

# fra Blæserør til Mikrosonde

af Ole Jørgensen

Blandt de mange undersøgelser der foretages af geologisk materiale hører også en bestemmelse af prøvernes kemiske sammensætning. Afhængig af materialets natur og den ønskede analyses nøjagtighed, kan sådanne bestemmelser foretages på vidt forskellig måde.

Den simpleste form for kemisk analyse man kan foretage er, at se på prøvens mineraler og derigennem få et indtryk af hvilke grundstoffer, der er til stede. Står man for eksempel med en kalksten, kan man med det samme sige, at den må indeholde omkring 40 % calciumoxid og en lignende mængde kuldioxid plus mindre mængder af magnesium-, silicium- og jernoxider. Er bjergarten enten for finkornet for direkte iagttagelse eller har den af andre grunde et udseende, så den ikke lader sig genkende umiddelbart, kan den underkastes en nærmere undersøgelse med lup eller mikroskop.

Man kan også underkaste sin bjergart en første kemisk analyse med ganske primitive midler. Drejer det sig således om en formodet kalkbjergart, kan man dryppe lidt fortyndet saltsyre på prøven. Begynder syren nu at bruse, er det tegn på, at der udvikles kuldioxid. Kalksten er jo kemisk set calciumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), og når denne reagerer med saltsyre ( $\text{HCl}$ ), dannes der calciumklorid ( $\text{CaCl}_2$ ), vand ( $\text{H}_2\text{O}$ ) og kuldioxid ( $\text{CO}_2$ ).

Naturligvis er det langt fra alle bjergarter og mineraler, der kan bestemmes med så simple midler. Op gennem det sekstende og syttende århundrede blev det imidlertid blandt bjergværksfolk en hel kunst at bestemme mineraler med, hvad vi i dag vil kalde primitive midler. Denne kunst var naturligvis ikke baseret på nogen særlig stor teoretisk viden om grundstoffernes kemi. Til gengæld havde man erhvervet sig en omfattende praktisk erfaring i at vurdere malmenes sammensætning, ved at se på farverne af slaggerne fra smelteovnene.

Den metode de gamle bjergværksfolk mestrede, bruges endnu ved den såkaldte blæserørsanalyse. Ved hjælp af et tyndt metalrør kan man blæse på en sprit- eller gasflamme, så man får en tynd stikflamme, hvis temperatur ligger mellem  $1000^\circ$  og  $1500^\circ$  C. Ved den høje temperatur kan man smelte borax eller soda, der holdes ind i flammen på en lille platintråd. I boraxen eller sodaen har man i forvejen blandet lidt pulver af det mineral, man ønsker at undersøge. Ved smeltningen opløses mineralet i flusmidlet (her borax eller soda), og efter en hurtig afkøling vil man få en

lille "glasperle", som er blevet farvet af de grundstoffer, der var i mineralet. Har man for eksempel smeltet et kobbermineral, vil perlens farve være irgrøn, var der kobalt i mineralet ville perlen have samme blå farve, som kendes fra Kgl. porcelæn. Jern ville derimod give en flaskegrøn farve (den grønne farve i ølflasker skyldes jernfarvning).

Mange grundstoffer danner imidlertid ikke farvede "glasser". Vil man påvise disse, må man bruge en anden teknik og her er den simpleste, flammefarvning. Ideen bag denne prøve er, at alle grundstoffer udsender lys med en karakteristisk farve, når de bringes til at gløde i gasform (luftform). Sagt mere teknisk, hvert grundstof har sit eget karakteristiske lys-spektrum.

For at udføre flammefarvningen bringer man først lidt af sit mineral i opløsning i en passende syre. Når mineralet er opløst dypper man sin platintråd i vædsken og stikker den derefter ind i en sprit- eller gasflamme, hvor de kemiske forbindelser fordampes og farver flammen. Er der nu natrium i mineralet, vil flammen blive stærkt gul. Kalium og calcium vil give flammen en violet farve. Kobber og barium giver grønne farver, medens lithium og strontiums farver er røde.

Alle disse metoder lider dog af en mangel. De fortæller ikke noget om, hvor meget der er af de enkelte grundstoffer. For at kunne skrive et minerals kemiske formel eller bruge en bjergartsanalyse til beregninger må man have en kvantitativ analyse. Man skal både vide hvilke grundstoffer, der er til stede og i hvor store mængder, de forekommer.

At lave en god kvantitativ analyse er en hel videnskab for sig, og det er normalt noget geologen overlader til en kemiker, der har specialiseret sig i den slags arbejde.

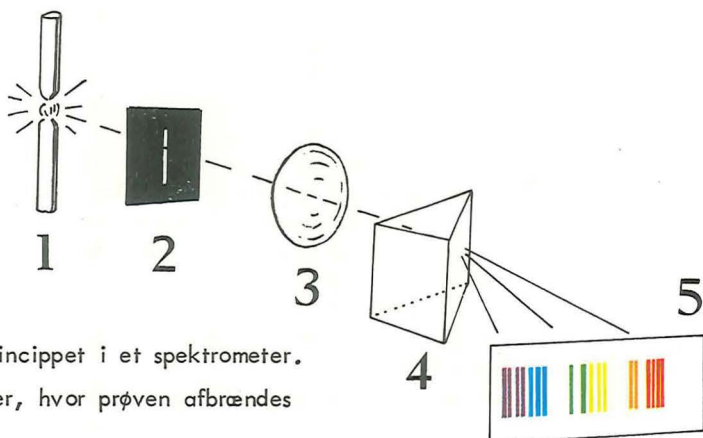
Uden at komme ind på detaljer skal princippet for en sådan analyse lige skitseres. For at kunne arbejde med materialet, må kemikeren først opløse bjergarten eller mineralet. Dette sker enten i syre eller hvis dette ikke er muligt ved en smeltning i soda og natriumhydroxid. Bagefter kan smeltmassen så opløses i vand eller syre.

Derefter begynder så et ofte langvarigt arbejde med kvantitativ adskillelse og udfældning af de enkelte grundstoffer, så deres mængder kan blive bestemt hver for sig. Af de 92 naturligt forekommende grundstoffer søger og bestemmer man normalt kun en lille snes stykker. Resten forekommer enten ikke i mineralerne eller findes kun i ringe mængde som "sporstoffer", der kun vanskeligt lader sig bestemme ved en almindelig "våd analyse".

Vil man imidlertid have sporstofferne med, må man foretage en spektralanalyse.

I princippet adskiller denne metode sig ikke fra den lige omtalte flammefarvning. Ved spektralanalysen anbringer man lidt af sin prøve mel-

lem to kulstænger, imellem hvilken man kan tænde en elektrisk lysbue (buelys). Når buen tændes fordamper prøven i den stærke varme (3000 °C) og de tilstedeværende grundstoffer udsender lys med hver sin karakteristiske farve. Disse farver kan det menneskelige øje ikke nå at opfange, men de kan registreres af et spektrometer. Dette instrument består i princippet af et linsesystem, der kan koncentrere lyset i et prisme, hvor det brydes og opløses i sine enkelte farver, så der fremkommer et spektrum (figur 1). Et sådant spektrum består af et større eller mindre antal linier af forskellig farve. Farvernes orden er den samme, som man kender fra en regnbue rød, gul, grøn, blå og violet. Hvert grundstof i det periodiske system har sit karakteristiske spektrum af linier, som kan bruges til identifikation af stoffet.



Figur 1. Princippet i et spektrometer.

1. Kulstænger, hvor prøven afbrændes
2. Blænde
3. Linse, som samler lyset i prismet
4. Prisme, som bryder lyset
5. Fotografisk plade med spektrum

Selve spektralanalysen foregår nu på den måde, at man først fotograferer prøvens spektrum og ser, hvilke spektrallinier, den indeholder, og dermed hvilke grundstoffer, der er til stede. Derefter laver man sig nogle standarder, der indeholder kendte mængder af de grundstoffer, man ønsker at bestemme kvantitativt. Standarderne afbrændes og spektrene fotograferes ligesom det skete med prøven. Ved nu at sammenligne sværtningen af de fotografiske plader, kan man få et mål for grundstoffernes koncentration i prøven, idet spektralliniernes lysstyrke - og dermed sværtningen af den fotografiske plade - stiger med stofkoncentrationen.

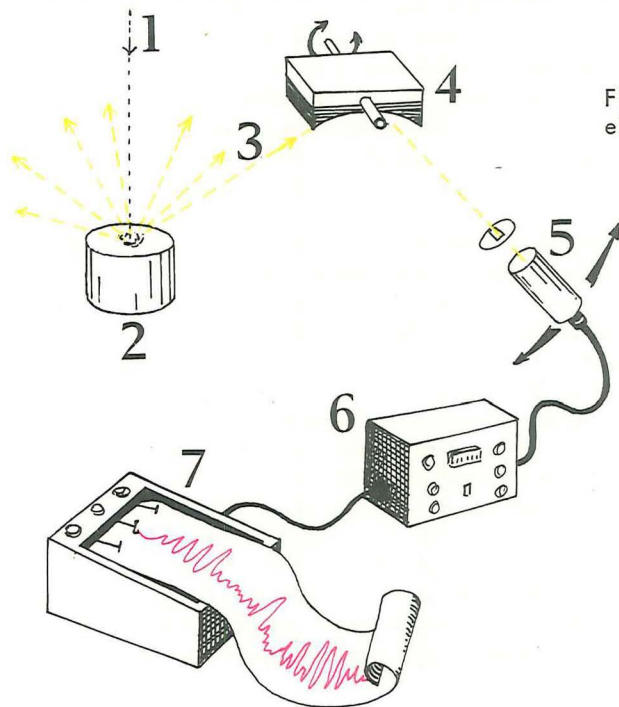
Trods alle fordele ved de beskrevne metoder lider de dog alle af to mangler. For det første tager de lang tid at udføre og for det andet går prøven altid til grunde ved analysen.

Siden anden verdenskrig er der dog udviklet et apparat, som synes at være en ønskedrøm for enhver, der arbejder med grundstofanalyser. Dette apparat kaldes en elektron-mikrosonde.

Takket være en bevilling på 1,1 millioner kroner fra Statens Videnskabsfond har det været muligt at indkøbe og opstille et sådant instrument i institut for mineralogi ved Københavns Universitet.

Elektron-mikrosonden minder både i princip og arbejdsmåde meget om det lige omtalte spektrometer. Forskellen er, at medens spektrometret arbejder med synligt lys, er mikrosonden indrettet til røntgenstråler.

Røntgenstråler og synligt lys er begge elektromagnetiske bølger, der dannes, når atomernes elektroner skifter bane omkring atomkernen. Forskellen mellem de to slags stråling er bølgelængden og det sted i atomets elektronsystem, hvor de dannes. Medens synligt lys dannes ved elektronspring i atomernes ydre elektronsystemer, opstår røntgenstråler i de inderste. Dette har til følge, at røntgenstråler har en meget kortere bølgelængde end synligt lys.



Figur 2. Princippet i en elektron-mikrosonde.

1. Elektronstråle
2. Præparat
3. Røntgenstråler
4. Analysekrystal
5. Proportional tæller
6. Forstærker
7. Skriver

Hvert grundstof har sit karakteristiske røntgenspektrum, ligesom der var et karakteristisk lysspektrum til hvert grundstof.

For at få grundstofferne til at udsende røntgenstråling beskyder man prøven med en elektronstråle i mikrosonden. På grund af den korte bølgelængde kan man imidlertid ikke bruge et glasprisme til at bryde røntgenstrålerne i. For at få et røntgenspektrum må man anvende en passende krystal af for eksempel ammonium-dihydrogenphosphat, lithiumflourid eller blystearat. Disse krystaller er anbragt inden i mikrosonden, hvor de rammes af røntgenstrålerne fra prøven. Røntgenspektret fremkommer nu ved, at dreje analysekrystallen om sin vandrette akse, således at vinklen mellem den indfaldende stråle og krystaloverfladen ændres. Ved hver indstilling opnår man, at kun stråling med en bestemt bølgelængde reflekteres. Jo større vinklen er mellem krystallen og den indfaldende stråle, jo længere bølgelængde har den reflekterede røntgenstråling i den samme krystal (figur 2).

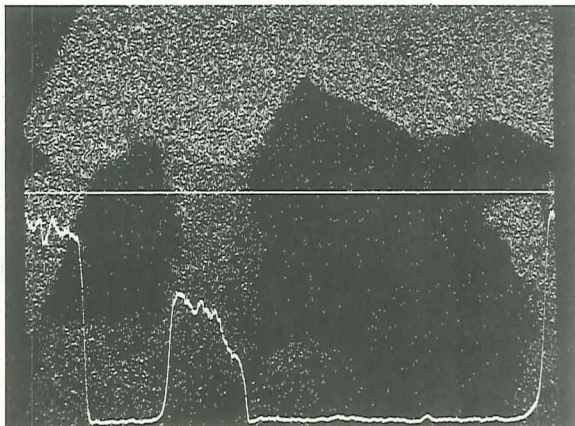
Til at registrere røntgenspektret er lys-spektrografens fotografiske plade erstattet med et elektrisk tællerrør, der er følsomt overfor røntgenstråling. Ved hjælp af et sindrigt mekanisk system, indstilles tællerrøret hele tiden således, at det opfanger den reflekterede stråling, der kommer fra krystallen, når denne drejes. Tællerrøret er af den type, der teknisk betegnes som en proportionaltæller, det vil sige, at den strøm der går gennem røret er proportional med strålingens styrke. For at apparatet kan fungere, må tællerrørets strøm først gå gennem en række elektriske apparater, hvor den forstærkes og omdannes til elektriske impulser, der kan registreres på en skriver eller i et tælleværk. Et røntgenspektrum kommer til at se ud som en meget bugtet kurve, hvor de stejle toppe svarer til spektrallinierne på en fotografisk plade fra en lysspektrograf.

Målinger på mikrosonden foretages i princippet på samme måde som med en lysspektrograf.

Ønsker man for eksempel af måle calciumindholdet i en plagioklas, anbringer man først en calciumstandard i mikrosonden, tænder for elektronstrålen og finder en af calciums karakteristiske røntgenlinier, ved at indstille instrumentets analysekrystaller på den rette bølgelængde. Derefter erstatter man standarden med sin plagioklasprøve. Af skriverudslaget kan man nu bestemme forholdet mellem røntgenintensiteten i prøve og standard og da man kender calcium-koncentrationen i standarden, kan prøvens calcium-koncentration bestemmes ved simpel proportionalitet. Når mikrosonden først er indstillet på de rette arbejdsbetingelser, kan målinger af denne type udføres meget hurtigt. Med lidt øvelse kan man godt lave 100 plagioklas målinger på en time, et arbejde der i bedste fald ville tage en lille uges tid, hvis de skulle udføres med traditionelle metoder.

Dette er dog kun en af de måder en mikrosonde kan bruges på. En anden teknik tillader, at man laver billeder af sit præparat, som direkte viser, hvorledes grundstofferne fordeler sig. Har man for eksempel et py-

roxenkorn og ønsker at undersøge jern's fordeling, indstiller man først analysekrystallerne på den rette bølgelængde og lader derefter mikrosondens elektronstråle skanne hen over kornet, på samme måde som elektronstrålen i et fjernsyn skanner hen over fjernsynsskærmen. I hvert punkt hvor elektronstrålen rammer, vil man nu få oplysninger om den kemiske sammensætning. Lader man disse informationer gå via tællerrørene og deres elektronik ind på en billedskærm, af samme type som anvendes i et fjernsyn, vil man få et billede, der består af små lysende punkter, et for hver gang elektronstrålen rammer et sted i prøven, hvor der er jern. (figur 3).



Figur 3. Koncentrationsbillede af jern i et pyroxenkorn. Det hvidprikkede område viser, hvor der er stor jernkoncentration. I det sorte område findes et plagioklaskorn med ringe jernkoncentration.

Den vandrette hvide linie i billedets midte angiver, hvor der er foretaget en "linieanalyse", det vil sige her har elektronstrålen kørt over en enkelt gang. Resultatet af linieanalysen ses på den bugtede kurve nederst i billedet. Jo højere kurven ligger over grundlinjen, desto højere calciumkoncentration er der på det pågældende sted.

Mikrosondens store fordel ligger i, at den giver mulighed for at foretage analyser som ikke kunne være udført med klassiske metoder. På grund af elektronstrålens ringe tykkelse (1/1000 mm i diameter) kan man foretage analyser på ganske små områder. For eksempel er det ikke særlig vanskeligt at gå helt ud i korngrænsen mellem to mineralkorn, og se hvorledes den kemiske sammensætning varierer her.

Mikrosonden har også en anden fordel frem for de tidligere beskrevne analysemetoder. Ved en mikrosondeanalyse destrueres prøverne ikke af elektronstrålen. Dette har jo særlig betydning ved sjældne prøver, som for eksempel månemateriale, der foruden til kemisk analyse også skal bruges til andre undersøgelser.

*Ole Jørgensen*