JYX JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ

This is a self-archived version of an original article. This version may differ from the original in pagination and typographic details.

Author(s): Romppanen, Sari; Kaski, Saara; Häkkänen, Heikki

Title: Laserspektroskopia mineraalianalytiikassa : nopeasti ja tehokkaasti monipuolista informaatiota mineraaleista

Year: 2022

Version: Published version

Copyright: © 2022 Suomen geologinen seura

Rights: In Copyright

Rights url: http://rightsstatements.org/page/InC/1.0/?language=en

Please cite the original version:

Romppanen, S., Kaski, S., & Häkkänen, H. (2022). Laserspektroskopia mineraalianalytiikassa : nopeasti ja tehokkaasti monipuolista informaatiota mineraaleista. Geologi, (1), 11-17. https://www.geologinenseura.fi/sites/geologinenseura.fi/files/geologi_-_artikkelit/geologi_2022_1_1_romppanen_ym_laserspektroskopia.pdf

Laser-indusoitua plasmaa spodumeeni-pegmatiitista

Laserspektroskopia mineraalianalytiikassa

– Nopeasti ja tehokkaasti monipuolista informaatiota mineraaleista

SARI ROMPPANEN, SAARA KASKI JA HEIKKI HÄKKÄNEN

Laserspektroskopiset menetelmät ovat nopeita ja tehokkaita mineraalitutkimuksen keinoja, koska analyysi voidaan tehdä suoraan näytteen pinnalta ja jopa metrien päästä kohteesta. Nykyteknologian ansiosta laserspektroskopian laitteistoja voidaan lisäksi miniatyrisoida, ja siten ne soveltuvat etämittauksiin esimerkiksi maastossa, linjastolla tai kaivoksessa (*in situ*). Tässä artikkelissa esitellään laser-indusoitu plasmaspektroskopia (LIBS), laser-indusoitu luminesenssispektroskopia ja Raman-spektroskopia, joilla saadaan näytteistä toisiaan täydentävää informaatiota (Romppanen 2021).

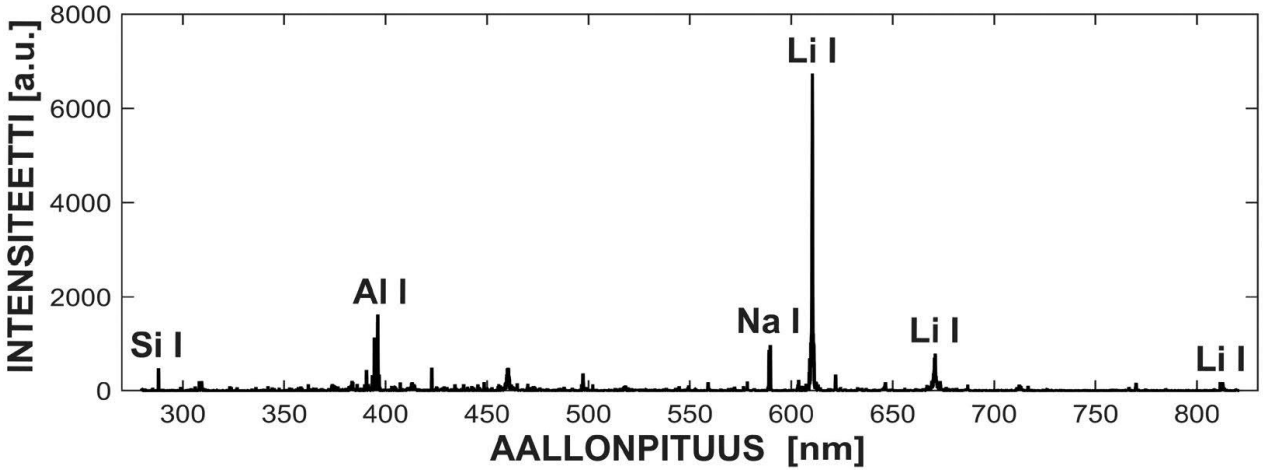
Tunnetuimmat esimerkit laserspektroskopian soveltuvuudesta mineraalianalytiikassa löytyvät Marsista, sillä planeetalla vuodesta 2012 toimineessa Nasan Curiosity-mönkijän ChemCam-laitteistossa on LIBS-analysaattori ja viime vuonna laskeutuneen Perseverancen SuperCam-laitteistoon valittiin etämittauksiin soveltuvat LIBS- ja Raman-spektrometrit.

Laser-indusoitu plasmaspektroskopia (LIBS)

Laser-indusoidussa plasmaspektroskopiassa (*Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS*) laserpulssi irrottaa pienen osan näytteen pinnasta muodostaen plasmaa. Analysoitavasta materiaalista peräisin olevat ionit ja atomit virittyvät plasmassa ja palatessaan perustilaan ne lähettävät kullekin alkuaineelle ominaista valoa, josta voidaan mitata LIBS-spektri. Laser-indusoidun plasman lähettämän valon analysoiminen siis paljastaa mittauspisteessä olevan mineraalin kemiallisen koostumuksen, sillä alkuaineiden pitoisuudet ovat verrannollisia spektriviivojensa voimakkuuksiin. LIBS-spektroskopialla voidaan mitata käytännössä kaikki jaksollisen järjestelmän alkuaineet ja se on herkkä menetelmä myös kevyiden alkuaineiden, kuten litiumin ja berylliumin määrittämiseen (Romppanen ym. 2021a). Tämä voidaan havaita esimerkiksi spodumeenin LIBS-spektrin voimakkaasta litiumin spektriviivasta (kuva 1).

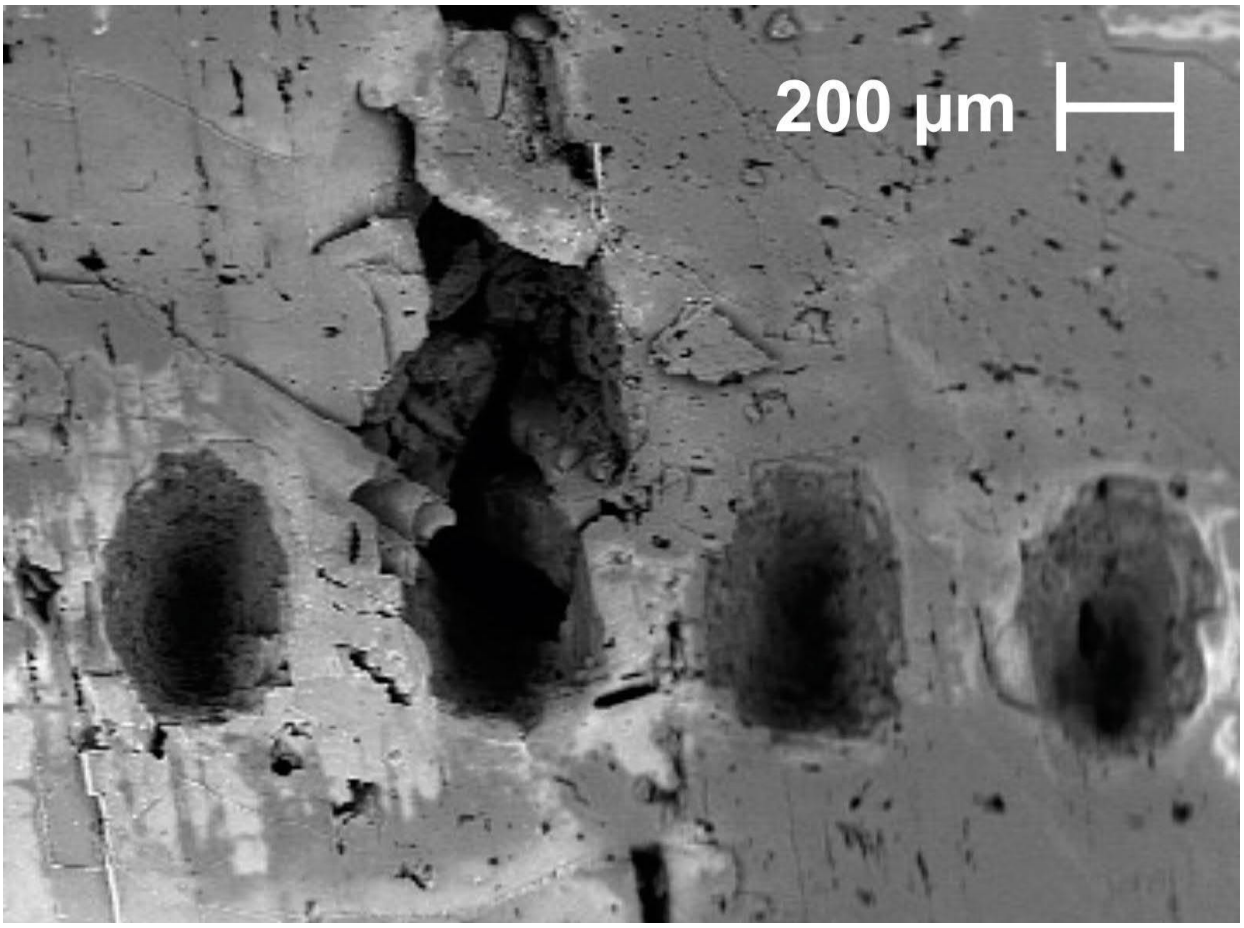
LIBS-mittaus on nopea ja se voidaan tehdä suoraan kiven pinnasta ilman näytekäsittelyä: tarvittaessa voidaan käyttää muutamaa laserpulssia näytepisteen puhdistamiseen. Lähtökohtaisesti analyysiin tarvittava näytemäärä on kooltaan nanogrammoja ja esimerkiksi kuvassa 2 nähdään viiden laserpulssin tekemiä kraattereita kalsiitin pinnassa. Kraatterin koko riippuu analyysilaitteistosta: tyypillisesti plasma muodostetaan halkaisijaltaan noin 100 µm alueesta. Koska mittaus onnistuu myös hyvin paljon pienemmästäkin alueesta, menetelmä soveltuu myös pienten kiteiden tai fluidisulkeumien analyysiin. Käsikäyttöisten LIBS-analysaattorien avulla voidaan tutkia kivien koostumuksia myös maastossa.

LIBS-mittauksella voidaan määrittää pitoisuus ppm-tasolla, riippuen analysoitavasta alkuaineesta ja näytemateriaalista. Kalibrointi tulee kuitenkin tehdä hyvin samankaltaisilla näytteillä, sillä kuten muillakin laserablaatioon perustuvilla menetelmillä (esim. LA-ICP-MS), mittaustuloksiin vaikuttaa niin sanottu matriisiefekti. Tämä tarkoittaa sitä, että esimerkiksi



Kuva 1. Spodumeenin LIBS-spektri, johon on tunnistettu plasmasta havaitut pääalkuaineet (Si = pii, Al = alumiini, Na = natrium, Li = litium). Spektroskopian merkintätapa I tarkoittaa, että kyseisestä alkuaineesta on havaittu atomiemissio, ionin tapauksessa käytettäisiin II ja III jne., riippuen varausluvusta. Intensiteetin yksikkö a. u. (*arbitrary units*), kertoo intensiteetin eli valon voimakkuuden olevan suhteellinen arvo, joka riippuu mm. mittauslaitteesta ja -menetelmästä.

Figure 1. The LIBS spectrum of spodumene shows the emission lines of the major elements (Si = silicon, Al = aluminium, Na = sodium, Li = lithium) observed from plasma. The spectroscopic notation I defines, that the line originates from atomic emission – the ionic emission would be marked II, III etc depending on the charge. In the Fig. *intensiteetti* represents intensity and *aallonpituus* stands for wavelength. The values of intensity depend on the measurement device and parameters and therefore presented as a. u. (arbitrary units).



Kuva 2. LIBS-mittauksessa laserpulssi irrottaa pienen määrän näytettä plasmaksi, josta mineraalin alkuaineet voidaan tunnistaa. Laserablaation (248 nm KrF-laser, 5 pulssia) tekemät neljä kraatteria on kuvattu pyyhkäisyelektronimikroskoopilla kalsiitin pinnasta.

Figure 2. In a LIBS measurement a small amount of material is ablated by a laser pulse into plasma, from which the elements of the mineral can be determined. The image of four craters (248 nm KrF laser, 5 pulses) on the surface of calcite was taken with a scanning electron microscope (SEM).

mineraalin koostumus vaikuttaa plasmaan irronneiden alkuaineiden määrään ja siksi näytteen pitoisuusanalyysi on useimmiten semi-kvantitatiivinen. CF-LIBS-tekniikassa (*calibration-free LIBS*) pitoisuus määritetään spektristä laskennallisesti, mutta menetelmä on vielä kaukana siitä, että sitä voitaisiin käyttää onnistuneesti mineraali- ja kivinäytteiden rutiinianalyysissä.

Monimuuttujamenetelmien avulla LIBS-spektrejä voidaan käyttää myös mineraalien tunnistamiseen (Romppanen ym. 2017, 2021a; Romppanen 2021). Yleisemmin LIBS-spektroskopian sovelluksia geokemiallisessa tutkimuksessa esitellään tuoreessa kooste-artikkelissa (Harmon & Senesi 2021).

Laser-indusoitu luminesenssispektroskopia

Mineraalien luminesenssi on tyypillisesti seurausta luminesenssiaktivaattorien virittymisestä. Näiden ionien tai molekyylien viritystilan purkautuessa energia vapautuu säteilynä eli luminesenssina aktivaattorille ominaisella aallonpituudella. Jos tämä aallonpituus sisältyy näkyvän valon aallonpituusalueeseen (n. 420–700 nm), voidaan voimakas luminesenssi myös nähdä paljain silmin.

Siinä missä katodoluminesenssin viritys tehdään elektronisuihkulla, laser-indusoidussa luminesenssissa virittämiseen käytetään nimensä mukaisesti laservaloa. Mineralogisessa

tutkimuksessa viitataan laser-indusoituun luminesenssiin välillä myös nimellä fotoluminesenssi (*photoluminescence*), vaikkeivat termit olekaan suoraan synonyymejä keskenään: fotoluminesenssi kun kattaa muutkin virityksen valonlähteet kuin laserin.

Koska laser on tehokas, sillä havaitaan helposti ppm-pitoisuuksina esiintyviä luminesenssiaktivaattoreita. Jos mineraali sisältää useita luminenssiaktivaattoreita, viritysaallonpituutta säätämällä voidaan valikoida mikä tai mitkä niistä virittyvät. Mineraalien tyypillisin aktivaattori-ioni lienee Mn^{2+}, joka voi korvata kalsiumia fosfaateissa, karbonaateissa ja silikaateissa. Myös monet harvinaiset maametallit voivat aiheuttaa voimakkaan luminesenssin mineraaleissa (Romppanen ym. 2021b). Harvinaisten maametallien luminesenssit ovat tyypillisesti kapeita piikkejä, joiden emissioaallonpituuteen isäntämineraali ei vaikuta merkittävästi. Tämä tarkoittaa, että tietty REE^{3+}-luminesenssi voidaan havaita aina lähes samalla aallonpituusalueella mitatussa spektrissä.

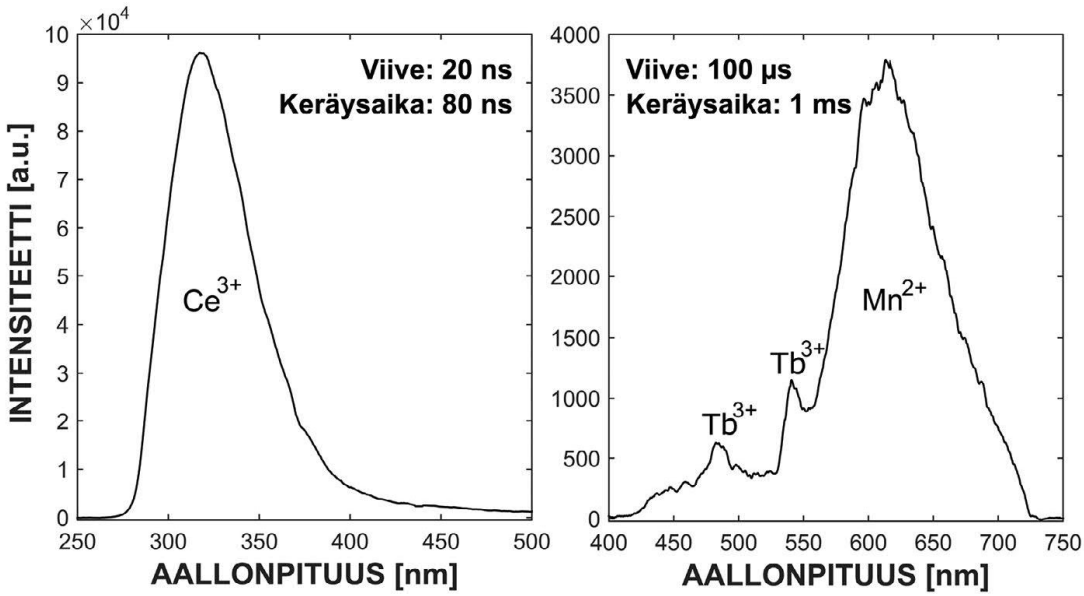
Jos mineraalin luminesenssin viritykseen käytetään laserpulssia, voidaan luminesenssiaktivaattorit tunnistaa niiden erilaisen aikakäyttäytymisen avulla. Luminesenssi voidaan jakaa nopeaan fluoresenssiin ja hitaampaan fosforesenssiprosessiin. Nämä voidaan karkeasti jaotella siten, että fluoresenssi voidaan havaita vain niin kauan kuin kohdetta viritetään, mutta fosforenssin purkautuminen voi kestää jopa useita minuutteja virityksen jälkeen. Esimerkki mittauksesta eri aikaikkunoissa fluoriapatiittinäytteestä on esitettynä kuvassa 3. Kuvassa ceriumin (Ce^{3+}) luminesenssi nähdään hyvin pian laserpulssin jälkeen, mutta se myös sammuu hyvin nopeasti: kun mitataan pidemmän ajan kuluttua, luminesenssispektriä dominoivat terbium (Tb^{3+}) ja mangaani (Mn^{2+}).

Luminesenssitutkimuksella voidaan mineralogiassa hivenaineiden tunnistamisen lisäksi saada tietoa niiden sijoittumisesta mineraalihilaan sekä ionien hapetusluvuista. Toisaalta luminesenssia ei kaikista mineraaleista välttämättä havaita, sillä ne sisältävät usein myös luminesenssin sammuttaja-aineita. Esimerkiksi monissa rautarikkaissa mineraaleissa viritystila ei pääse purkautumaan valona vaan luminesenssi ikään kuin sammuu mineraalihilassa. Mineraalit voivat sisältää myös luminesenssia voimistavia herkistäjäaineita. Laser-indusoidun luminesenssispektroskopian sovelluksia mineralogisessa tutkimuksessa käsittelee laajasti Michael Gaftin, Renata Reisfeldin ja Gérard Panczerin vuonna 2015 kirjoittama teos.

Raman-spektroskopia

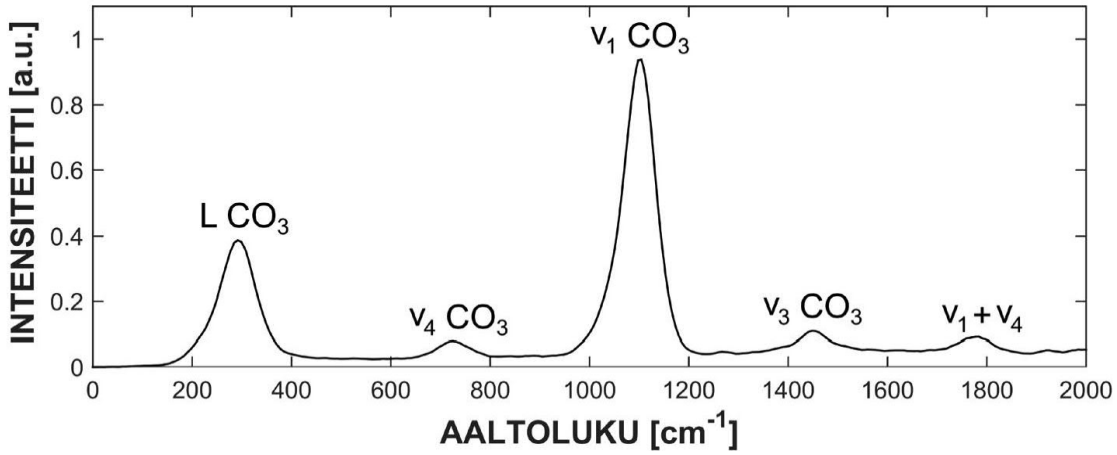
Raman-spektroskopia on näytettä tuhoamaton, nopea ja tehokas menetelmä, jonka avulla voidaan tunnistaa mineraaleja ja niiden rakenteita. Mittauksessa mineraalin pintaa valaistaan laservalolla, jolloin molekyylien tunnusomaiset värähdykset muuttavat pinnasta sironneen valon taajuutta (nk. Raman-sironta). Esimerkiksi kalsiitin ($CaCO_3$) Raman-spektrissä (kuva 4) voidaan nähdä karbonaatin eri värähdyksiä ja niiden yhdistelmiä. Mineraalien tunnistus pohjautuu usein siihen, että mitattua spektriä verrataan spektrikirjastoaineistoon, joissa suurin ja käytetyin lienee RRUFF (https://rruff.info/).

Raman-mittaus soveltuu erinomaisesti myös pienten kiteiden tai fluidisulkeumien analyysiin. Koska Raman-mittaus on näytettä tuhoamaton tutkimusmuoto, se sopii hyvin myös arvokkaiden materiaalien kuten jalokivien määritykseen. Raman-mikroskooppien käyttö onkin lisääntynyt viime vuosina voimakkaasti geologisessa ja gemmologisessa tutkimuksessa. Tunnistamisen lisäksi Raman-spektroskopia antaa tietoa mineraalien muodostumishistoriasta. Raman-spektroskopian käytöstä mineralogiassa ja geokemiasta voi lukea lisää muun muassa lähteistä Nasdala ym. (2004) ja Nasdala & Schmidt (2020).



Kuva 3. Aikaerotteisella laser-indusoidulla luminesenssispektroskopialla voidaan viritysaallonpituudella 248 nm erottaa fluoriapatiitissa eri luminesenssiaktivaattoreita. Nopea ceriumin (Ce^{3+}) luminesenssi nähdään kuvassa vasemmalla jo 20 nanosekunnin kuluttua virittävän laserpulssin jälkeen, kun taas mangaanin (Mn^{2+}) luminesenssivyö ja terbiumin (Tb^{3+}) kapeammat, REE^{3+} luminesensseille tyypilliset piikit, kehittyvät myöhemmin.

Figure 3. Time-resolved laser-induced luminescence can be used to distinguish different luminescence activators. Using excitation wavelength 248 nm for fluorapatite sample, the fast luminescence of cerium (Ce^{3+}) can be seen already after 20 ns from the laser pulse, whereas the broad luminescence band of manganese (Mn^{2+}) and the narrow peaks of terbium (Tb^{3+}), typical to REE^{3+} luminescence appear later. In the Fig. *viive* stands for delay, *keräysaika* for the gate time, *intensiteetti for* intensity, and *aallonpituus* for wavelength.



Kuva 4. Kalsiitin Raman-spektri tunnistettuine normaalivärähdyksineen. Värähdykset eli atomien kollektiiviset liikkeet voidaan ilmaista kiteen tai molekyylien normaalivärähdyksien eli -moodien avulla. Kalsiitin Raman-spektrin normaalivärähdykset merkitsevät karbonaatin (CO_3) heilahtelua eli libraatiota (L), tasotaivutusta (v4), symmetristä venytystä (v1) ja antisymmetristä venytystä (v4). Viimeinen piikki on värähdysmoodien v1 ja v4 yhdistelmä.

Figure 4. The Raman spectrum of calcite with recognized modes. Vibrations, i.e., collective movements of atoms can be expressed as normal vibrations or normal modes of crystal or molecule. The peaks of calcite's Raman spectrum represent carbonate's libration (L), in-plane bend (v4), symmetric stretch (v1), and antisymmetric stretch (v3). The last peak is a combination of vibrational modes v1 and v4. In the Fig. *intensiteetti* stands for intensity and *aaltoluku* for wavenumber.

Raman-mittauksen suurimpana haasteena lienee luminesenssi, joka lähtökohtaisesti on moninkertaisesti voimakkaampaa kuin Raman-sironta. Mikäli mineraalissa on luminesenssiaktivaattoreita, niiden voimakas signaali saattaa peittää kokonaan tai suurimmilta osin Raman-spektripiikit. Aikaerotteinen Raman-spektroskopia (*Time-gated Raman*), jonka tekniikkaa on kehitetty erityisesti Oulun yliopistossa, mahdollistaa mittaukset myös voimakkaasti luminesoivista mineraaleista. Menetelmän avulla voidaan mitata Raman-signaali ennen kuin luminesenssi ehtii kehittyä mineraalissa (Romppanen ym. 2020). Aikaerotteisen Raman-spektroskopian etu on myös se, etteivät valoisatkaan olosuhteet häiritse mittausta.

Yhteenveto

Moderni aikaerotteinen laserspektroskopia mahdollistaa mineraalien ja alkuaineiden selektiivisen analyysin mineraali- ja kivinäytteistä. Kullakin menetelmällä on omat etunsa ja niitä voidaan pitää toisiaan täydentävinä: laser-indusoidulla plasmaspektroskopialla (LIBS) saadaan selville mineraalin alkuainekoostumus, laser-indusoidulla luminesenssispektroskopialla voidaan havaita hyvinkin pieninä pitoisuuksina esiintyvät luminesenssin aiheuttavat alkuaineet – erityisesti harvinaiset maametallit – sekä aikaerotteinen Raman-spektroskopia auttaa tunnistamaan molekyylien värähtelyiden perusteella myös luminesoivat mineraalit.

Kiitokset

Tämä artikkeli liittyy tutkimukseen, jota rahoittivat Suomen Akatemia ja K. H. Renlundin säätiö. Lisäksi Sohlbergin rahasto (Suomen Tiedeseura) mahdollisti tutkimuksen tulosten esittämisen useissa kansainvälisissä ja kansallisissa konferensseissa. Kirjoittajat haluavatkin kiittää rahoittajia sekä muita tutkimukseen liittyviä yhteistyötahoja, -yrityksiä ja muita mukana olleita.

FT SARI ROMPPANEN
(sari.marianne.romppanen@gmail.com)
Jyväskylän yliopisto

FT SAARA KASKI
(saara.kaski@jyu.fi)
Jyväskylän yliopisto

FT HEIKKI HÄKKÄNEN
Jyväskylän yliopisto

SR on geologi, joka on väitellyt vastikään laserspektroskopian käytöstä litiumia ja harvinaisia maametalleja sisältävien mineraalien analytiikassa. Lisäksi SR on Geologin uusi päätoimittaja.

SK on kemian yliopistonopettaja. Hän toimi Suomen Akatemian Mineraalivarat ja korvaavat materiaalit – MISU -akatemiaohjelman rahoittamissa hankkeissa "Harvinaisten maametallinen nopea mineraalianalytiikka laserspektroskopialla – LaseREE" konsortion johtajana (2014–2019) ja Uudet laser- ja spektrianalyysimenetelmät kaivosmittauksiin ja kaivannaisten in situ-tutkimuksiin" osahankkeen johtajana (2015–2019).

HH on työskennellyt vuosikymmenten ajan spektroskopian parissa, erityisesti erilaisissa laser-indusoituun luminesenssispektroskopiaan ja LIBS-spektroskopiaan liittyvissä materiaali- ja mineraalitutkimuksissa.

Summary

Laser spectroscopy in mineral analytics – Versatile information quickly from minerals

Laser-spectroscopic methods are fast and effective in mineral analysis, as the measurements can be performed directly from the sample surface even from several meters distance and without time-consuming preparations. The most famous example of the use of these in mineral analytics occurs in Mars; Mars rover Curiosity contains LIBS-analyser and Perseverance LIBS and Raman techniques.

In a laser-induced breakdown spectroscopic (LIBS) measurement, the focused laser beam forms plasma on the sample surface. Hot plasma contains excited ions, atoms, and molecules which emit characteristic light. The chemical composition of the sampled spot can be reached even as levels of ppm. LIBS is especially good at detecting light elements, e.g., lithium and beryllium.

When laser light excites the so-called luminescence activators in minerals, luminescence emission can be observed. For example, manganese as Mn^{2+} is the most typical activator, and can replace calcium in phosphates, carbonates, and silicates. Multiple rare earth elements, REEs, can also act as luminescence activators and therefore especially time-resolved laser-induced luminescence spectroscopy is a sensitive, effective, and fast method analysing them.

In Raman spectroscopy, the characteristic vibrations of chemical bonds can be used to mineral identification. Raman spectroscopy is a non-destructive and effective analysis method and therefore used, e.g., in gemmology. Time-gated Raman can be used to measure also luminescent minerals, as the technique provides means for measuring the Raman-spectrum before a disturbing strong luminescence signal forms.

Lähdeluettelo

Gaft, M., Reisfeld, R. & Panczer, G., 2015. Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer, Heidelberg, 356 s.

Harmon, R. S. & Senesi, G. S., 2021. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – A geochemical tool for the 21st century. Applied Geochemistry 128, 104929. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104929

Nasdala, L., Smith, D. C., Kaindl, R. & Ziemann, M. A., 2004. Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research. Teoksessa: Beran, A. & Libowitzky, E. (toim.), Spectroscopic methods in mineralogy. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, Budapest, European Mineralogical Union (EMU), 281–343. https://doi.org/10.1180/EMU-notes.6.7

Nasdala, L. & Schmidt, C., 2020. Applications of Raman spectroscopy in mineralogy and geochemistry. Elements 16, 99–104. https://doi.org/10.2138/gselements.16.2.99

Romppanen, S., 2021. Laser-spectroscopic studies of rare earth element- and lithium-bearing minerals and rocks. Jyväskylän yliopisto, Jyväskylä, 66 s. http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-39-8689-6

Romppanen, S., Häkkänen, H. & Kaski, S., 2017. Singular value decomposition approach to the yttrium occurrence in mineral maps of rare earth element ores using laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 134, 69–74. https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.06.002

Romppanen, S., Pölönen, I., Häkkänen, H. & Kaski, S., 2021a. Optimization of spodumene identification by statistical approach for laser-induced breakdown spectroscopy data of lithium pegmatite ores. Applied Spectroscopy Reviews. https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1963977

Romppanen, S., Häkkänen, H. & Kaski, S., 2021b. Laser-induced timeresolved luminescence in analysis of rare earth elements in apatite and calcite. Journal of Luminescence 233, 117929. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117929

Romppanen, S., Häkkänen, H., Kekkonen, J., Nissinen, J., Nissinen, I., ym., 2020. Time-gated Raman and laser-induced breakdown spectroscopy in mapping of eudialyte and catapleiite. Journal of Raman Spectroscopy 51, 1462–1469. https://doi.org/10.1002/jrs.5622