

EPMA: ELECTRONIC MICROSOUNDS; PRINCIPLES OF OPERATION**EPMA: MICROSONDA ELECTRÓNICA; PRINCIPIOS DE
FUNCIONAMIENTO**

Geólogo MSc. Oscar Mauricio Castellanos Alarcón¹
Geólogo MSc. Carlos Alberto Ríos Reyes²

Universidad de Pamplona¹

Ciudadela Universitaria El Buque, Km. 1 vía a Bucaramanga, Pamplona.

ocastellanos@unipamplona.edu.co

Universidad Industrial de Santander²

Ciudad Universitaria, Carrera 27 Calle 9, Bucaramanga.

carios123@hotmail.com

Abstract: The analysis of electronic micro sounding (EPMA) is a non-destructive technique of a very valuable elementary analysis in mineralogy and petrology, which allows the qualitative and quantitative chemical analysis of solid substances on micrometric scale. Its principle of operation consists of the excitation of the surface of the sample (previously polished) with a beam of electrons, accelerated between 15 and 35 keV and focused on a diameter that oscillates between 1 and 2 μm . The characteristic x-rays generated in the sample are detected by spectrometers scatters of wavelength (WDS).

Resumen: El análisis de microsonda electrónica (EPMA) es una técnica no destructiva de análisis elemental muy valiosa en mineralogía y petrología, la cual permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo de sustancias sólidas a escala micrométrica. Su principio de funcionamiento consiste en la excitación de la superficie de la muestra (previamente pulida) mediante un haz de electrones, acelerados entre 15 y 35 keV y focalizados en un diámetro que oscila entre 1 y 2 μm . Los rayos X característicos generados en la muestra son detectados por espectrómetros dispersores de longitud de onda (WDS).

Keywords: EPMA, microsonda, WDS, Rayos X, espectrómetro, EDS.

1. INTRODUCCIÓN

El análisis de microsonda electrónica es una moderna técnica, de gran precisión y sensibilidad, fundamental para el desarrollo de análisis cualitativo y cuantitativo, cuyo principio es bombardear un fino haz de electrones dirigido sobre un espécimen con el

fin de medir la longitud de onda e intensidad de los rayos-X característicos emitidos, así como las intensidades de los electrones secundarios y electrones retrodispersados. Los rayos-X característicos generados en la muestra son

detectados por espectrómetros dispersores de longitud de onda (WDS) y, por lo tanto, un análisis cualitativo es fácil de obtener identificando las líneas de sus longitudes de onda. Comparando las intensidades de estas líneas con aquellas emitidas por

los estándares (elementos puros o componentes de composición conocida) es posible también determinar las concentraciones de los elementos (análisis cuantitativo).

El presente trabajo contribuye a revisar, entre otros aspectos, (1) los principios básicos del análisis de microsonda electrónica, (2) los procedimientos analíticos apropiados para especímenes de rocas y minerales, y (3) algunas aplicaciones para mineralogía y petrología.

2. QUE ES UNA MICROSONDA ELECTRÓNICA?

2.1. Generalidades.

La microsonda electrónica es básicamente un microscopio electrónico de barrido diseñado y optimizado que permite determinar la composición química de una sustancia sólida, en áreas muy pequeñas (a escala micrométrica), (Fig. 1).

El sistema automatizado para el microanálisis de rayos-X, el cual corre en ambiente Windows, tiene las siguientes características: (1) automatización computarizada completamente interactiva que incluye haz de electrones, detectores, platina y automatización de la columna; (2) adquisición de imágenes computarizadas con análisis de imágenes y análisis de fases multi-elementales; (3) mapas de rayos-X WDS y EDS, barridos lineales, y adquisición de mapas WDS y EDS; el procesador de pulso digital suministra el filtro óptimo para obtener la mejor señal. Límites de detección mínimos mejorados. Matriz mejorada extendida a correcciones ZAF y Bence & Albee (1968).

Especificaciones técnicas de la serie JEOL JXA-8800/8900 "Superprobe":

- Rango de detección de elementos: ${}_{5}\text{Be}$ - ${}_{92}\text{U}$

- Rango de detección de longitud de onda: 0.087-9.3 nm
- Número de espectrómetros de rayos-X: 5 WDS y 1 EDS
- Tamaño máximo de la muestra: 150mm x 150mm x 50mm
- Recorrido de la platina X,Y: 90mm x 90mm
- Velocidad de la platina (máxima): 15 mm/s
- Voltaje de aceleración: 0.2-40 keV, 15 keV para análisis elemental
- Corriente de prueba: 10^{-12} - 10^{-5} Å
- Estabilidad de la corriente de prueba: 1×10^{-3} /h
- BEI (imagen de electrones retrodispersados): TOPO y COMPO
- Magnificación: 40x - 300.000x

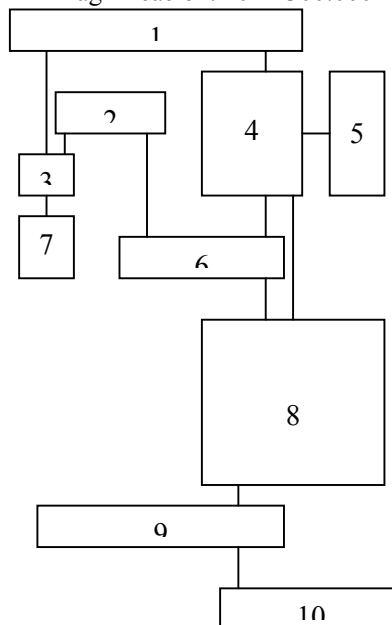


Fig. 1. Diagrama de flujo ilustrando el sistema operativo de una microsonda electrónica. 1-Sistema óptico electrónico EOS, 2- Espectrómetro de Rayos X, 3- Platina micrométrica con portamuestra, 4- Control del sistema EOS, 5- Sistema de operación del EOS, 6- Espectrómetro de 5 canales, 7- Palanca de control de la platina micrométrica, 8- Distribuidor de comandos, 9- Sistema de procesamiento de datos EWS, 10- Salida de datos (Pantallas, mouse, teclado, impresoras).

2.2. Sistema óptico-electrónico (EOS).

El EOS consiste de un cañón de electrones y una

serie de lentes condensadoras y aperturas (Fig. 2). Normalmente, se utiliza un filamento de tungsteno en el cañón de electrones para generar un haz de electrones por emisión termoiónica, el cual es dirigido a través de una cámara de vacío con ayuda de las lentes condensadoras y aperturas, y luego enfocado sobre la superficie de la muestra.

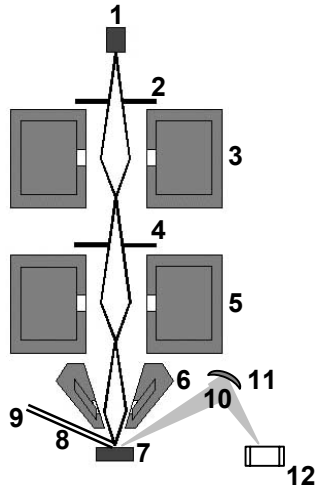


Fig. 2. Diagrama esquemático del sistema óptico-electrónico (EOS) de una microsonda electrónica.

1. Filamento, 2. Apertura del disparo, 3. Primera lente condensadora, 4. Apertura final, 5. Segunda lente condensadora, 6. Lente objetivo, 7. Muestra, 8. Electrones retrodispersados, 9. Electrones secundarios, 10. Rayos X característicos, 11. Espejo, 12. Detector de Rayos X.

2.3. Espectrómetro dispersor de longitud de onda (WDS).

Es usado para análisis cuantitativos, y consta de un monocrómetro y un detector. El monocrómetro es un cristal que dispersa los rayos-X según la ley de reflexión de Bragg. La mayoría de microsondas electrónicas están equipadas con varios cristales de diferente espaciamiento d para permitir el análisis de un amplio rango de longitudes de onda de rayos-X. Los cristales más comunes son fluoruro de litio (LIF), pentaerythritol (PET) y ftalato ácido de talio (TAP). Estos cristales cubren todas las longitudes de onda de rayos-X generadas por los elementos del $Z = 5$ (Be) al $Z = 92$ (U). Para elementos más ligeros, se requiere de un espaciado d más amplio, para lo cual, en lugar de cristales, es necesario el uso de películas

de esterato de plomo o materiales estratificados.

2.4. Espectrómetro dispersor de energía (EDS).

Utiliza un detector en estado sólido para analizar simultáneamente todas las energías de los fotones de rayos-X, lo cual es una ventaja para muchas aplicaciones tales como el mapeo composicional, el cual requeriría un largo tiempo usando el WDS. Los detectores del EDS consisten de un detector semiconductor (usualmente de silicio, aunque también de germanio), conectado a un transistor de efecto de campo (FET) que sirve como preamplificador. La absorción de los fotones de rayos-X a través de los cristales detectores conduce a la eyección de un fotoelectrón que precipita la formación de múltiples pares electrón-hueco, los cuales son luego convertidos a un pulso de carga que a su vez es convertido a pulso de voltaje que es amplificado, formado y finalmente analizado por la electrónica asociada.

2.5. Correcciones ZAF.

Ciertos factores relacionados con la composición de una muestra, denominados *efectos de la matriz* (número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F)), pueden afectar el espectro de rayos X producido durante el análisis de microsonda electrónica y por lo tanto deben corregirse con el fin de asegurar el desarrollo de un cuidadoso análisis. Los factores de corrección para un espécimen estándar de composición conocida deberían determinarse de antemano a través de la rutina ZAF. La intensidad relativa del pico K se determina haciendo una corrección de tiempo muerto y una corrección de referencia sobre los rayos X medidos.

2.6. Preparación de los especímenes y estándares.

Los especímenes deben ser finamente pulidos (o tener naturalmente una superficie plana), utilizando una pulidora para aplicar sobre esta una crema abrasiva a base de polvo de diamante, de 3 y 1 μm , respectivamente. El pulido debe ser a mano, aplicando una pequeña cantidad de la crema abrasiva con unas gotas de alcohol sobre un paño adherido al disco de la pulidora. El montaje de las muestras puede ser una sección delgada común (30 x 45 mm), otros montajes apropiados de una pulgada de diámetro u objetos irregulares con un diámetro máximo de 90 mm y un espesor de 25 mm. Las

muestras para el análisis de microsonda electrónica son ubicadas dentro del instrumento, y consisten de materiales que son estables al vacío y en un haz de electrones bajo un alto voltaje, requiriendo tener una superficie eléctricamente conductiva. Las muestras no-conductivas deben ser cubiertas por una delgada capa de carbono (Kerrick et al., 1973) o un metal precioso tal como el oro, lo cual se realiza en un sistema de vacío.

3. JUSTIFICACIÓN PARA SU USO

Las razones que justifican la gran aplicación del análisis de microsonda electrónica a la geología, particularmente en mineralogía y petrología, son: favorece el uso de las técnicas convencionales de preparación de secciones con sólo algunas modificaciones; es una técnica no destructiva; permite obtener de forma rutinaria un análisis elemental cuantitativo con una precisión en la región del 1% (para elementos mayores); permite la determinación de todos los elementos arriba del número atómico 10 con una gran precisión y sensibilidad, aunque con una menor sensibilidad para aquellos entre 5 y 10 (H, He y Li no son detectados); límites de detección (típicamente en la región de 50 ppm) lo suficientemente bajos para facilitar la determinación de elementos menores y trazas en muchos casos; tiempo de análisis relativamente corto (usualmente de 1 a 5 minutos); resolución espacial del orden de $1\mu\text{m}$, facilitando la obtención de la mayor parte de los rasgos de interés; permite el análisis *in situ* de granos minerales individuales con sus relaciones texturales no distorsionadas y visibles; permite analizar un espécimen grande; tiempo requerido para el cambio de especímenes muy corto.

Ríos (1999) y Castellanos (2001) llevaron a cabo análisis de microsonda electrónica para el estudio de la composición química de las fases minerales en las rocas metamórficas de la Formación Silgará en el Macizo de Santander, usando un analizador JEOL JXA-8800 del Departamento de Geociencias de la Universidad de Shimane, Japón.

3.1. Imágenes.

El EPMA permite obtener una gran variedad de imágenes (electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X y catodoluminiscencia), las cuales son utilizadas con el fin de documentar visualmente las características de una muestra.

- Imágenes de electrones secundarios (SEI): son obtenidas por el detector de electrones secundarios y reflejan la topografía de la muestra (Fig. 3a). De esta manera el EPMA trabaja como un microscopio electrónico de barrido (SEM). Las imágenes SEM pueden ser obtenidas para aumentos hasta de 100,000x para especímenes cubiertos con oro, con una resolución de casi 10-20 nm.
- Imágenes de electrones retrodispersados (BSE): son obtenidas por el detector de electrones retrodispersados y reflejan la composición del espécimen (Fig. 3b). El efecto de los electrones retrodispersados es más fuerte en elementos con masa atómica mayor, así los minerales “pesados” (menas, granate, espinela, etc.) serán más brillantes que los minerales “livianos” (silicatos, etc.). Esta herramienta ayuda a distinguir las diferentes fases minerales y la no homogeneidad en el mineral.
- Imágenes de rayos-X: son producidas por las señales de salida de los espectrómetros 1-5 (Fig. 3c). Cuando los espectrómetros son calibrados para elementos particulares, la imagen reflejará la concentración de cada elemento en el área escaneada, facilitando así el mapeo de rayos-X del elemento de las fases minerales.
- Imágenes de catodoluminiscencia (CL): (Fig. 3d). La CL (e.g., Hanchar & Rudnick, 1995; Kniseley & Laabs, 1973) es un método convencionalmente usado para analizar la estructura cristalina de un espécimen, incluyendo trazas de impurezas, defectos reticulares y distorsión cristalina. Algunos minerales emitirán luz en el espectro visible cuando son excitados por un haz de electrones. La microsonda electrónica utiliza un sistema de detección de catodoluminiscencia. Un cable de fibra óptica pasa la luz obtenida del microscopio óptico a un espectrómetro, facilitando al sistema medir las longitudes de onda de la luz que es emitida. La CL está completamente integrada con el sistema operativo de la microsonda electrónica permitiendo la adquisición simultánea de datos con imágenes electrónicas y datos elementales.

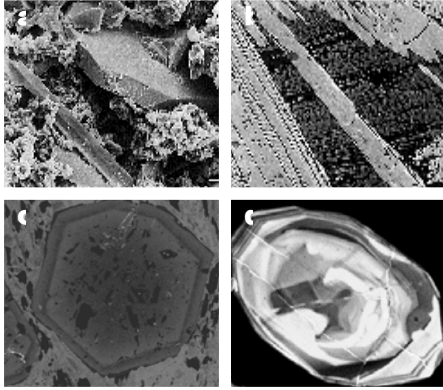
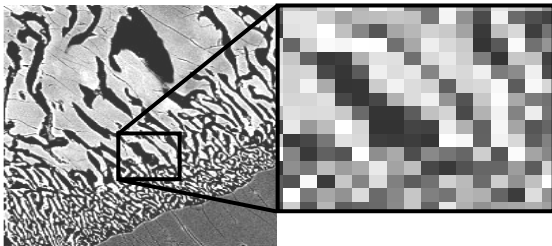


Fig. 3. Ejemplos correspondientes a imágenes de (a) electrones secundarios de cristal de feldespato potásico, tomado de <http://earth.es.huji.ac.il/machon/e-prob/gallery.htm>, (b) electrones retrodispersados de cristales de antofilita en talco, tomado de <http://earth.es.huji.ac.il/machon/e-prob/gallery.htm>, (c) rayos-X de un cristal de granate, tomado de <http://www.geo.umn.edu/orgs/whitney/Turkey.html>, (d) cátodoluminiscencia de un cristal de circón cuyos patrones vistos pueden ser útiles en la interpretación de sobrecrecimientos o alteración para estudios de geocronología U/Pb, tomado de <http://zephyr.rice.edu/departament/facilities/probe/ow>



<http://www.earth.ox.ac.uk/~davewa/research/eclogite/symplectites.html>.

Fig. 4. Imagen de electrones retrodispersados (BSE) de simplectita de clinopiroxeno-hornblenda-plagioclasa del Western Gneiss Complex, Noruega. (tomado de <http://www.earth.ox.ac.uk/~davewa/research/eclogite/symplectites.html>).

3.2. Técnicas analíticas.

Análisis cualitativo/semicuantitativo: permite identificar todas las fases elementales presentes en la muestra.

Análisis cualitativo/cuantitativo: permite determinar el porcentaje atómico y en peso de las fases presentes así como la fórmula estequiométrica de cada una de ellas.

Perfil composicional/Mapeo elemental: Al igual que como se produce el análisis puntual es posible programar el equipo para llevar a cabo un número de análisis a lo largo de una línea (perfil composicional) o como una red (mapeo elemental) (Fig. 5). Este tipo de perfiles permiten observar como varía la composición elemental de un mineral del núcleo al borde, y pueden luego ser calibrados con análisis cuantitativos. Estos mapas composicionales o elementales consumen tiempo, especialmente con relación a las imágenes con electrones retrodispersados. La adquisición de un mapa de resolución media (e.g., 512x512 píxeles) puede tomar de 8 a 12 horas. Esto dependerá de cuantos de los elementos de interés están presentes, pero para cada píxel se requiere una pequeña cantidad de tiempo para contar los rayos X (Fig. 4).

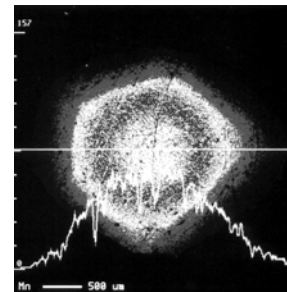


Fig. 5. Mapa de rayos X con perfil composicional, (Ríos 1999).

3.3. Análisis y procesamiento de Imágenes.

El análisis de imágenes involucra la evaluación y el procesamiento post-adquisición de una amplia variedad de información de una imagen digital. El procesamiento de la imagen permite tanto medidas de campo específicas (e.g. número de objetos, porcentaje de área) como medidas de rasgos específicos (e.g. tamaño, forma, escala de grises de objetos individuales). Como se mencionó previamente, el EPMA adquiere imágenes que deberían considerarse suministran información cualitativa. Es decir, el valor de cada píxel no debería considerarse que sea otra cosa que alguna cantidad relativa. Sin embargo, los píxeles y sus píxeles vecinos son informativos, y por lo tanto pueden ser clasificados, analizados, contados, produciendo

información espacial cuantitativa accesible a manejos de tipo estadístico.

4. CONCLUSIONES.

1. El análisis de microsonda electrónica EPMA es una técnica no destructiva de análisis elemental, la cual permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo de sustancias sólidas a escala micrométrica.
2. El análisis de imágenes por EPMA tiene una amplia variedad de aplicaciones en Ciencias de la Tierra, Ciencias Biológicas, Ciencias de Materiales, de Ingeniería, Arqueología y Ciencias Forenses.
3. Con la presentación de este trabajo se pretende plantear la opción de iniciar un proyecto de investigación interinstitucional e interdisciplinario con miras a la implementación y construcción de la técnica de microsonda electrónica EPMA en nuestro medio y a nuestro alcance.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a:

Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología "Francisco José de Caldas" COLCIENCIAS, proyecto de investigación 1102-05-083-95.

Universidad Industrial de Santander (Colombia).

Universidad de Shimane (Japón).

Agradecimientos especiales al Profesor Dr. Sc. Akira Takasu, quien aceptó y dirigió a los autores en los estudios de Maestría.

REFERENCIAS

- Bence, E. & Albee, A. (1968). Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *Journal of Geology*, Vol. 76, pp. 382-403
- Castellanos, O. (2001). Chemical composition of the rock-forming minerals in the Silgará formation and P-T conditions in the Mutiscua area, Santander Massif, Eastern Cordillera, Colombia. MSc Thesis, Shimane University, Matsue (Japan), 146pp.
- Hanchar, J. & Rudnick, R. (1995). Revealing hidden structures: the application of

cathodoluminescence and back-scattered electron imaging to dating zircons from lower crustal xenoliths. *Lithos*, Vol. 35, pp. 289-303.

Kerrick, D., Eminghizer, L., and Villaume, J. (1973). The role of carbon film thickness in electron microprobe analysis. *American Mineralogist*, Vol. 58, pp. 920-925.

Kniseley, R. & Laabs, F. (1973). Applications of cathodoluminescence in electron microprobe analysis: in Anderson CA, ed., *Microprobe Analysis*, Wiley, pp. 371-382.

Ríos, C. (1999). Chemical Compositions of the Constituent Minerals and P-T Conditions of the Low-grade Silgará Formation Metamorphic Rocks in the Santander Massif, Eastern Cordillera, Colombian Andes. MSc Tesis, Shimane University, Matsue (Japan), 207pp.

<http://earth.es.huji.ac.il/machon/e-prob/gallery.htm>
Electron Probe Image Gallery.

<http://zephyr.rice.edu/department/facilities/probe/exmt.html> *Oxidized and Exsolved Ti-bearing Magnetite Grain.*

<http://www.earth.ox.ac.uk/~davewa/research/eclogites/symplectites.html> *P-T path from Cpx-Hbl-Pl symplectites.*

<http://www.geo.umn.edu/orgs/whitney/shuswap.html>
Partial Melting & Tectonics.