды и климата; геоэкология; поведение и геохимические циклы экологически важных элементов и соединений в природных и техногенных системах», «исследования с целью прогнозирования и поиска месторождений полезных ископаемых, прежде всего твердых рудных и нерудных» и «прикладная геохимия, включая геохимию окружающей среды». Кроме того, метод КРМ может быть востребован при исследованиях биологических объектов в интересах Института цитологии и генетики СО РАН (ИЦиГ СО РАН) и Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН). Потенциально конфокальный рентгеновский микроскоп может быть установлен на соответствующих станциях ЦКП «СКИФ», а его механические параметры позволяют установить и другие рентгенооптические элементы (например, составные рентгеновские линзы) с размерами фокусов в доли микрометра.

Пользуясь случаем, автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю Ракшуну Якову Валерьевичу, руководившему работами по теме диссертации, за консультации и ценные замечания в процессе подготовки этой диссертации. Особую признательность автор выражает коллеге по экспериментальным работам, сотруднику ИЯФ СО РАН Сороколетову Дмитрию Сергеевичу за ценные обсуждения, помощь в проведении экспериментов и написании публикаций, обработке данных и развитию математических методов определения аппаратной функции. Отдельная

благодарность сотруднику НКО ИЯФ СО РАН Холопову Михаилу Анатольевичу за помощь в создании 3D модели КРМ и конструкторской документации, без которой данная работа была бы невозможной. Особую признательность автор выражает Золотареву Константину Владимировичу и Кулипанову Геннадию Николаевичу за методическое руководство и крайне полезные обсуждения.

Автор выражает благодарность сотрудникам сектора 8-21: Гольденбергу Борису Григорьевичу за предоставленные тест-объекты, Павленок Алексею Михайловичу и Губкину Сергею Васильевичу за оперативное и качественное изготовление деталей и техническую помощь. За помощь в обработке XAFS спектров автор благодарит Кривенцова Владимира Владимировича.

Автор особо признателен сотрудникам Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН), Института биофизики СО РАН (ИБФ СО РАН), Института географии РАН (ИГ РАН) за предоставленные образцы, а также сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» Сенину Роману Алексеевичу, Гогину Андрею Александровичу и Серегину Алексею Юрьевичу за возможность апробации модуля КРМ на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамович, Н. Н. Возможности метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией для локального определения микроэлементного состава апатитов / Н. Н. Адамович. – Текст : электронный // Труды Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого. – 2013. – № 160. – С. 309–313. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20234627> (дата обращения: 20.05.2022).
2. Fryer, B. J. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ (U) Pb geochronology / B. J. Fryer, S. E. Jackson, H. P. Longerich. – Текст : электронный // Chemical Geology. – 1993. – Vol. 109, nr 1–4. – P. 1–8. – URL: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90058-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90058-Q). – Дата публикации: 01.04.2003.
3. The application of laser-ablation microprobe - inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals / S. E. Jackson, H. P. Longerich, G. R. Dunning, B. J. Freyer. – Текст : электронный // The Canadian Mineralogist. – 1992. – Vol. 30, nr 4. – P. 1049–1064. – URL: <https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-abstract/30/4/1049/12391/The-application-of-laser-ablation-microprobe?redirectedFrom=fulltext>. – Дата публикации: 01.12.1992.
4. Arrowsmith, P. Laser Ablation of Solids for Elemental Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / P. Arrowsmith. – Текст : электронный // Analytical Chemistry. – 1987. – Vol. 59, nr 10. – P. 1437–1444. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00137a014>. – Дата публикации: 15.05.1987.
5. Gray, A. L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry / A. L. Gray. – Текст : электронный // Analyst. – 1985. – Vol. 110, nr 5. – P. 551–556. – URL:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1985/an/an9851000551/> (дата обращения: 20.05.2022).

6. Elemental analysis and characterization of electrical tape backings by LA-ICP-MS / C. Martinez-Lopez, T. Trejos, A. H. Mehlretter, J. R. Almirall. – Текст : электронный // *Forensic Chemistry*. – 2017. – Vol. 4. – P. 96–107. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2017.03.003>. – Дата публикации: 18.04.2017.

7. Martinez-Lopez, C. Elemental analysis of packaging tapes by LA-ICP-MS and LIBS / C. Martinez-Lopez, M. Sakayanagi, J. R. Almiralla // *Forensic Chemistry*. – 2018. – Vol. 8. – P. 40–48. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2018.01.004>. – Дата публикации: 31.01.2018.

8. The gold of the Carambolo Treasure: New data on its origin by elemental (LA-ICP-MS) and lead isotope (MC-ICP-MS) analysis / F. Nocete, R. Sáez, A. D. Navarro [et al.]. – Текст : электронный // *Journal of Archaeological Science*. – 2018. – Vol. 92. – P. 87–102. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.02.011>. – Дата публикации: 14.03.2018.

9. Sajnóg, A. Metrological approach to quantitative analysis of clinical samples by LA-ICP-MS: A critical review of recent studies / A. Sajnóg, A. Hané, D. Barańkiewicz. – Текст : электронный // *Talanta*. – 2018. – Vol. 182. – P. 92–110. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.050>. – Дата публикации: 20.02.2018.

10. Winograd, N. The Development of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) for Imaging / N. Winograd. – Текст : электронный // *The Encyclopedia of Mass Spectrometry*. – 2016. – Vol. 9. – P. 103–112. – URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-043848-1.00013-4>. – Дата публикации: 11.12.2015.

11. Stowe, K. G. Mapping of composition of mineral surfaces by TOF-SIMS / K. G. Stowe, S. L. Chryssoulis, J. Y. Kim. – Текст : электронный // *Minerals Engineering*. – 1995. – Vol. 8, nr 4–5. – P. 421–430. – URL: [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00007-D](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00007-D). – Дата публикации: 20.04.2000.

12. Chemical abrasion-SIMS (CA-SIMS) U-Pb dating of zircon from the late Eocene Caetano caldera, Nevada / K. E. Watts, M. A. Coble, J. A. Vazquez [et al.]. –

Текст : электронный // *Chemical Geology*. – 2016. – Vol. 439. – P. 139–151. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.013>. – Дата публикации: 15.06.2016.

13. Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер ; перевод с английского. – Москва : Мир, 1989. – 344 с. – Текст : непосредственный.

14. Grime, G. W. Proton Microprobe (Method and Background) / G. W. Grime. – Текст : электронный // *The Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. – 3<sup>rd</sup> edition. – Oxford : Academic Press, 2017. – ISBN 978-0-12-803224-4. – P. 785-788. – URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12663-0>. – Дата публикации: 10.10.2016.

15. Annegarn, H. J. Geological and mineralogical applications of PIXE: a review / H. J. Annegarn, S. Bauman. – Текст : электронный // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 1990. – Vol. 49, nr 1–4. – P. 264–270. – URL: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90258-V](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90258-V). – Дата публикации: 16.10.2002.

16. The new confocal heavy ion microprobe beamline at ANSTO: The first microprobe resolution tests and applications for elemental imaging and analysis / Z. Pastuovic, R. Siegele, D. D. Cohen [et al.]. – Текст : электронный // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2017. – Vol. 404. – P. 1–8. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.01.059>. – Дата публикации: 02.03.2017.

17. The heidelberg proton microprobe / F. Bosch, A. E. Gresy, B. Martin [et al.]. – Текст : электронный // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1978. – Vol. 149, nr 1–3. – P. 665–668. – URL: [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(78\)90948-5](https://doi.org/10.1016/0029-554X(78)90948-5). – Дата публикации: 30.10.2002.

18. Лаборатория рентгеноспектральных методов анализа (772) Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН : сайт. – URL: [https://www.igm.nsc.ru/index.php?option=com\\_content&view=article&id=1484&catid=76](https://www.igm.nsc.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=1484&catid=76) (дата обращения: 30.03.2021). – Текст : электронный.

19. Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: Implications for incorporation of

environmentally significant species / A. Borsato, S. Frisia, I. J. Fairchild [et al.]. – Текст : электронный // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – Vol. 71, nr 6. – P. 1494–1512. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.12.016>. – Дата публикации: 31.12.2006.

20. X-ray analysis of a single aerosol particle with combination of scanning electron microscope and synchrotron radiation X-ray microscope / M. Toyoda, K. Kaibuchi, M. Nagasono [et al.]. – Текст : электронный // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 59, nr 8. – P. 1311–1315. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.05.023>. – Дата публикации: 08.08.2004.

21. Платиновые руды : Большая Российская энциклопедия : сайт. – URL: <https://bigenc.ru/geology/text/3144234> (дата обращения: 20.05.2022). – Текст : электронный.

22. Detecting micrometer-scale platinum-group minerals in mantle peridotite with microbeam synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis / T. Kogiso, K. Suzuki, T. Suzuki [et al.]. – Текст : электронный // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2008. – Vol. 9, nr 3. – P. 1–9. – URL: <https://doi.org/10.1029/2007GC001888>. – Дата публикации: 20.03.2008.

23. Detection of a Ca-rich lithology in the Earth's deep (>300 km) convecting mantle / F. E. Brenker, L. Vincze, B. Vekemans [et al.]. – Текст : электронный // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. – Vol. 236, nr 3–4. – P. 579–587. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.05.021>. – Дата публикации: 06.07.2005.

24. Standardless quantification of single fluid inclusions using synchrotron radiation induced X-ray fluorescence / J. Cauzid, P. Philippot, A. Somogyi [et al.]. – Текст : электронный // *Chemical Geology*. – 2006. – Vol. 227, nr 3–4. – P. 165–183. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.09.012>. – Дата публикации: 23.11.2005.

25. Mapping trace-metal (Cu, Zn, As) distribution in a single fluid inclusion using a third-generation synchrotron light source / P. Philippot, B. Ménez, M. Drakopoulos [et al.]. – Текст : электронный // *Chemical Geology*. – 2001. – Vol. 173, nr 1–3. – P. 151–158. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00272-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00272-2). – Дата публикации: 13.02.2001.

26. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late-20th century / F. A. M. Planchon, C. F. Boutron, C. Barbante [et al.]. – Текст : электронный // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2002. – Vol. 200, nr 1–2. – P. 207–222. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00612-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00612-X). – Дата публикации: 12.04.2002.

27. First combined total reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray absorption spectroscopy characterization of aeolian dust archived in Antarctica and Alpine deep ice cores / G. Cibin, A. Marcelli, V. Maggi [et al.]. – Текст : электронный // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2008. – Vol. 63, nr 12. – P. 1503–1510. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.10.012>. – Дата публикации: 21.10.2008.

28. Nondestructive characterization of Antarctic micrometeorites collected at the Dome Fuji Station by synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis / I. Nakai, N. Kondo, M. Itabashi [et al.]. – Текст : электронный // *Antarctic Meteorite Research*. – 2000. – Vol. 13. – P. 302–310. – URL: [https://nipr.repo.nii.ac.jp/?action=repository\\_action\\_common\\_download&item\\_id=5984&item\\_no=1&attribute\\_id=18&file\\_no=1](https://nipr.repo.nii.ac.jp/?action=repository_action_common_download&item_id=5984&item_no=1&attribute_id=18&file_no=1) (дата обращения: 20.05.2022).

29. Вольдсет, Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения / Р. Вольдсет ; перевод с английского. – Москва : Атомиздат, 1977. – 192 с. – Текст : непосредственный.

30. Лосев, Н. Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова. – Москва : Химия, 1982. – 208 с. – Текст : непосредственный.

31. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения / В. Е. Ильин, Г. М. Казакевич, Г. Н. Кулипанов [и др.]. – (Препринт ИЯФ 77-57). – Новосибирск : ИЯФ СО АН СССР, 1977. – 9 с. – Текст : электронный. – URL: [https://inp.nsk.su/images/preprint/1977\\_057.pdf](https://inp.nsk.su/images/preprint/1977_057.pdf) (дата обращения: 20.05.2022).

32. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения из накопителей ВЭПП-3 и ВЭПП-4 / В. Б. Барышев,



Ю. П. Колмогоров, Г. Н. Кулипанов, А. Н. Скринский. – (Препринт 83-142). – Новосибирск : ИЯФ СО АН СССР, 1983. – 25 с. – Текст : электронный. – URL: [https://www.inp.nsk.su/images/preprint/1983\\_142.pdf](https://www.inp.nsk.su/images/preprint/1983_142.pdf) (дата обращения: 20.05.2022).

33. Baryshev, V. B. Review of x-ray fluorescent analysis using synchrotron radiation / V. B. Baryshev, G. N. Kulipanov, A. N. Skrinsky. – Текст : электронный // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1986. – Vol. 246, nr 1–3. – P. 739–750. – URL: [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(86\)90183-X](https://doi.org/10.1016/0168-9002(86)90183-X). – Дата публикации: 28.10.2002.

34. Gibson, W. M. Applications of x-ray and neutron capillary optics / W. M. Gibson, M. A. Kumakhov. – Текст : электронный // Proceedings SPIE. – 1993. – Vol. 1736. – P. 172–189. – URL: <https://doi.org/10.1117/12.140473>. – Дата публикации: 03.02.1993.

35. Feasibility and characteristics of confocal micro-XRF at HASYLAB BL L / K. Proost, K. Janssens, L. Vincze [et al.]. – Текст : электронный // HASYLAB Annual Report. – 2002. – URL: [http://hasyweb.desy.de/science/annual\\_reports/2002\\_report/index.html](http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2002_report/index.html) (дата обращения: 20.05.2022).

36. Ding, X. Monolithic polycapillary x-ray optics engineered to meet a wide range of applications / X. Ding, N. Gao, G. J. Navrilla. – Текст : электронный // Proceedings SPIE. – 2000. – Vol. 4144. – P. 174–182. – URL: <https://doi.org/10.1117/12.405891>. – Дата публикации: 02.11.2000.

37. Kanngießer, B. A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up – First archaeometric applications / B. Kanngießer, W. Malzer, I. Reiche. – Текст : электронный // Nuclear Instruments Methods Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials Atoms. – 2003. – Vol. 211, nr 2. – P. 259–264. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01321-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01321-1). – Дата публикации: 06.05.2003.

38. Three-dimensional trace element analysis by confocal X-ray microfluorescence imaging / L. Vincze, B. Vekemans, F. E. Brenker [et al.]. – Текст :

электронный // *Analytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 76, nr 22. – P. 6786–6791. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac049274l>. – Дата публикации: 21.10.2004.

39. Janssens, K. Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB microfocuss beamline: characteristics and possibilities / K. Janssens, K. Proost, G. Falkenberg. – Текст : электронный // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 59, nr 10–11. – P. 1637–1645. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.07.025>. – Дата публикации: 03.09.2004.

40. Characterization of a polycapillary lens for use in micro-XANES experiments / K. Proost, L. Vincze, K. Janssens [et al.]. – Текст : электронный // *X-Ray Spectrometry*. – 2003. – Vol. 32, nr 3. – P. 215–222. – URL: <https://doi.org/10.1002/xrs.635>. – Дата публикации: 10.06.2003.

41. Development of confocal X-ray fluorescence (XRF) microscopy at the Cornell high energy synchrotron source / A. R. Woll, J. Mass, C. Bisulca [et al.]. – Текст : электронный // *Applied Physics A*. – 2006. – Vol. 83. – P. 235–238. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-006-3513-4>. – Дата публикации: 01.03.2006.

42. Spatially resolved 3D micro-XANES by a confocal detection scheme / G. Silversmit, B. Vekemans, S. Nikitenko [et al.]. – Текст : электронный // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12. – P. 5653–5659. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cp/c004103n>. – Дата публикации: 29.04.2010.

43. Confocal x-ray Fluorescence Imaging Facilitates High-Resolution Elemental Mapping in Fragile Archaeological Bone / S. Choudhury, T. Swanston, T. L. Varney [et al.]. – Текст : электронный // *Archaeometry*. – 2016. – Vol. 58, nr S1. – P. 207–217. – URL: <https://doi.org/10.1111/arcn.12232>. – Дата публикации: 11.05.2016.

44. De Jonge, M. D. Hard X-ray fluorescence tomography – an emerging tool for structural visualization / M. D. de Jonge, S. Vogt. – Текст : электронный // *Current Opinion in Structural Biology*. – 2010. – Vol. 20, nr 5. – P. 606–614. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.sbi.2010.09.002>. – Дата публикации: 09.10.2010.

45. Performances for confocal X-ray diffraction technology based on polycapillary slightly focusing X-ray optics / H. Liu, Z. Liu, T. Sun [et al.]. – Текст : электронный // Nuclear Instruments and Methods Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2013. – Vol. 723. – P. 1–4. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.05.002>. – Дата публикации: 09.05.2013.

46. Application of confocal technology based on polycapillary X-ray optics in three-dimensional diffraction scanning analysis / T. Sun, H. Liu, Z. Liu [et al.]. – Текст : электронный // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2014. – Vol. 323. – P. 25–29. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.01.013>. – Дата публикации: 04.02.2014.

47. A confocal three-dimensional micro X-ray scattering technology based on Rayleigh to Compton ratio for identifying materials with similar density and different weight percentages of low-Z elements / F. Li, Z. Liu, T. Sun [et al.]. – Текст : электронный // Radiation Physics Chemistry. – 2015. – Vol. 112. – P. 163–168. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.03.042>. – Дата публикации: 02.04.2015.

48. Confocal total reflection X-ray fluorescence technology based on an elliptical monicapillary and a parallel polycapillary X-ray optics / Y. Zhu, Y. Wang, T. Sun [et al.]. – Текст : электронный // Applied Radiation and Isotopes. – 2018. – Vol. 137. – P. 172–176. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.04.004>. – Дата публикации: 10.04.2018.

49. Джеймс, Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей / Р. Джеймс. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1950. – 572 с. – Текст : непосредственный.

50. ESRF XOP 2.4 : сайт. – URL: <http://www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/xop2.4> (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.

51. Kirkpatrick, P. Formation of Optical Images by X-Rays / P. Kirkpatrick, A. V. Baez. – Текст : электронный // Journal of the Optical Society of America. –

1948. – Vol. 38, nr 9. – P. 766–744. – URL: <https://doi.org/10.1364/JOSA.38.000766> (дата обращения: 01.06.2018).

52. Montel, M. X-ray microscopy with catamegonic roof mirrors / M. Montel. – Текст : электронный // X-ray microscopy and microradiography ; edited by V. E. Cosslet, A. Engström, H. H. Pattee Jr. – New York : Academic Press, 1957. – P. 177–185. – URL: [http://xrm.phys.northwestern.edu/research/pdf\\_papers/1957/montel\\_xraymicrosc\\_and\\_microradio\\_1957.pdf](http://xrm.phys.northwestern.edu/research/pdf_papers/1957/montel_xraymicrosc_and_microradio_1957.pdf) (дата обращения: 01.06.2018).

53. Curved mirror optics : сайт. – URL [http://www.x-ray-optics.de/index.php/en/types-of-optics/reflecting-optics/curved-mirrors#Montel\\_optics](http://www.x-ray-optics.de/index.php/en/types-of-optics/reflecting-optics/curved-mirrors#Montel_optics) (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.

54. 50-nm-resolution full-field X-ray microscope without chromatic aberration using total-reflection imaging mirrors / S. Matsuyama, S. Yasuda, J. Yamada [et al.]. – Текст : электронный // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – P. 46358. – URL: <https://www.nature.com/articles/srep46358>. – Дата публикации: 13.04.2017.

55. Suehiro, S. Refractive lens for X-ray focus / S. Suehiro, H. Miyaji, H. Hayashi. – Текст : электронный // Nature. – 1991. – Vol. 352. – P. 385–386. – URL: <https://www.nature.com/articles/352385c0>. – Дата публикации: 01.08.1991.

56. A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays / A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler. – Текст : электронный // Nature. – 1996. – Vol. 384. – P. 49–51. – URL: <https://www.nature.com/articles/384049a0>. – Дата публикации: 07.11.1996.

57. Parabolic refractive X-ray lenses: a breakthrough in X-ray optics / B. Lengeler, C. G. Schroer, B. Benner [et al.]. – Текст : электронный // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2001. – Vol. 467–468, Part 2. – P. 944–950. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)00531-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)00531-9). – Дата публикации: 07.08.2001.

58. X-ray Data booklet : сайт. – URL: [http://xdb.lbl.gov/Section4/Sec\\_4-4.html](http://xdb.lbl.gov/Section4/Sec_4-4.html) (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.

59. Fresnel zone plates : сайт. – URL: [http://www.x-ray-optics.de/index.php/en/types-of-optics/diffracting-optics/fresnel-zone-plates#Condenser\\_zone\\_plates](http://www.x-ray-optics.de/index.php/en/types-of-optics/diffracting-optics/fresnel-zone-plates#Condenser_zone_plates) (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.
60. Focusing of synchrotron radiation using tapered glass capillaries / D. J. Thiel, E. A. Stern, D. H. Bilderback, A. Lewis. – Текст : электронный // *Physica B: Condensed Matter*. – 1989. – Vol. 158, nr 1–3. – P. 314–316. – URL: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(89\)90295-0](https://doi.org/10.1016/0921-4526(89)90295-0). – Дата публикации: 23.09.2002.
61. Simple method for focusing x rays using tapered capillaries / E. A. Stern, Z. Kalman, A. Lewis, K. Lieberman. – Текст : электронный // *Applied Optics*. – 1988. – Vol. 27, nr 24. – P. 5135–5139. – URL: <https://doi.org/10.1364/AO.27.005135>. – Дата публикации: 15.12.1988.
62. Kumakhov, M. A. Multiple reflection from surface X-ray optics / M. A. Kumakhov, F. F. Комаров. – Текст : электронный // *Physics Reports*. – 1990. – Vol. 191, nr 5. – P. 289–350. – URL: [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(90\)90135-O](https://doi.org/10.1016/0370-1573(90)90135-O). – Дата публикации: 19.09.2002.
63. Submicron concentration and confinement of hard X-rays / D. J. Thiel, D. H. Bilderback, A. Lewis, E. A. Stern. – Текст : электронный // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1992. – Vol. 317, nr 3. – P. 597–600. – URL: [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(92\)91006-U](https://doi.org/10.1016/0168-9002(92)91006-U). – Дата публикации: 14.10.2002.
64. Bilderback, D. H. Nanometer Spatial Resolution Achieved in Hard X-Ray Imaging and Laue Diffraction Experiments / D. H. Bilderback, S. A. Hoffman, D. J. Thiel. – Текст : электронный // *Science*. – 1994. – Vol. 263, nr 5144. – P. 201–203. – URL: <https://doi.org/10.1126/science.8284671>. – Дата публикации: 14.01.1994.
65. Hoffman, S. A. Developments in tapered monocapillary and polycapillary glass X-ray concentrators / S. A. Hoffman, D. J. Thiel, D. H. Bilderback. – Текст : электронный // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1994. – Vol. 347, nr 1–3. – P. 384–389. – URL: [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)91914-3](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)91914-3). – Дата

публикации: 07.10.2002.

66. Newport M-562-XYZ : сайт. – URL: <https://www.newport.com/p/M-562-XYZ> (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.

67. Newport M-562F-TILT : сайт. – URL: <https://www.newport.com/p/M-562F> (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.

68. Newport PZA12 : сайт. – URL: <https://www.newport.com/p/PZA12> (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.

69. Newport M-MVN80 : сайт. – URL: <https://www.newport.com/p/M-MVN80> (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.

70. Newport M-TGN120 : сайт. – URL: <https://www.newport.com/p/M-TGN120> (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.

71. Newport M-VP-25XA-XYZL : сайт. – URL: <https://www.newport.com/p/M-VP-25XA-XYZL> (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.

72. Newport URS50BPP : сайт. – URL: <https://www.newport.com/p/URS50BPP> (дата обращения: 01.06.2018). – Яз. англ. – Текст : электронный.

73. НИЦ «Курчатовский институт» : сайт. – URL: <http://kcsni.nrcki.ru/pages/main/sync/source/index.shtml> (дата обращения: 01.06.2020). – Текст : электронный.

74. Сороколетов, Д. С. Аппаратные функции поликапиллярной линзы и конфокального рентгеновского микроскопа при перестройке его конфокального объёма / Д. С. Сороколетов, Я. В. Ракшун, Ф. А. Дарьин. – Текст : электронный // Автометрия. – 2015. – Т. 51, № 3. – С. 94–103. – URL: [https://www.iae.nsk.su/images/stories/5\\_Autometria/5\\_Archives/2015/3/12\\_sorokoletov.pdf](https://www.iae.nsk.su/images/stories/5_Autometria/5_Archives/2015/3/12_sorokoletov.pdf) (дата обращения: 01.05.2018).

75. Архив климатических изменений и сейсмических событий в ледниковых глинах озера Кучерлинского (Алтай) / А. В. Дарьин, Г. Чу, Ц. Сан [и др.]. – Текст : электронный // Геодинамика и тектонофизика. – 2020. – Т. 11, № 3. – С. 624–631. – URL: <https://doi.org/10.5800/GT-2020-11-3-0495>. – Дата

публикации: 14.04.2020.

76. Дарьин, А. В. Методика выполнения измерений при определении элементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 / А. В. Дарьин, Я. В. Ракшун. – Текст : электронный // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. – 2013. – № 2 (51). – С. 112–118. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19087403> (дата обращения: 20.05.2022).

77. Seasonal geochemical signals in varves of the Lake Donguz-Orun bottom sediments from scanning X-ray fluorescence with the use of microcapillary X-ray optics / A. V. Darin, Ya. V. Rakshun, D. S. Sorokoletov [et al.]. – Текст : электронный // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2015. – Vol. 79, nr 1. – P. 122–125. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873815010104>. – Дата публикации: 31.01.2015.

78. Reconstructing the levels of Lake Shira over the last 1500 years with an annual time scale based on data from X-Ray fluorescence microanalysis using beams of synchrotron radiation / A. V. Darin, I. A. Kalugin, M. A. Maksimov [et al.]. – Текст : электронный // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2015. – Vol. 79, nr 1. – P. 126–130. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873815010116>. – Дата публикации: 31.01.2015.

79. Lake Shira Level Changes in Late Holocene / A. Darin, I. Kalugin, N. Maksimova [et al.]. // Acta geologica sinica (english edition). – 2014. – Vol. 88. – P. 2013–2015. – URL: [https://doi.org/10.1111/1755-6724.12265\\_1](https://doi.org/10.1111/1755-6724.12265_1). – Дата публикации: 12.12.2014.

80. Скорости осадконакопления и выделение границ годовых слоев годично-стратифицированных отложений приледникового озера Кучерлинское (Алтай) по данным сканирующего микро-рентгенофлуоресцентного анализа на синхротронном излучении / Ф. А. Дарьин, О. Н. Соломина, А. М. Грачев [и др.]. – Текст : электронный // Проблемы региональной экологии. – 2018. – № 3. – С. 70–

76. – URL: <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2018-13070>. – Дата публикации: 19.09.2018.

81. The Study Internal Structure of the Annual Layers in Lake Sediments Using Synchrotron Radiation with X-ray Focusing Optics / F. Darin, I. Kalugin, A. Darin, Ya. Rakshun. – Текст : электронный // Acta Geologica Sinica (English Edition). – 2014. – Vol. 88. – P. 5–6. – URL: [https://doi.org/10.1111/1755-6724.12265\\_2](https://doi.org/10.1111/1755-6724.12265_2). – Дата публикации: 12.12.2014.

82. Constructing Lithological/Geochemical Time Series in the Cross Sections of Bottom Sediments of Lake Karakel Using Data from Micro-XRF Scanning with a Beam of Synchrotron Radiation on the VEPP-3 Storage Ring / A. V. Darin, M. Yu. Alexandrin, A. M. Grachev [et al.]. – Текст : электронный // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – Vol. 83. – P. 190–193. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873819020096>. – Дата публикации: 07.05.2019.

83. Searching for Annually Stratified Bottom Sediments in Altai Mountain Lakes by Means of XRF Microanalysis Using Synchrotron Radiation / A. V. Darin, I. A. Kalugin, V. V. Babich [et al.]. – Текст : электронный // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – Vol. 83. – P. 194–197. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873819020102>. – Дата публикации: 07.05.2019.

84. Geochemical Features of Annual Layers of Bottom Sediments of Freshwater Lakes, Studied via Synchrotron Radiation–Induced XRF Microanalysis / A. V. Darin, V. V. Babich, I. A. Kalugin [et al.]. – Текст : электронный // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – Vol. 83. – P. 1437–1440. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S106287381911008X>. – Дата публикации: 04.12.2019.

85. Microanalytical study of varves in the recent sediments of Lake Bele / A. V. Darin, I. A. Kalugin, Ya. V. Rakshun [et al.]. – Текст : электронный // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2015. – Vol. 79. – P. 131–133. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873815010128>. – Дата публикации:



31.01.2015.

86. Чантурия, В. А. Современное состояние и основные направления переработки упорных золотосодержащих руд / В. А. Чантурия, Г. В. Сидельников. – Текст : непосредственный // Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения) : материалы международного совещания (Красноярск, 2-8 октября 2006 года). – Красноярск, 2006. – С. 9–11.

87. Предварительные итоги проекта РНФ по изучению магматических стратиформных месторождений хромита, магнетита и руд платиновых металлов / И. В. Векслер, О. В. Аликин, М. О. Аносова [и др.]. – Текст : электронный // Геология и полезные ископаемые западного Урала. – 2016. – № 16. – С. 19–21. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28768751> (дата обращения: 20.01.2021).

88. Геохимическое и петрографическое изучение платиноносного хромититового горизонта UG-2 комплекса Бушвельд, южная Африка / А. П. Седунова, И. В. Векслер, В. М. Жданов [и др.]. – Текст : электронный // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. – 2016. – № 19. – С. 302–306. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25718991> (дата обращения: 20.01.2021).

89. Седунова, А. П. Минералого-геохимические особенности хромититового горизонта UG2 комплекса Бушвельд (ЮАР) / А. П. Седунова, И. В. Векслер, А. В. Дарьин. – Текст : электронный // Геология и полезные ископаемые западного Урала. – 2016. – № 16. – С. 85–88. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28768773> (дата обращения: 20.01.2021).

90. Кочубей, Д. И. EXAFS – спектроскопия катализаторов / Д. И. Кочубей. – Новосибирск : Наука, 1992. – 145 с. – Текст : непосредственный.

91. Klementiev, K. V. Extraction of the fine structure from x-ray absorption spectra / K. V. Klementev. – Текст : электронный // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2001. – Vol. 34. – P. 209–217. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/34/2/309> (дата обращения: 20.01.2021).

92. On the Search and Localization of Platinum-Group Microelements in Samples of the Chromite Horizon in the Bushveld Complex / F. A. Darin, D. S. Sorokoletov, Ya. V. Rakshun, [et al.]. – Текст : электронный // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2018. – Vol. 12, nr 1. – P. 123–127. – URL: <https://doi.org/10.1134/S1027451018010263>. – Дата публикации: 02.04.2018.

93. Разработка методик микро-РФА на пучках синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 и их применение для исследования распределения элементов в природных образцах / Ф. А. Дарин, Я. В. Ракшун, Д. С. Сороколетов [и др.]. – Текст : электронный // *Ядерная физика и инжиниринг*. – 2017. – Т. 8, № 1. – С. 86–90. – URL: <https://doi.org/10.1134/S2079562917010067> (дата обращения: 20.05.2022).

94. Search for and analysis of composition and structure of submicron-size particles in geological and environmental samples / F. Darin, V. Kriventsov, D. Sorokoletov [et al.]. – Текст : электронный // *AIP Conference Proceedings : Proceedings of International Conference on Synchrotron and Free Electron Laser Radiation: Generation and Application (Novosibirsk, 13–16 July 2020)*. – Melville, NY, USA, 2020. – Vol. 2299. – P. 070001. – URL: <https://doi.org/10.1063/5.0030411>. – Дата публикации: 17.11.2020.

95. Грачев, А. Ф. К вопросу о природе космической пыли в осадочных породах / А. Ф. Грачев. – Текст : электронный // *Физика Земли*. – 2010. – № 11. – С. 3–13. – URL: <https://naukarus.com/k-voprosu-o-prirode-kosmicheskoy-pyli-v-osadochnyh-porodah> (дата обращения: 20.05.2022).

96. Petrology and geochemistry of Antarctic micrometeorites / G. Kurat, C. Koeber, T. Presper [et al.]. – Текст : электронный // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – Vol. 58, nr 18. – P. 3879–3904. – URL: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90369-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90369-7). – Дата публикации: 14.04.2003.

97. D’Orazio, M. Chemical Analysis of Iron Meteorites by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / M. D’Orazio, L. Folco. – Текст : электронный // *Geostandards and Geoanalytical Research*. – 2003. – Vol. 27, nr 3. – P. 215–225. –

URL: <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00723.x>. – Дата публикации: 22.05.2007.

98. Wasson, J. T. Formation of ПАВ iron meteorites / J. T. Wasson, H. Huber, D. J. Malvin. – Текст : электронный // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – Vol. 71, nr 3. – P. 760–781. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.09.032>. – Дата публикации: 22.12.2006.

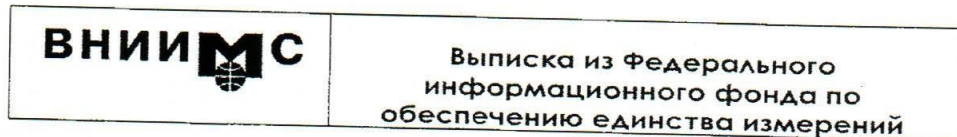
99. Micro-XANES (W-L<sub>2</sub>) Study of the Sikhote-Alin Meteorite / F. Darin, D. Sorokoletov, Ya. Rakshun [et al.]. – Текст : электронный // *AIP Conference Proceedings : Proceedings of International Conference on Synchrotron and Free Electron Laser Radiation: Generation and Application (Novosibirsk, 13–16 July 2020)*. – Melville, NY, USA, 2020. – Vol. 2299. – P. 080005. – URL: <https://doi.org/10.1063/5.0030495>. – Дата публикации: 17.11.2020.

100. Distribution of Germanium and Other Elements in Samples of the Chelyabinsk Meteorite, Determined via Scanning Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Microanalysis // F. A. Darin, Ya. V. Rakshun, D. S. Sorokoletov [et al.]. – Текст : электронный // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2019. – Vol. 83, nr 11. – P. 1433–1436. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873819110078>. – Дата публикации: 04.12.2019.

101. Search for aerosol microparticles in dated layers of bottom sediments using synchrotron radiation / A. V. Darin, F. A. Darin, Ya. V. Rakshun [et al.]. – Текст : электронный // *Geodynamics and Tectonophysics*. – 2022. – Vol. 13, nr 2. – P. 0581. – URL: <https://doi.org/10.5800/gt-2022-13-2-0581>. – Дата публикации: 15.03.2022.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Сканы документов аттестованной методики измерений приведены на рисунках А.1-А.14.



Обозначение и наименование документа на методику измерений	Методика измерений «Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне энергий 12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики»
Назначение методики измерений (с указанием объекта контроля)	Методика устанавливает средства, процедуру выполнения и интерпретацию результатов измерений при определении элементного состава (набора и концентраций элементов) специально приготовленных образцов различного происхождения
Измеряемая величина	Массовые доли компонентов
Тип измерений	Физико-химические измерения
Метод измерений	Рентгенофлуоресцентный метод
Пределы измерений	Приложение А
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений	Приложение А
Организация – разработчик методики Адрес, телефон	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук (ИЯФ СО РАН) 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 11, тел/факс.: +7 383 3294760/ +7 383 3307163
Организация, проводившая аттестацию методики Адрес, телефон	ФГУП «СНИИМ», 630004, Новосибирск, пр. Димитрова, 4, Тел.: (383) 210-08-14 Факс: (383) 210-13-60
Дата свидетельства об аттестации	18.07.2018
Номер свидетельства об аттестации	391-RA.RU.311735-2018

Рисунок А.1 – Скан выписки из Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица 1 - Приписанные пределы допускаемой относительной погрешности измерений содержаний анализируемых элементов для разных диапазонов концентраций

Аналит	Диапазон концентраций, масс.%	Относительная погрешность, %	Аналит	Диапазон концентраций, масс.%	Относительная погрешность, %
P	1 – 10	10	As	0.0001 – 0.001	30
S	1 – 10	10		0.001 – 0.01	20
K	0.1 – 10	10	Se	0.0001 – 0.001	30
Ca	0.1 – 10	10	Br	0.0001 – 0.001	30
Ti	0.1 – 10	10		0.001 – 0.01	20
Mn	0.1 – 10	10	Rb	0.0001 – 0.001	30
Fe	0.1 – 10	10		0.001 – 0.01	15
V	0.001 – 0.01	30		0.01 – 0.1	5
	0.01 – 0.1	15	Sr	0.0001 – 0.001	30
Cr	0.001 – 0.01	30		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	15		0.01 – 0.1	5
Co	0.01 – 0.1	20	Y	0.0001 – 0.001	30
Ni	0.001 – 0.01	30		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	15		0.01 – 0.1	5
Cu	0.0005 – 0.005	30	Zr	0.0001 – 0.001	30
	0.005 – 0.01	20		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	10		0.01 – 0.1	5
Zn	0.0005 – 0.005	30	Nb	0.0001 – 0.001	30
	0.005 – 0.01	20		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	10	Mo	0.001 – 0.01	15
Ga	0.0001 – 0.001	30	Pb	0.0005 – 0.01	30
	0.001 – 0.01	20	Th	0.0005 – 0.01	30
Ge	0.0001 – 0.001	30	U	0.0005 – 0.01	30

Рисунок А.2 – Скан приложение А аттестованной методики измерений



Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии  
**СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
 НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ**  
 (ФГУП «СНИИМ»)

пр. Димитрова, 4, г. Новосибирск, 630004, тел. (383) 210-08-14, факс (383) 210-13-60, E-mail: director@sniim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 391-RA.RU.311735-2018**  
**об аттестации методики измерений**

Методика измерений (МИ) массовых долей химических элементов  
 наименование измеряемой величины;

при необходимости указывают объект и метод измерений

разработанная Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
 ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии  
 наук (ИЯФ СО РАН)  
630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 11,  
тел/факс.: +7 383 3294760/ +7 383 3307163  
 наименование организации (предприятия), разработавшей МИ

и регламентированная в Методика измерений «Конфокальная рентгеновская микроскопия в  
Обозначение и наименование документа

диапазоне энергий 12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики», год утверждения - 2018,  
количество листов - 25

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов  
 вид работ: метрологическая экспертиза материалов

по разработке МИ, теоретического исследования МИ, экспериментальной апробации МИ  
 по разработке МИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации МИ установлено:

МИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обеспечивает метрологические характеристики, значения которых приведены в Приложении к СВИДЕТЕЛЬСТВУ № 391-RA.RU.311735-2018 об аттестации МИ.

Зам. директора по метрологии и качеству  
 ФГУП «СНИИМ»

«18 июля 2018 г.  
 дата



печать

(личная подпись)

**В.Ю. Кондаков**  
 (расшифровка подписи)

Рисунок А.3 – Скан свидетельства об аттестации методики

**Приложение к свидетельству об аттестации № 391-РА.РУ.311735-2018**

**Методика измерений «Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне энергий 12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики»**

Настоящая МИ должна обеспечивать выполнение измерений с характеристиками погрешности, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Приписанные пределы допускаемой относительной погрешности измерений содержаний анализируемых элементов для разных диапазонов концентраций

Аналит	Диапазон концентраций, масс. %	Относительная погрешность, %	Аналит	Диапазон концентраций, масс. %	Относительная погрешность, %
P	1 – 10	10	As	0.0001 – 0.001	30
S	1 – 10	10		0.001 – 0.01	20
K	0.1 – 10	10	Se	0.0001 – 0.001	30
Ca	0.1 – 10	10	Br	0.0001 – 0.001	30
Ti	0.1 – 10	10		0.001 – 0.01	20
Mn	0.1 – 10	10	Rb	0.0001 – 0.001	30
Fe	0.1 – 10	10		0.001 – 0.01	15
V	0.001 – 0.01	30		0.01 – 0.1	5
	0.01 – 0.1	15	Sr	0.0001 – 0.001	30
Cr	0.001 – 0.01	30		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	15		0.01 – 0.1	5
Co	0.01 – 0.1	20	Y	0.0001 – 0.001	30
Ni	0.001 – 0.01	30		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	15		0.01 – 0.1	5
Cu	0.0005 – 0.005	30	Zr	0.0001 – 0.001	30
	0.005 – 0.01	20		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	10		0.01 – 0.1	5
Zn	0.0005 – 0.005	30	Nb	0.0001 – 0.001	30
	0.005 – 0.01	20		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	10	Mo	0.001 – 0.01	15
Ga	0.0001 – 0.001	30	Pb	0.0005 – 0.01	30
	0.001 – 0.01	20	Th	0.0005 – 0.01	30
Ge	0.0001 – 0.001	30	U	0.0005 – 0.01	30

Инженер 1-ой категории  
ФГУП «СНИИМ»



Т.В. Васильева

Рисунок А.4 – Скан приложение к свидетельству об аттестации методики



Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Сибирский государственный ордена Трудового Красного Знамени  
научно-исследовательский институт метрологии»

пр. Димитрова, 4, г. Новосибирск, 630004, тел. (383) 210-08-14, факс (383) 210-13-60, E-mail: director@sniim.ru

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по метрологии и  
качеству ФГУП «СНИИМ»

В.Ю. Кондаков

06 \_\_\_\_\_ 2018 г.



М.П.

Методика измерений  
Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне энергий  
12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики

**ПРОГРАММА АТТЕСТАЦИИ**

Новосибирск 2018



## 1 ОБЪЕКТ ИСПЫТАНИЙ

1.1 Настоящая программа аттестации устанавливает содержание и методику аттестации методики измерений «Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне энергий 12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики».

Разработчик методики измерений – Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук (ИЯФ СО РАН).

## 2 СОДЕРЖАНИЕ И ОБЪЕМ АТТЕСТАЦИИ

2.1 Аттестация проводится в объеме, приведенном в таблице 1.

Таблица 1

Наименование этапа аттестации	Ссылка на пункт методики аттестации
1 Проверка соответствия методики измерений целевому назначению	3.1
2 Проверка условий выполнения измерений требованиям к применению данной методики измерений	3.2
3 Проверка показателей точности результатов измерений и способов обеспечения достоверности измерений установленным метрологическим требованиям	3.3
4 Проверка используемых по МИ средств измерений условиям обеспечения прослеживаемости к государственным первичным эталонам единиц величин	3.4
5 Проверка соответствия записи результатов измерений требованиям к единицам величин, допущенным к применению в Российской Федерации	3.5
6 Проверка соответствия формы представления результатов измерений метрологическим требованиям	3.6

## 3 МЕТОДЫ АТТЕСТАЦИИ

### 3.1 Проверка соответствия методики измерений целевому назначению

3.1.1 Проверить во вводной части МИ наличие указаний на область применения.

### 3.2 Проверка условий выполнения измерений требованиям к применению данной методики измерений

3.2.1 Проверка условий выполнения измерений на соответствие документу, регламентирующему МИ, проводится на основании данных, представленных в документе «Технический отчет по расчету относительной погрешности измерений содержаний анализируемых элементов для минимальных, средних и максимальных значений диапазонов концентраций разных групп элементов и контролю погрешности результатов измерений по СОС». Результаты проверки считают удовлетворительными, если условия выполнения измерений соответствуют требованиям, установленным в МИ.

### 3.3 Проверка показателей точности результатов измерений и способов обеспечения достоверности измерений установленным метрологическим требованиям

3.3.1 На основании результатов, представленных в документе «Технический отчет по расчету относительной погрешности измерений содержаний анализируемых элементов для минимальных, средних и максимальных значений диапазонов концентраций разных групп элементов и контролю погрешности результатов измерений по СОС», проверить соответствие полученных значений точности измерений требованиям, установленным в документации, регламентирующей МИ.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если показатели относительной погрешности измерений содержаний анализируемых элементов для минимальных, средних и максимальных значений диапазонов концентраций разных групп элементов не превышают значений, указанных в МИ

группа 1 ( $^{15}\text{P} - ^{25}\text{Mn}$ )	10 %;
группа 2 ( $^{26}\text{Fe} - ^{35}\text{Br}$ )	10 – 30 %;
группа 3 ( $^{37}\text{Rb} - ^{42}\text{Mo}$ )	5 – 30 %.

### 3.4 Проверка используемых по МИ средств измерений условиям обеспечения прослеживаемости к государственным первичным эталонам единиц величин

3.4.1 Проверку прослеживаемости результатов измерений к государственным первичным эталонам единиц величин осуществить путем анализа сведений об утверждении типа средств измерений, применяемых в соответствии с МИ.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если в соответствии с МИ применяются государственные стандартные образцы утвержденных типов и все ГСО имеют паспорта.

### 3.5 Проверка соответствия записи результатов измерений требованиям к единицам величин, допущенным к применению в Российской Федерации

3.5.1 Убедиться, что результаты измерений выражены в единицах измерений, допущенных в РФ.

Результат проверки считают удовлетворительным, если единицы измерений соответствуют требованиям постановления Правительства РФ № 879 от 31.10.2009 «Об утверждении Положения о единицах величин, допускаемых к применению в Российской Федерации».

### 3.6 Проверка соответствия формы представления результатов измерений метрологическим требованиям

3.6.1 Установить соответствие разрядности результатов измерений, получаемых при выполнении измерений по аттестуемой методике, установленным для данного значения измеряемой величины показателям точности.

**4 Оформление результатов аттестации**

4.1 По результатам выполнения аттестации МИ оформляют заключение о соответствии методики измерений установленным требованиям, содержащее сведения о результатах выполнения проверок, отраженных в таблице 1, или заключение о несоответствии МИ установленным требованиям.

Зам. начальника отдела  
ФГУП «СНИИМ»

Инженер 1-ой категории  
ФГУП «СНИИМ»



А.А. Рубан

Т.В. Васильева





Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Сибирский государственный ордена Трудового Красного Знамени  
научно-исследовательский институт метрологии»

пр. Димитрова, 4, г. Новосибирск, 630004, тел. (383) 210-08-14, факс (383) 210-13-60, E-mail: director@sniim.ru

### Заключение

об аттестации методики измерений  
«Конфокальная рентгеновская микроскопия в диапазоне энергий  
12-26 кэВ на основе поликапиллярной оптики»

- 1 Разработчик методики измерений: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук (ИЯФ СО РАН), 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 11, тел/факс.: +7 383 3294760.*
- 2 Программа аттестации разработана и утверждена ФГУП «СНИИМ» «25» июня 2018 г.
- 3 Аттестация проведена в ФГУП «СНИИМ» в период с «26» июня по «16» июля 2018 г.
- 4 Средства аттестации:

При экспериментальных проверках использованы следующие средства измерений и вспомогательные материалы:

- экспериментальная станция «РФА СИ» (ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения»);
- государственные стандартные образцы состава природных минеральных веществ (таблица 3).

#### 5 Результаты аттестации

##### 5.1 Проверка соответствия методики измерений целевому назначению

5.1.1 Настоящая методика устанавливает средства, процедуру выполнения и интерпретацию результатов измерений при определении элементного состава (набора и концентраций элементов) специально приготовленных образцов различного происхождения. Методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного сканирующего микроанализа с пространственным разрешением 10 мкм с использованием в качестве рентгеновского источника монохроматизированного синхротронного излучения в диапазоне энергий 12 - 26 кэВ из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО

РАН и рентгеновской концентрирующей оптики на основе поликапиллярных линз.

Основным итогом применения методики является полуколичественное определение концентраций химических элементов и построение двух- и трехмерных карт распределения химических элементов в исследуемом образце с пространственным разрешением 10мкм.

Настоящая МИ должна обеспечивать выполнение измерений с характеристиками погрешности, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Приписанные пределы допускаемой относительной погрешности измерений содержаний анализируемых элементов для разных диапазонов концентраций

Аналит	Диапазон концентраций, масс.%	Относительная погрешность, %	Аналит	Диапазон концентраций, масс.%	Относительная погрешность, %
P	1 – 10	10	As	0.0001 – 0.001	30
S	1 – 10	10		0.001 – 0.01	20
K	0.1 – 10	10	Se	0.0001 – 0.001	30
Ca	0.1 – 10	10	Br	0.0001 – 0.001	30
Ti	0.1 – 10	10		0.001 – 0.01	20
Mn	0.1 – 10	10	Rb	0.0001 – 0.001	30
Fe	0.1 – 10	10		0.001 – 0.01	15
V	0.001 – 0.01	30		0.01 – 0.1	5
	0.01 – 0.1	15	Sr	0.0001 – 0.001	30
Cr	0.001 – 0.01	30		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	15		0.01 – 0.1	5
Co	0.01 – 0.1	20	Y	0.0001 – 0.001	30
Ni	0.001 – 0.01	30		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	15		0.01 – 0.1	5
Cu	0.0005 – 0.005	30	Zr	0.0001 – 0.001	30
	0.005 – 0.01	20		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	10		0.01 – 0.1	5

стр. 2 из 6

Продолжение таблицы 1

Zn	0.0005 – 0.005	30	Nb	0.0001 – 0.001	30
	0.005 – 0.01	20		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	10	Mo	0.001 – 0.01	15
Ga	0.0001 – 0.001	30	Pb	0.0005 – 0.01	30
	0.001 – 0.01	20	Th	0.0005 – 0.01	30
Ge	0.0001 – 0.001	30	U	0.0005 – 0.01	30

Результат проверки положительный.

5.2 Проверка условий выполнения измерений требованиям к применению данной методики измерений

Условия измерений в методике измерений не заданы.

Результат проверки положительный.

5.3 Проверка показателей точности результатов измерений и способов обеспечения достоверности измерений установленным метрологическим требованиям

Измеряемые величины – содержания аналитов – представлены в массовых долях, выраженных в процентах

$$P_{elem} = \frac{m_{elem}}{m} \cdot 100 = p_{elem} \cdot 100,$$

где  $m_{elem}$  – масса измеряемого элемента;

$m$  – масса образца.

Относительная погрешность измерения массовой доли определяется как

$$\delta_{elem} = \frac{\delta p_{elem}}{p_{elem}} = \sqrt{\left(\frac{\delta p_{elem}^0}{p_{elem}^0}\right)^2 + \left(\frac{\delta S_{sc}^0}{S_{sc}^0}\right)^2 + \left(\frac{\delta S_{elem}^0}{S_{elem}^0}\right)^2 + \left(\frac{\delta S_{elem}}{S_{elem}}\right)^2 + \left(\frac{\delta S_{sc}}{S_{sc}}\right)^2},$$

где  $\frac{\delta p_{elem}^0}{p_{elem}^0}$  – относительная погрешность массовой доли элемента в стандартном образце состава СОС;

$\frac{\delta S_{sc}^0}{S_{sc}^0}$  – относительная погрешность определения площадей спектральных пиков рассеяния в стандартном образце;

$\frac{\delta S_{elem}^0}{S_{elem}^0}$  – относительная погрешность определения площадей пиков элементов в стандартном образце;



$\frac{\delta S_{elem}}{S_{elem}}$  – относительная погрешность определения площадей пиков в исследуемом образце;

$\frac{\delta S_{sc}}{S_{sc}}$  – относительная погрешность определения площадей пиков рассеянного излучения в исследуемом образце.

Расчет относительной погрешности измерений содержаний анализируемых элементов для минимальных, средних и максимальных значений диапазонов концентраций разных групп элементов:

- 1 ( $^{15}\text{P} - ^{25}\text{Mn}$ ) на примере  $^{20}\text{Ca}$ ,
- 2 ( $^{26}\text{Fe} - ^{35}\text{Br}$ ) на примере  $^{30}\text{Zn}$ ,
- 3 ( $^{37}\text{Rb} - ^{42}\text{Mo}$ ) на примере  $^{40}\text{Zr}$

приведен в таблице 2.

Таблица 2

Аналит	Массовая доля элемента, %	Относительная погрешность, %	Предел допускаемой относительной погрешности измерений, %
$^{20}\text{Ca}$	0,73	8,7	10
	4,89	7,6	
	8,99	9,5	
$^{30}\text{Zn}$	0,0012	23	30
	0,0122	16	20
	0,0905	9,3	10
$^{40}\text{Zr}$	0,0004	24	30
	0,0112	12	15
	0,0926	4,5	5

Сведения, приведённые в разделе «Выполнение измерений» документа на методику измерений достаточны для обеспечения получения результатов измерений с требуемыми показателями точности.

Результат проверки положительный.

5.4 Проверка соответствия используемым в составе методики измерений средств измерений условиям прослеживаемости результатов измерений к государственным первичным эталонам единиц величин

стр. 4 из 6

В таблице 3 приведены государственные стандартные образцы, которые используются в соответствии с МИ.

Таблица 3

Наименование ГСО	Тип ГСО	Номер в Госреестре СО	Номер свидетельства, срок годности
СО СОСТАВА ГОРНОЙ ПОРОДЫ "ГАББРО ЭССЕКСИТОВОЕ"	СГД-2А	8670-2005	№ 1195 не ограничен
СО СОСТАВА ЩЕЛОЧНОГО АГПАИТОВОГО ГРАНИТА	СГ-3	3333-85	№ 1981 до 01.01.2031 г.
СО СОСТАВА КОНЦЕНТРАТА СИЕНИТОВОГО АЛЮМОЩЕЛОЧНОГО	-	8455-2003	№ 2705 до 01.11.2023 г.
СО СОСТАВА ГОРНОЙ ПОРОДЫ "ТРАПП"	СТ-2А	8671-2005	№ 1196 не ограничен
СО СОСТАВА ПОЛЕВОШПАТСОДЕРЖАЩЕГО ДОЛОМИТА	СИ-3	3192-85	№ 1979 до 01.01.2031 г.
СО СОСТАВА ДОЛОМИТИЗИРОВАННОГО ИЗВЕСТНЯКА	СИ-2	3193-85	№ 1980 до 01.01.2031 г.
СО СОСТАВА МЕТАМОРФИЧЕСКОГО СЛАНЦА	ССЛ-1	3191-85	№ 1978 до 01.01.2031 г.
СО СОСТАВА ДОННОГО ИЛА оз. БАЙКАЛ	БИЛ-1	7126-94	№ 4001 до 01.07.2024 г.

Результат проверки положительный.

5.5 Проверка соответствия записи результатов измерений требованиям к единицам величин, допущенным к применению в Российской Федерации

Запись результатов измерений, получаемых при выполнении измерений по аттестуемой методике, соответствует требованиям постановления Правительства РФ № 879 от 31.10.2009:

массовая доля компонентов измеряется в процентах;

Результат проверки положительный.

стр. 5 из 6



5.6 Проверка соответствия формы представления результатов измерений метрологическим требованиям

Результат измерений массовой доли компонента представляют как

$$(X \pm \delta_{elem}),$$

где  $X$  – массовая доля компонента, результат измерений, % масс.;

$\delta_{elem}$  – относительная погрешность измерений, %.

Результат проверки положительный.

**Заключение:** Результаты аттестации положительные.

Аттестацию выполнил:

Инженер 1 категории

ФГУП «СНИИМ»



Т.В. Васильева

Зам. начальника лаборатории

ФГУП «СНИИМ»



А.А. Рубан