



# Общая геохимия

## Лекция 10-11

Аналитические методы в геохимии.

Методы анализа называют

- **химическими,**
- **физико-химическими,**
- **физическими**

в зависимости от того, в какой мере определение химического состава вещества данным методом основано на использовании

**химических реакций или  
физико-химических и  
физических процессов.**

Физико-химические и физические методы называют инструментальными, так как они требуют применения приборов, измерительных элементов.

**Принцип определения химического состава любыми методами один и тот же: состав вещества определяется по его свойствам.**

*Например, спектры испускания, поглощения и отражения веществом излучений имеют*

ISSN 0459-0856

Физические  
и физико-химические  
методы анализа  
при геохимических  
исследованиях

1986

ТРУДЫ ВСЕГЕИ том 338

Методы  
минералогических  
исследований

СИНГРАДВО ОУЧЕБНИК



1985



A Pearson Education Print on Demand Edition

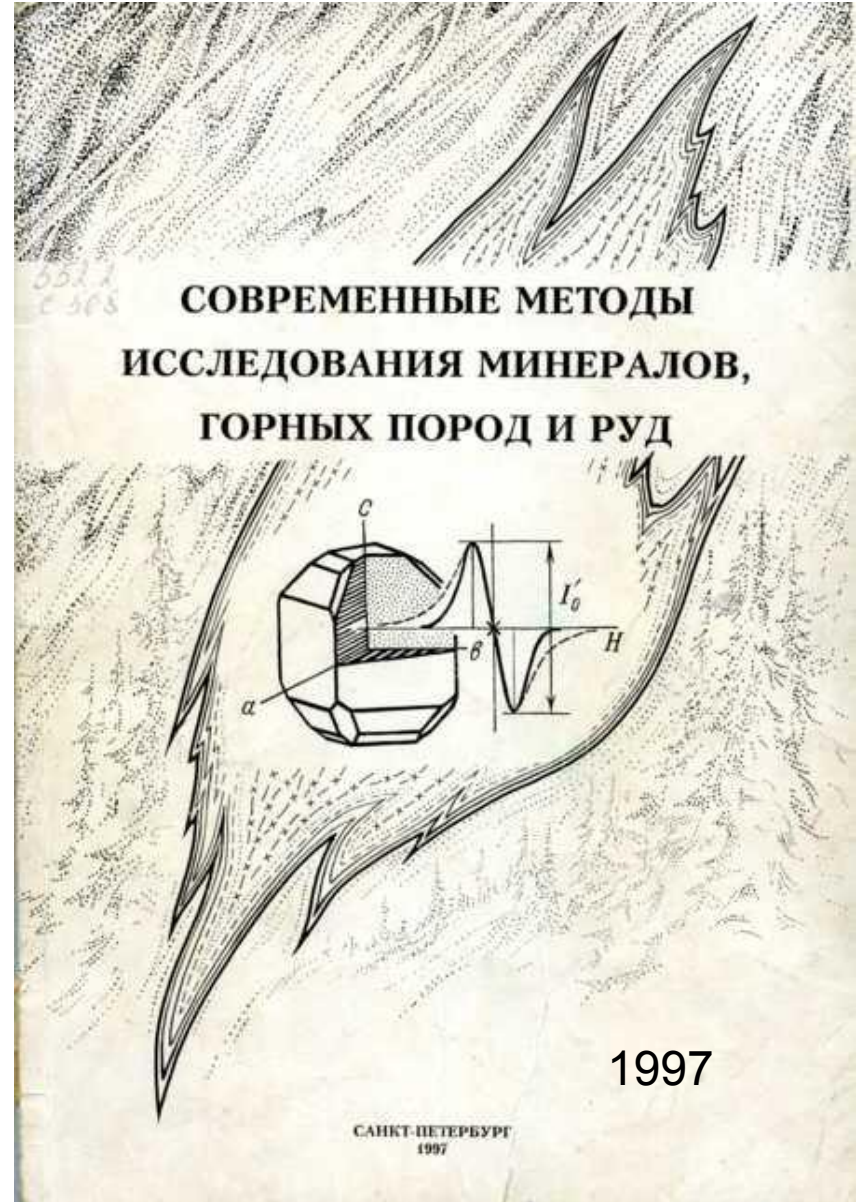
# Modern Analytical Geochemistry

An introduction to Quantitative Chemical Analysis for Earth,  
Environmental and Materials Scientists

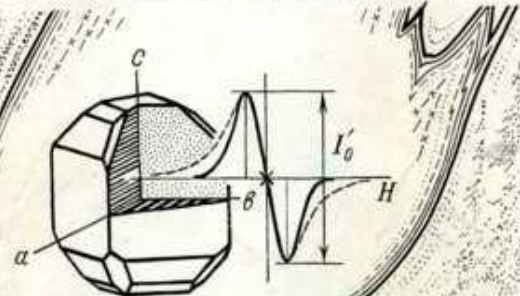
Edited by Robin Gill

Pearson  
Education

1997



## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД



1997

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
1997

- **Высокочувствительные методы анализа вещества, в том числе геологического, различаются прежде всего по своим физико-химическим принципам – общепринятым является подразделение методов на**
- **спектроскопические,**
- **масс-спектрометрические и близкие к ним**
- **ядерно-физические и радиохимические методы**

- Деление методов по локальности исследования:
- **ВАЛОВЫЕ МЕТОДЫ**
- **ЛОКАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ**

**Таблица 8-1.** Примеры подаваемой энергии и получаемой физической информации

<i>Энергия</i>	<i>Физическая информация</i>	<i>Аналитический метод</i>
Рентгеновские фотоны	Рентгеновские фотоны	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС)
Рентгеновские фотоны	Электроны	Фотоэлектронная спектрометрия (ФЭС)
Электроны	Электроны	Электронная оже-спектрометрия (ЭОС)
Ионы	Ионы	Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ)
Фотоны	Фотоны	Лазерно-индуцированная флуоресцентная спектрометрия (ЛИФС)
Тепловая энергия	Фотоны	Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС)
Тепловая энергия	Ионы	Термоионизационная масс-спектрометрия (ТИМС)
Электрическое поле	Ионы	Масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (МСТР)
Электрическое поле	Фотоны	Атомно-эмиссионная спектрометрия с тлеющим разрядом (АЭСТР)

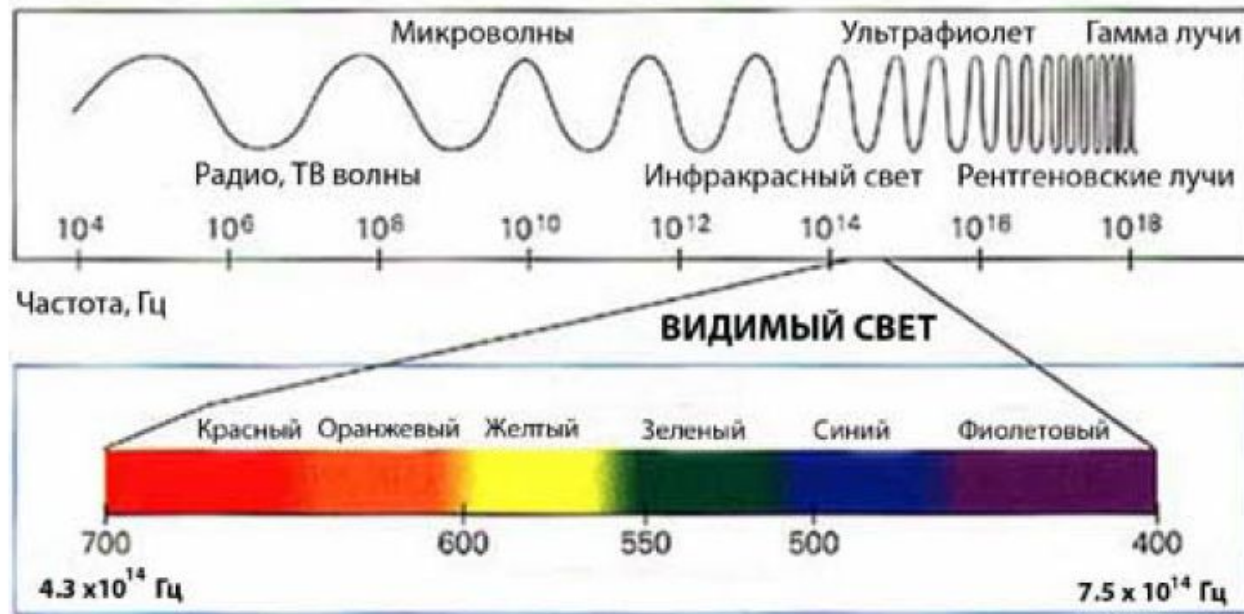
Фотон – элементарная частица, квант электромагнитного поля



# 1. СПЕКТРОМЕТРИЯ

- Если до открытия в 1859 г. Г.Киргофом и Р. Бунзеном **спектрального анализа** (*дуга в сочетании с фотопластинкой*) основными аналитическими методами методами, применявшимися при анализе минералов и других геологических объектов, были т.н. **методы «мокрой химии»**, то после открытия спектрального анализа, этот метод стал ведущим в геохимии практически на целое столетие.

- **АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ** включает в себя изучение спектра электромагнитного излучения атомов.
- *Электромагнитное излучение* имеет одновременно как волновые, так и корпускулярные свойства.



Общий спектр электромагнитного излучения .

- В результате взаимодействия вещества с электромагнитным излучением происходит испускание (*эмиссия*) или поглощение (*абсорбция*) света.

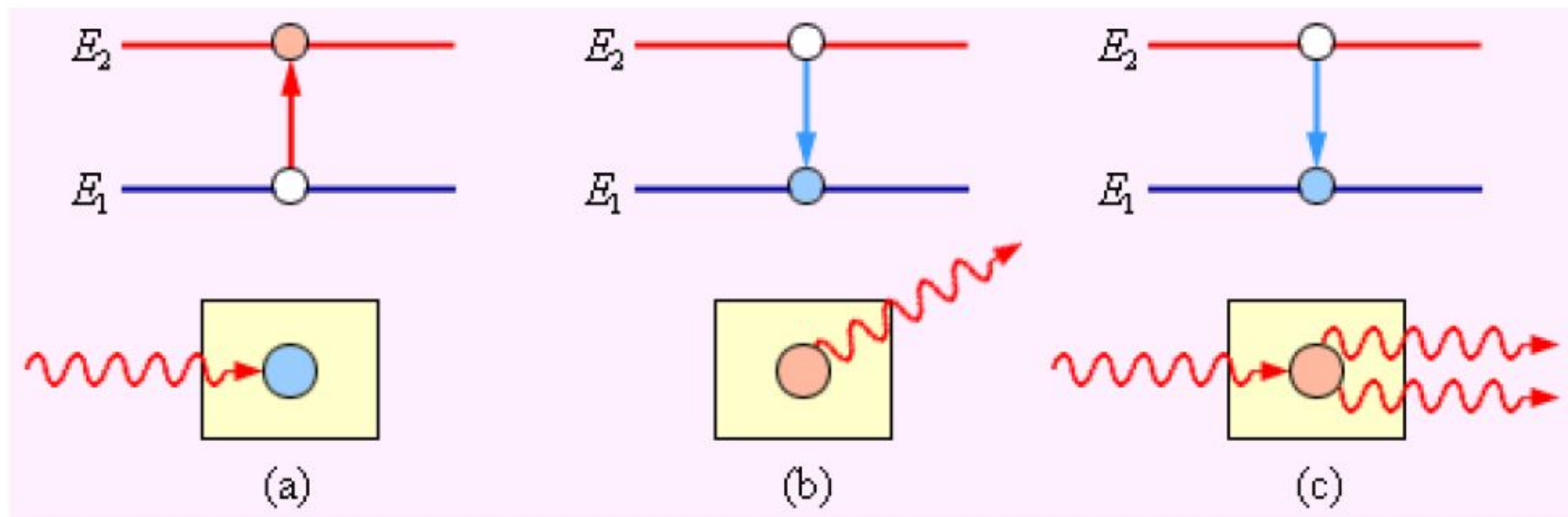


Рис. 2 Схема возможных механизмов переходов между двумя энергетическими состояниями атома с (a) поглощением, (b) спонтанным испусканием и (c) индуцированным испусканием фотона.

# СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Метод качественного и количественного определения состава веществ, основанный на исследовании их спектров испускания, поглощения, отражения и люминесценции.

Различают **атомный и молекулярный спектральный анализ.**

**Эмиссионный спектральный анализ** проводят по спектрам испускания атомов, ионов или молекул, возбужденных различными способами.

**Абсорбционный спектральный анализ** - по спектрам поглощения электромагнитного излучения анализируемыми объектами.

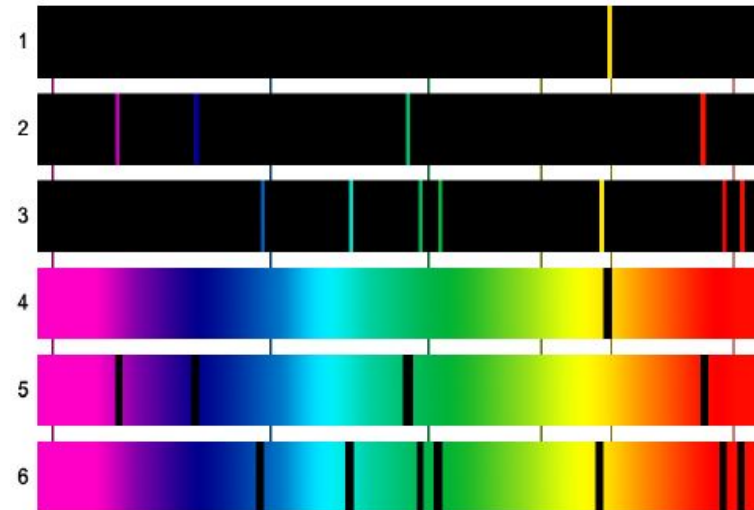
# Виды спектров

## Спектры испускания

Спектр **линейчатый** обусловлен процессами возбуждения электронов свободных атомов и одноатомных ионов, является **характеристичным спектром данного элемента**. У двух различных элементов не бывает одной и той же последовательности длин волн. Спектральные линии появляются на выходе спектрального прибора на месте той длины волны, которая излучается из источника.

## Спектры поглощения

Спектр **поглощения** отличается от спектра **испускания** тем, что излучение проходит через поглощающую среду. Это темные линии на фоне непрерывного или линейчатого спектра, характеризуют химический состав поглощающего вещества, т.к. **ОНО поглощает те длины волн, которые может излучить.**



Спектры испускания: 1 - натрия; 2 - водорода; 3 - гелия.  
Спектры поглощения: 4 - натрия; 5 - водорода; 6 - гелия.

- Часто под **спектральным анализом** понимают только **атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА)** - метод элементного анализа, основанный на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе в области длин волн 150-800 нм.
- Пробу исследуемого вещества вводят в источник излучения, где происходят ее испарение, диссоциация молекул и возбуждение образовавшихся атомов (ионов). Последние испускают характеристическое излучение, которое поступает в регистрирующее устройство спектрального прибора.

- Оптический эмиссионный спектральный анализ основан на свойстве атомов и ионов химических элементов, находящихся в парообразном состоянии, излучать характерный световой спектр.
- Атом может находиться в различных, но строго определенных дискретных энергетических состояниях. Состояние с минимальной энергией (наиболее устойчивое) – основное. Переход атома из возбужденного состояния в основное сопровождается выделением кванта света.

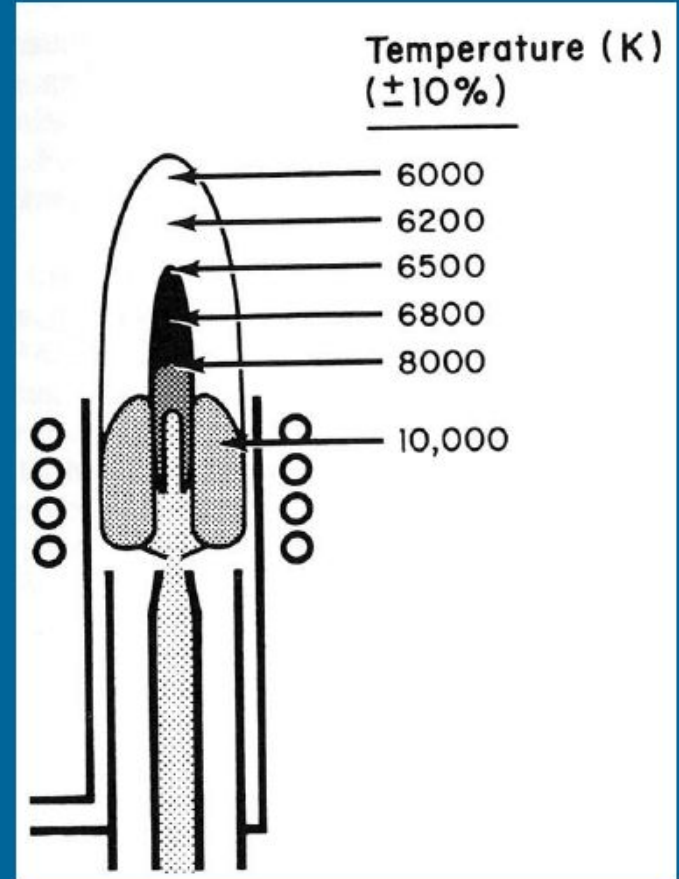
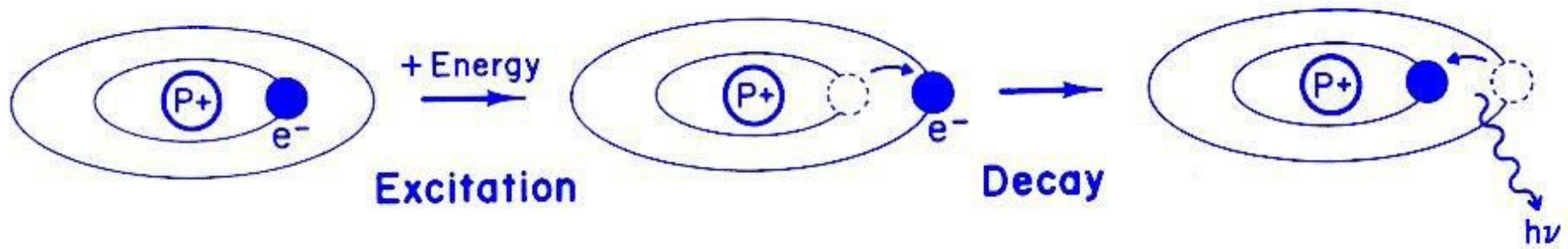
- Набор длин волн спектральных линий, излучаемых атомом, определяется набором энергетических состояний, в которых он может находиться.
- Интенсивность спектральной линии дает основную информацию о концентрации элемента в пробе.
- Количественная эмиссионная спектрометрия предполагает, что испускаемая энергия пропорциональна концентрации атомов или ионов. Сравнение спектрограмм проб и близких к ним (по химическому и фазовому составу) эталонов.



- Источники излучения (энергии) для анализа растворов – пламя и плазма.
- Источники излучения для прямого анализа твердых проб – искра и дуга.
- Эмиссионная спектрометрия в настоящее время замещена практически полностью пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией.

# Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой ICP-AES

- Плазма – ионизированный газ, который макроскопически нейтрален. Индуктивно-связанная плазма (ICP) образуется при возбуждении высокочастотного поля в катушке. Плазма обычно состоит из ионизированного инертного газа (аргона).
- Подходит для анализа любой пробы, которую можно перевести в раствор.
- Основным ограничением является необходимость использовать растворы.

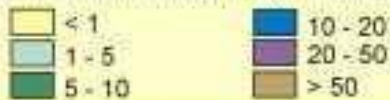


- Мощность передается газам плазмы путем индукционного разогрева. Взаимодействие пульсирующего магнитного поля с текущим газом создает «пламя» ICP.
- Поддерживается горение плазмы при  $T$  6000-10000 К. Возбуждаемый материал (аэрозоль) пробы проходит по центральному каналу и разогревается до 8000 К.
- Достигается практически полная атомизация, высокая степень возбуждения атомов и частичная атомизация.
- Требуется малая навеска пробы (< 1-10 мг).

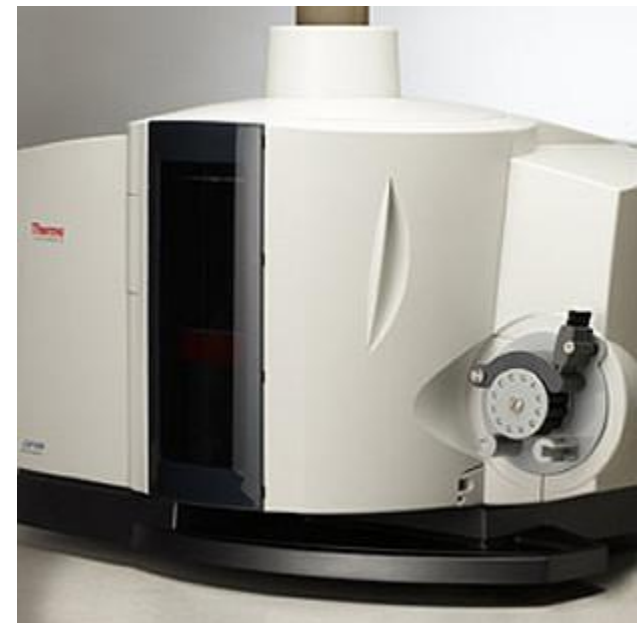
Аналитические исследования в ДВГИ ДВО РАН

## Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ (в растворе), нг/мл



1 H																	2 He													
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne									
11 Na	12 Mg															13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar									
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr													
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe													
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Hf	59 Ta	60 W	61 Re	62 Os	63 Ir	64 Pt	65 Au	66 Hg	67 Tl	68 Pb	69 Bi	70 Po	71 At	72 Rn													
87 Fr	88 Ra	89 Ac															89 Ce	90 Pr	91 Nd	92 Pm	93 Sm	94 Eu	95 Gd	96 Tb	97 Dy	98 Ho	99 Er	100 Tm	101 Yb	102 Lu
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr														



## ICP-OES

Inductively coupled  
plasma-optical emission  
spectrometry



# РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

- **Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (XRF, РФА, РСФА)** - метод анализа, используемый для определения концентраций элементов от Be до U в диапазоне от 0.0001% до 100% в веществах различного происхождения.
- Основан на взаимодействии электронов рентгеновского пучка с электронами мишени (пробы).

# Взаимодействие вещества с рентгеновским излучением и методы исследования

Первичный рентгеновский луч

Фотоэлектроны  
(рентгеноэлектронная  
спектроскопия)

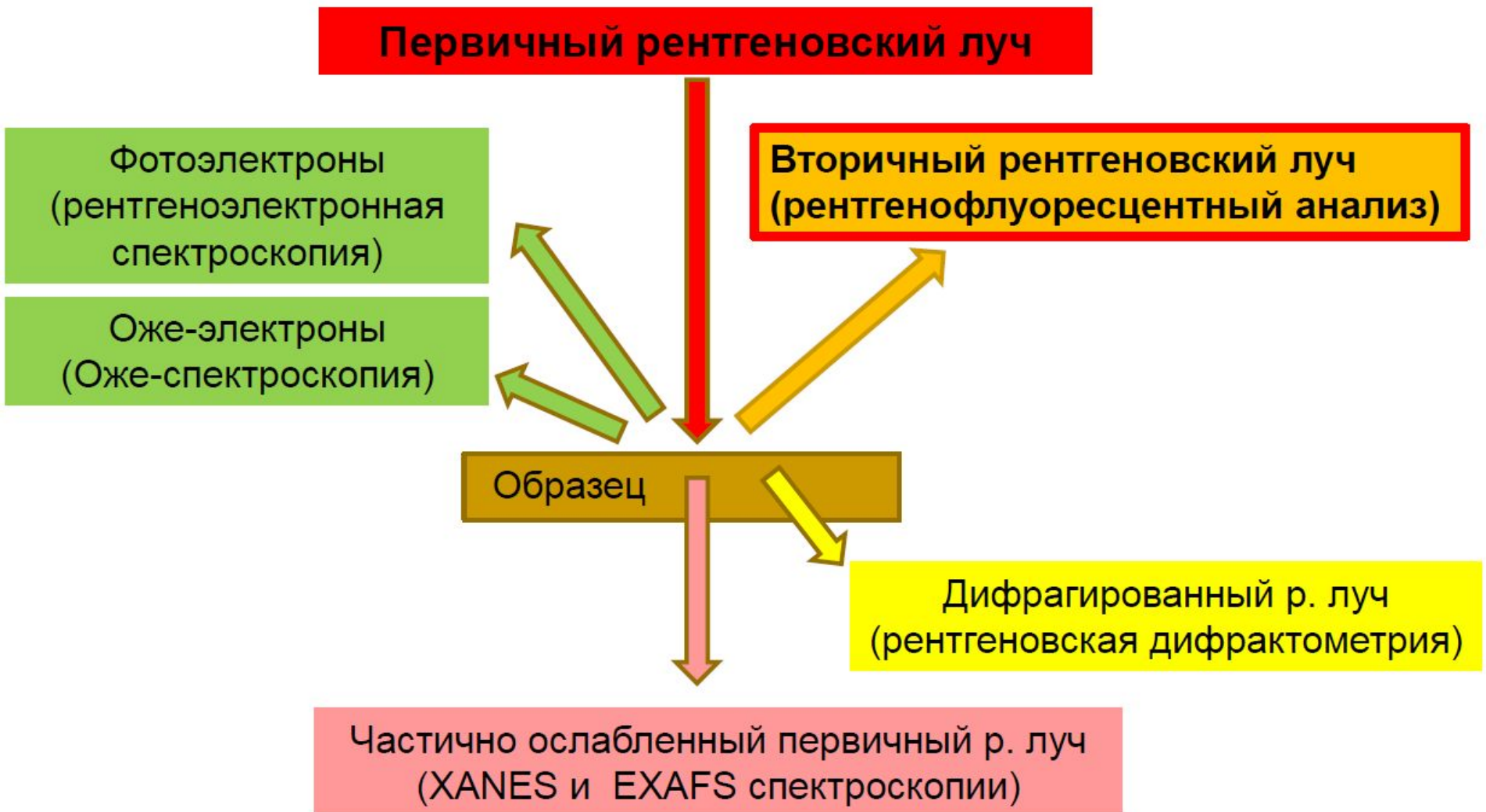
Оже-электроны  
(Оже-спектроскопия)

Вторичный рентгеновский луч  
(рентгенофлуоресцентный анализ)

Образец

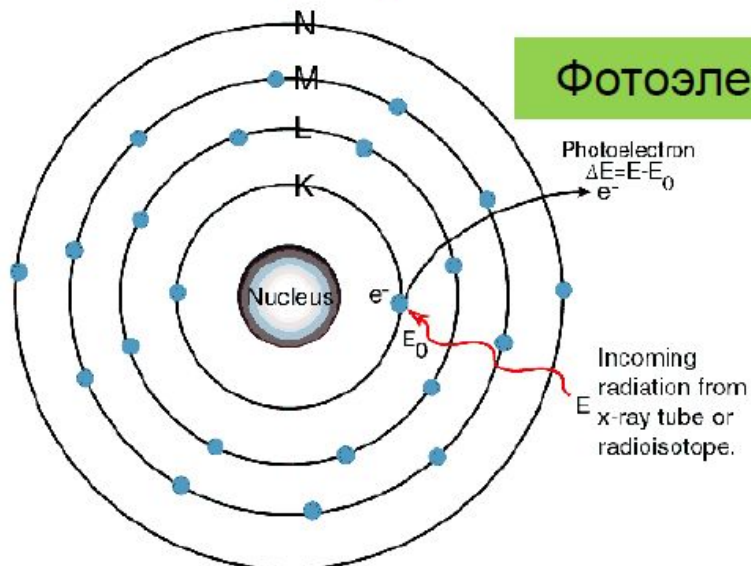
Дифрагированный р. луч  
(рентгеновская дифрактометрия)

Частично ослабленный первичный р. луч  
(XANES и EXAFS спектроскопии)

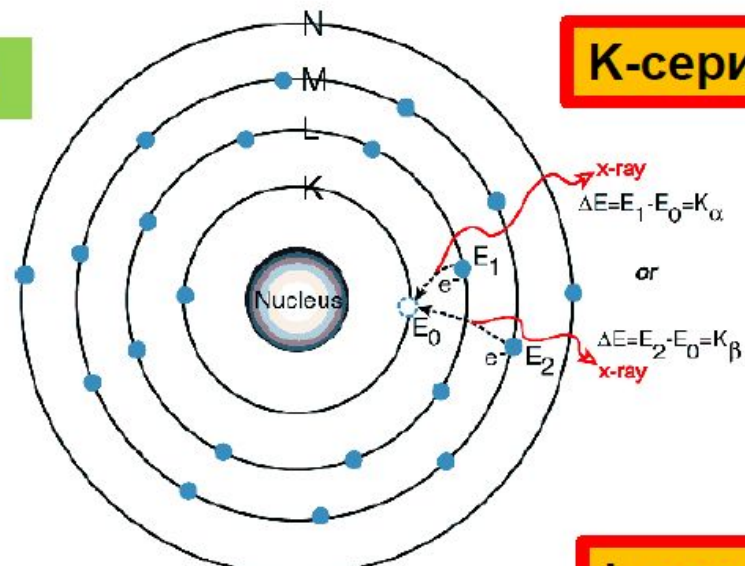


# Схемы процессов

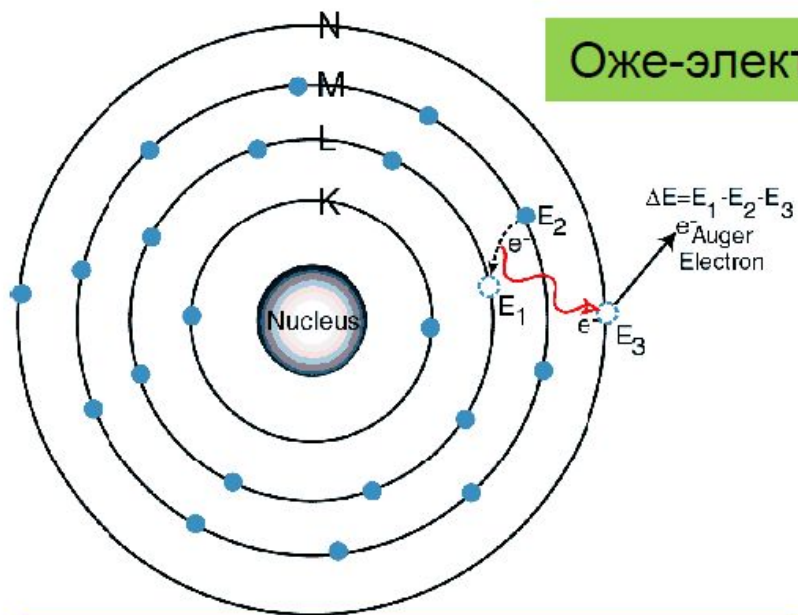
## Фотоэлектроны



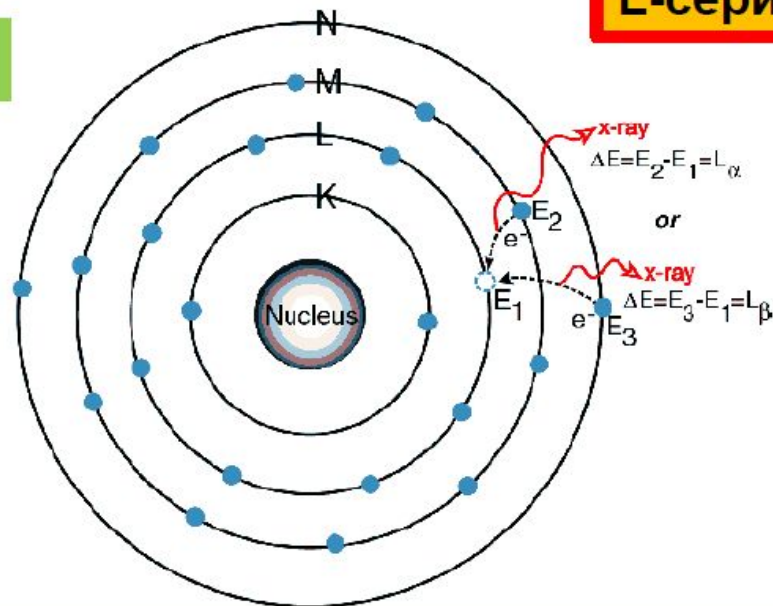
## K-серия



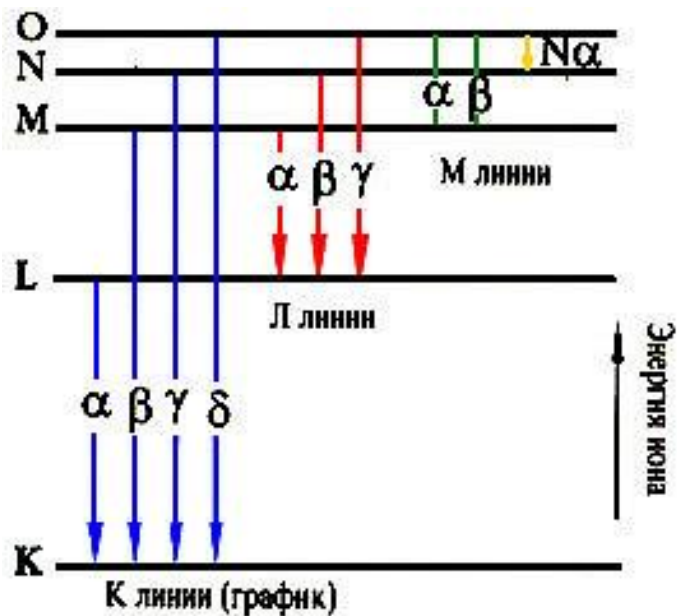
## Оже-электроны



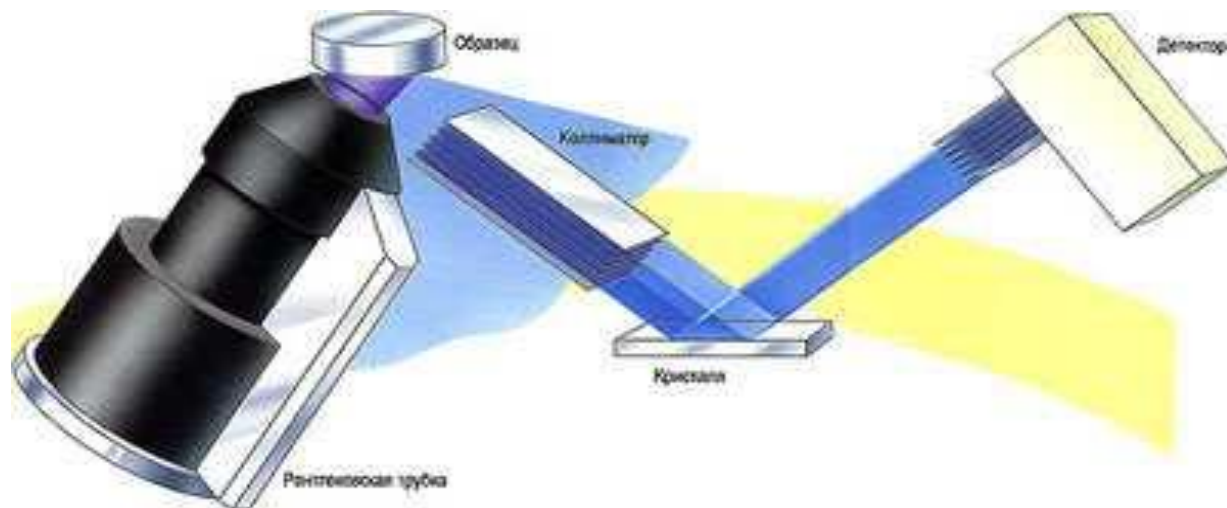
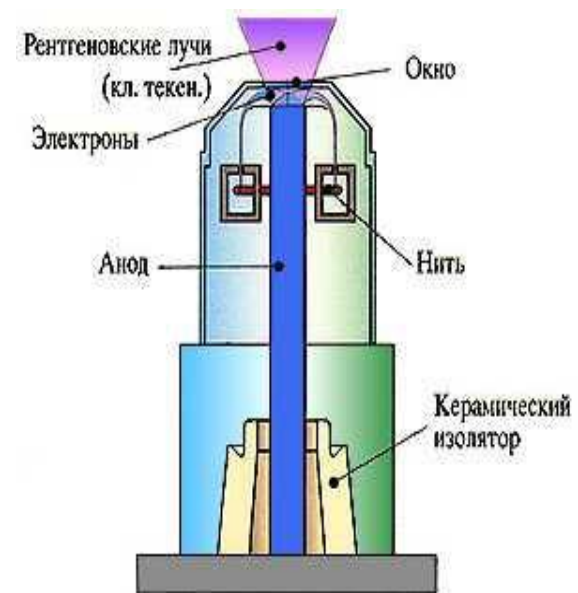
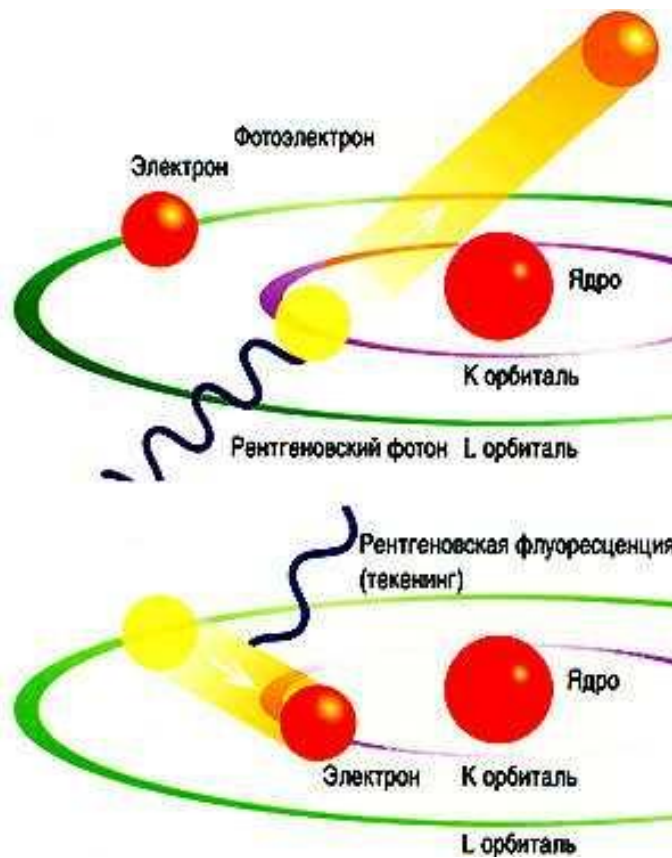
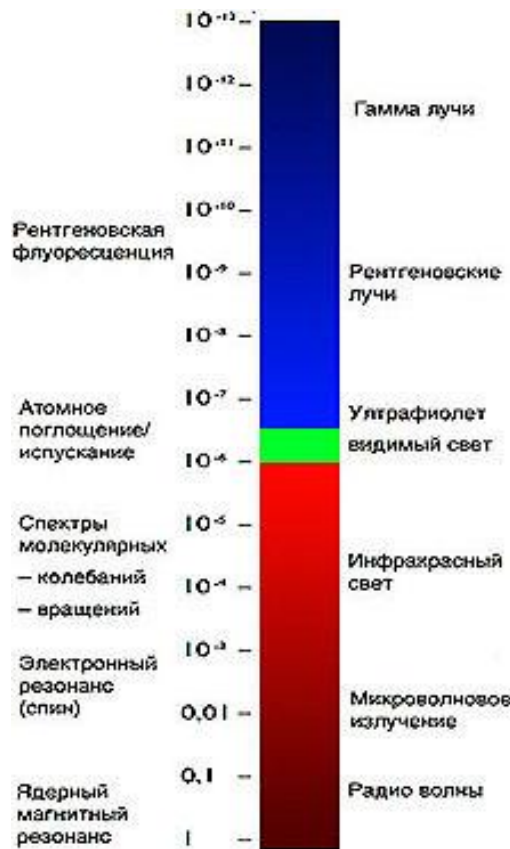
## L-серия







- Различные электронные орбитали обозначаются К, L, M и т.д., где К - орбиталь, ближайшая к ядру. Каждой орбитали электрона в атоме каждого элемента соответствует собственный энергетический уровень. Энергия испускаемого вторичного фотона определяется разницей между энергией начальной и конечной орбиталей, между которыми произошел переход электрона.



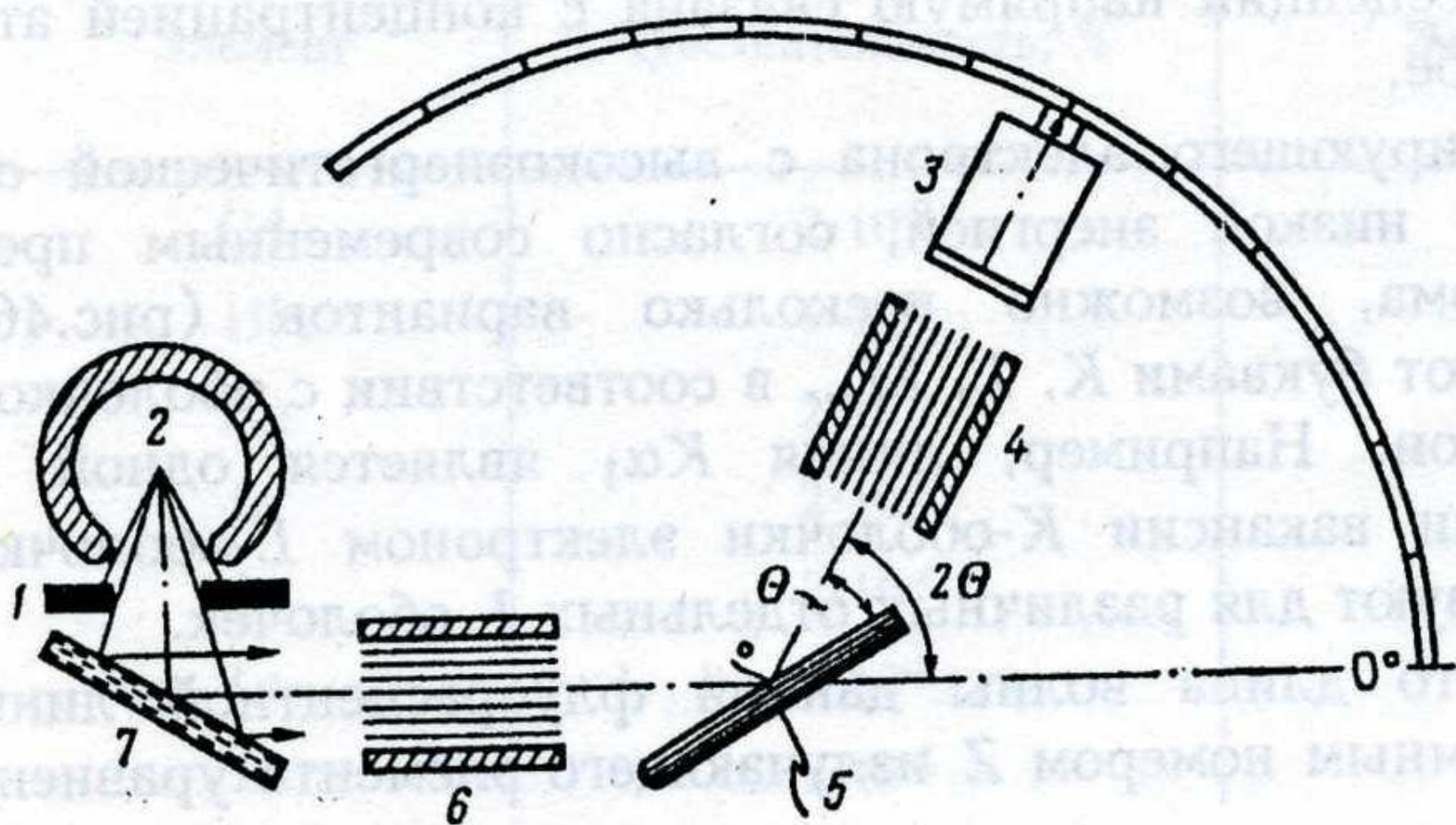


Рис.47. Основные узлы дисперсионного рентгеновского  
эмиссионного спектрометра [3]

1 - диафрагма; 2 - источник; 3 - детектор; 4 и 6 - коллиматор;  
5 - кристалл; 7 - образец

- Метод основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце.
- При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце.
- Излучение разлагается в спектр при помощи кристалл-анализаторов, далее с помощью детекторов и счетной электроники измеряется его интенсивность.

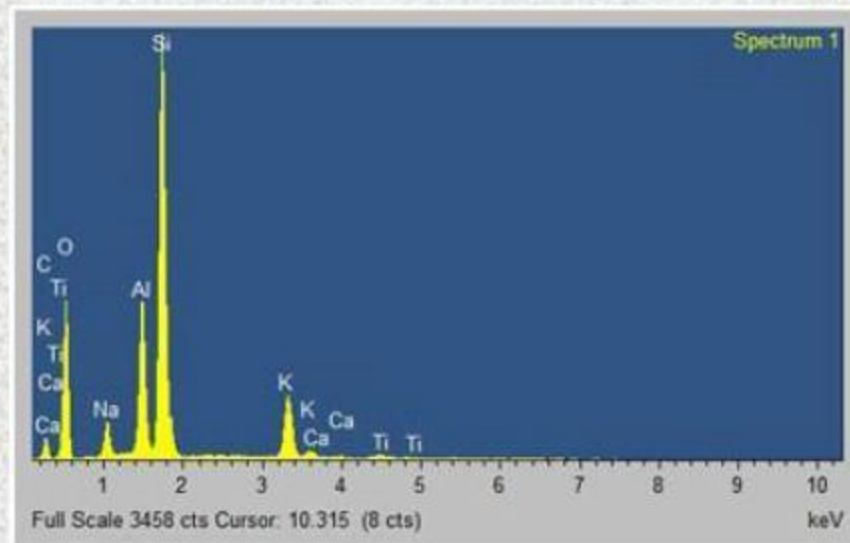
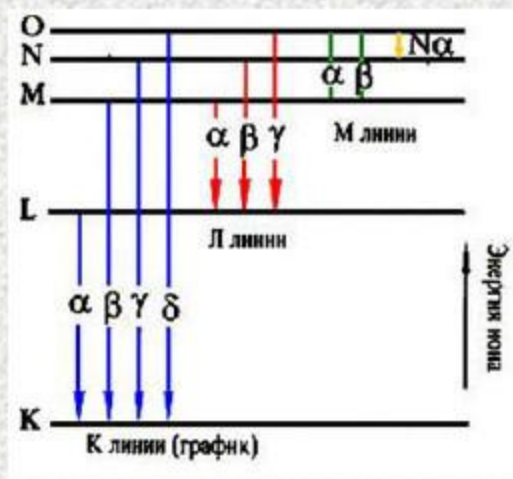
# Рентгеноспектральный метод анализа

основан на зависимости интенсивности характеристического рентгеновского излучения от концентрации элемента в образце.

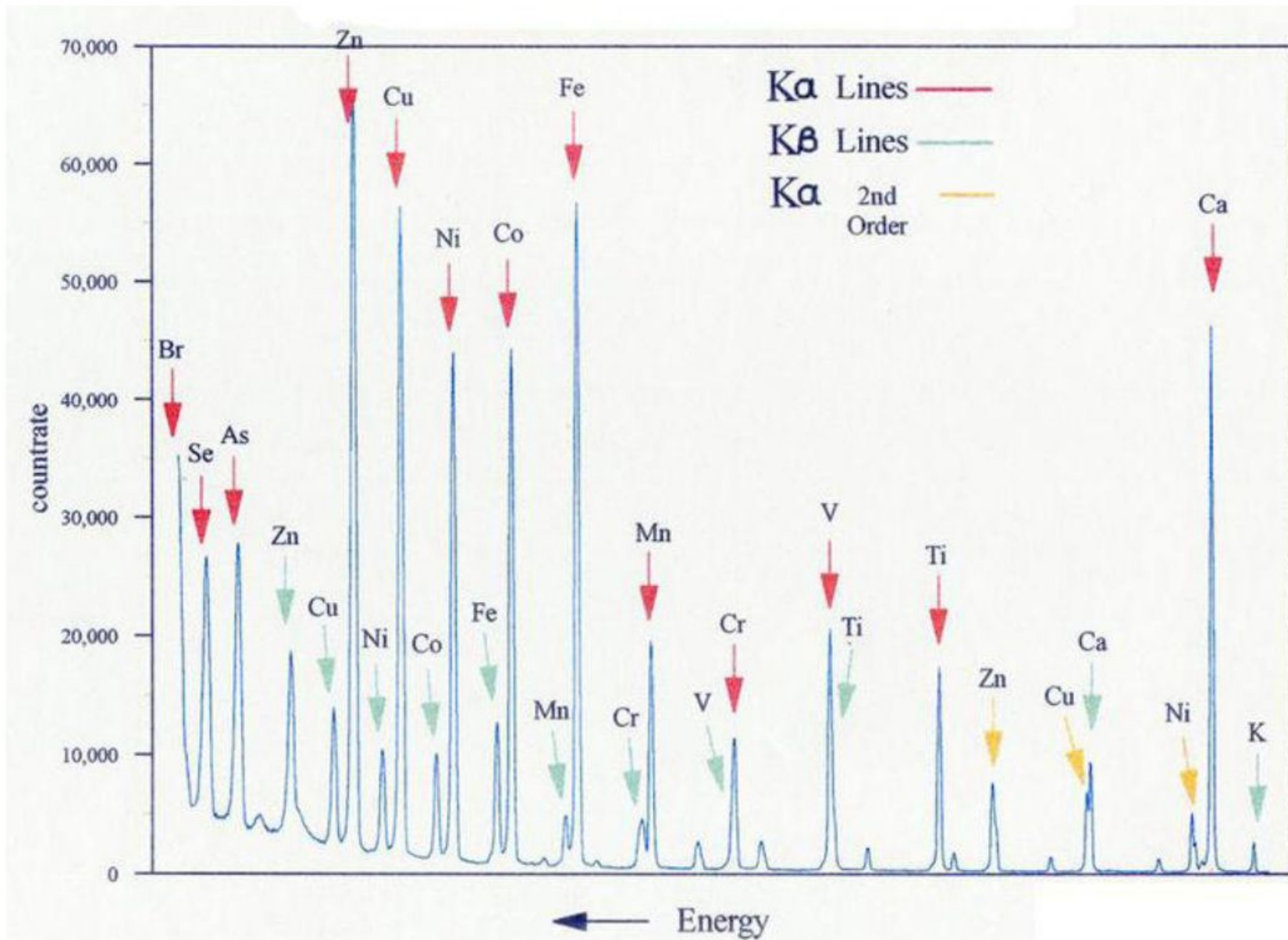
## Характеристическое рентгеновское излучение

*«Частота испускаемого характеристического рентгеновского излучения является функцией атомного номера излучающего элемента.»*

*Генри Мозли, 1913 г.*



# Спектр рентгеновской флуоресценции



- Когда атомы образца облучаются фотонами с высокой энергией - возбуждающим первичным излучением рентгеновской трубки, это вызывает испускание электронов. Электроны покидают атом.
- Как следствие, в одной или более электронных орбиталях образуются "дырки" - вакансии, благодаря чему атомы переходят в возбужденное состояние, т.е. становятся нестабильны.
- Через миллионные доли секунды атомы возвращаются к стабильному состоянию, когда вакансии во внутренних орбиталях заполняются электронами из внешних орбиталей.

- Такой переход сопровождается испусканием энергии в виде вторичного фотона - этот феномен и называется "флуоресценция". Энергия вторичного фотона находится в диапазоне энергий рентгеновского излучения, которое располагается в спектре электромагнитных колебаний между ультрафиолетом и гамма-излучением.
- Математическая обработка спектра позволяет проводить количественный и качественный анализ. Определение легких элементов (до Mg) затруднено, т.к. у них сложные перекрывающиеся спектры.



- В принципиальной схеме рентгеновского спектрометра источником первичного рентгеновского излучения служит вакуумная рентгеновская трубка.
- При подаче высокого напряжения между анодом и катодом возникает поток ускоренных разностью потенциалов электронов.
- При соударении с материалом катода и резком торможении большая часть энергии электронного потока освобождается в виде тормозного рентгеновского излучения.

- Флуоресцентное излучение пробы направляется на дифрагирующий кристалл (аналог дифракционной решетки при оптическом излучении). Отраженное от кристалла излучение попадает на детектор, измеряющий его интенсивность.
- Про определенном положении кристалла и детектора можно получить на детекторе от линии строго определенного элемента сигнал, интенсивность которого прямо связана с концентрацией данного элемента в пробе.

- **"Силикатный анализ"**. Определяемые компоненты:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ППП. Обычно этот вид анализа требует определения всех элементов макросостава. Одним из явных признаков качества результатов является сумма компонентов, полученная при анализе. Считается нормальным, если она находится в пределах от 98.5 до 100.5%.
- **"Анализ микроэлементов"**. Пример определяемых компонентов:  $\text{Cr}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Cl}$ . Набор элементов можно менять в широких пределах, отказываясь от ненужных и добавляя требуемые.

# XRF спектрометр последовательного действия Philips PW2400

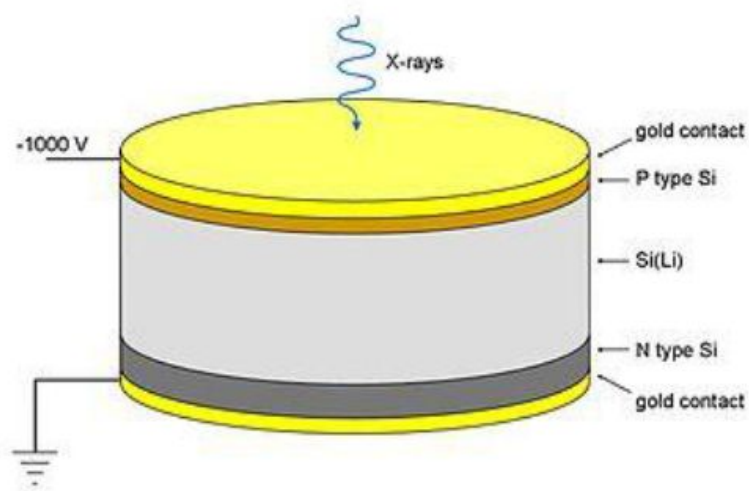
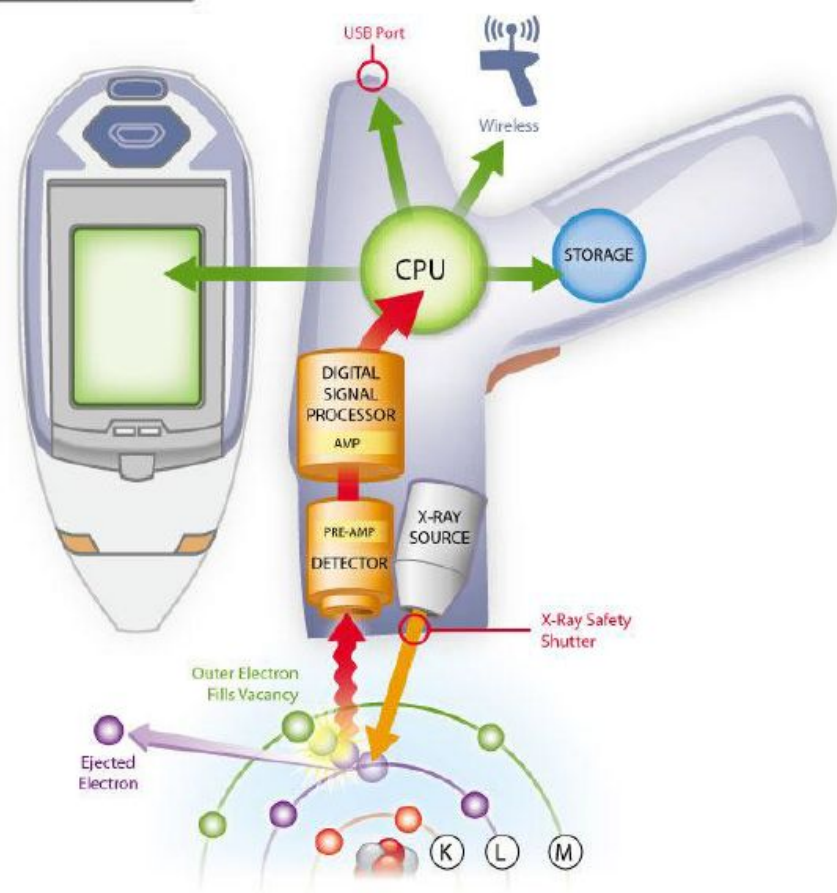
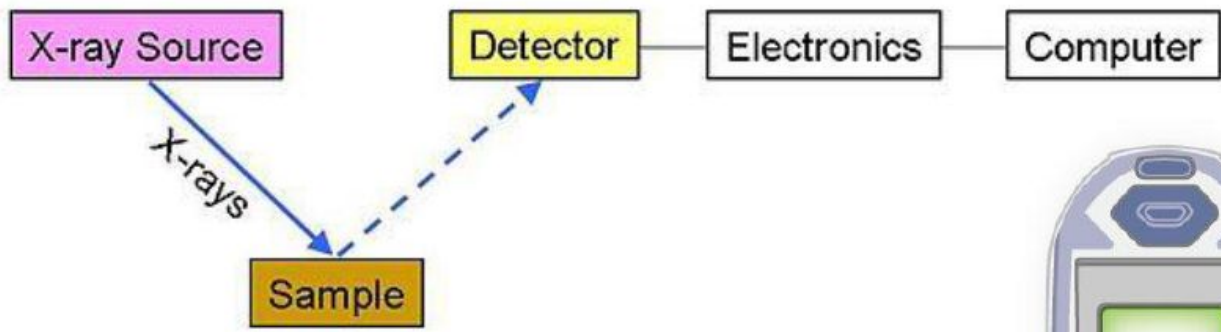


Спектрометр MiniPal

4



# Эксперимент. Энергодисперсионная регистрация.



[http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_fluorescence](http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence)

[http://www.cleverich.com/xrf\\_work.html](http://www.cleverich.com/xrf_work.html)

# Энергодисперсионные спектрометры



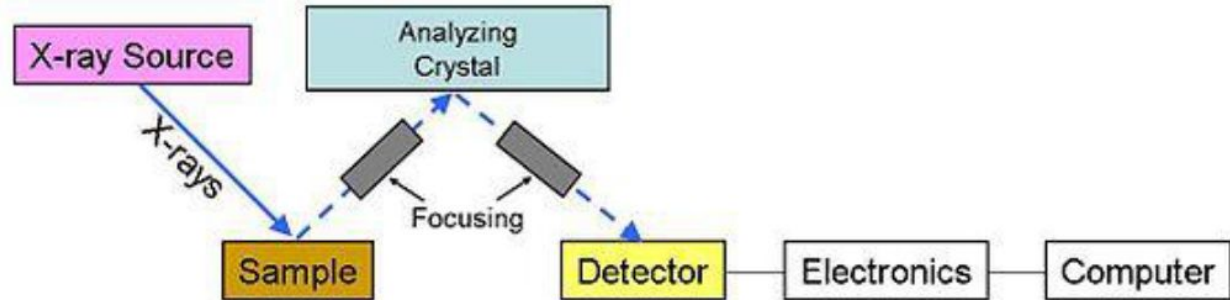
<http://www.antech.ie/xrf.shtml>



Shimadzu Energy dispersive X-ray  
Fluorescence Spectrometer EDX series  
EDX-720/ EDX-800HS/ 900HS

Мощность рентгеновской трубки – до 1 кВт (~ 500 Вт)  
Единовременная регистрация всего спектра

## Эксперимент. Волнодисперсионная регистрация.



Мощность рентгеновской трубки – до 4 кВт  
Последовательная или одновременная  
регистрация всего спектра

## Волнодисперсионный спектрометр XRF 1800 фирмы Шимадзу (Япония)



# Пробоподготовка

## Твердые образцы:

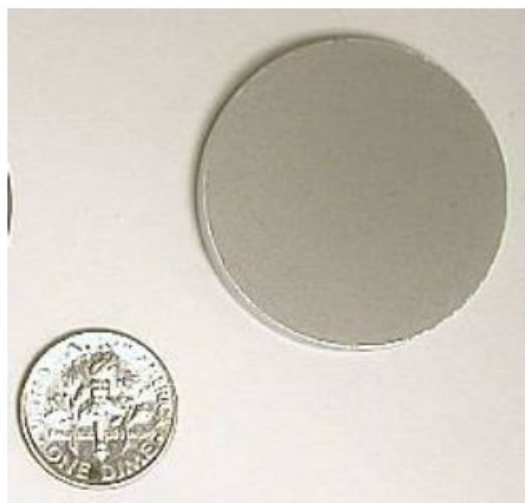
- Насыпной порошок
- Прессование в виде таблетки (более 30 тонн) с добавлением или без добавления связующего компонента (борная кислота, целлюлоза)
- Сплавление с метаборатом лития  $\text{LiBO}_2$
- Монолит



## Жидкие образцы:

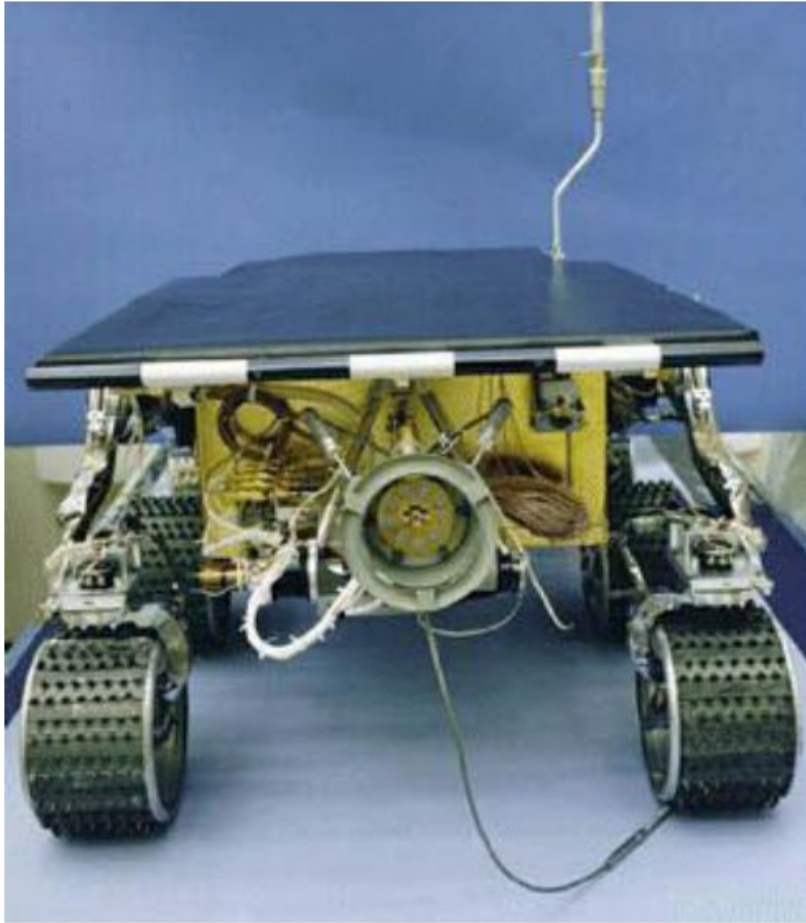
- Съёмка в атмосфере гелия
- Пропитка бумаги и высушивание

Определение легких элементов (от лития до калия) желательно проводить в вакууме или в гелиевой атмосфере





## Применение РФЛА



Alpha-Proton X-ray Spectrometer (APXS) used on Mars *Pathfinder* Mission of 1997/1998.

# Применение РФЛА

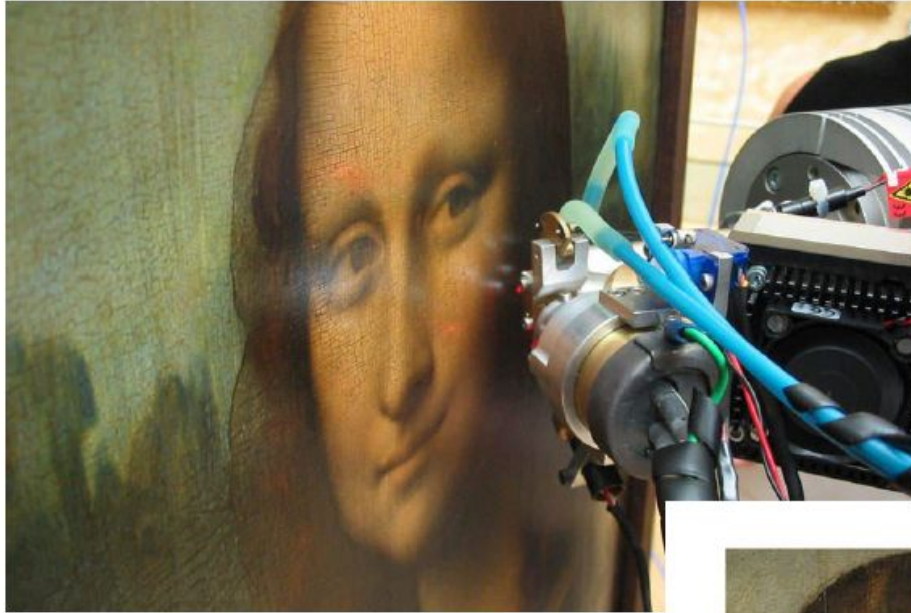
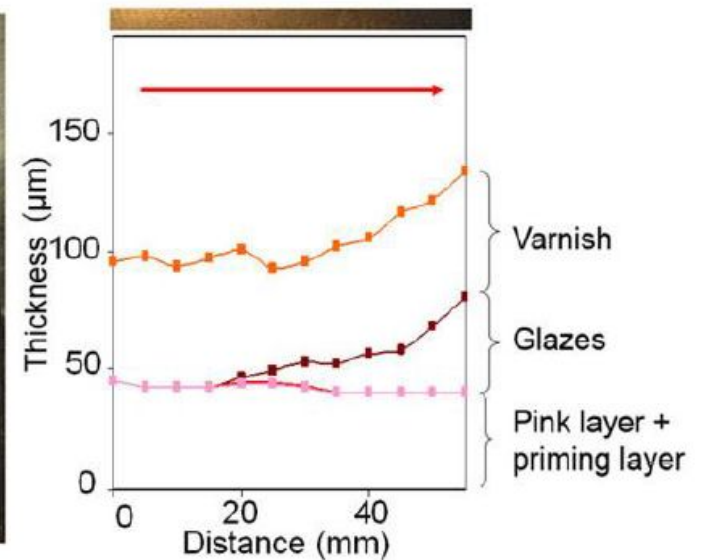
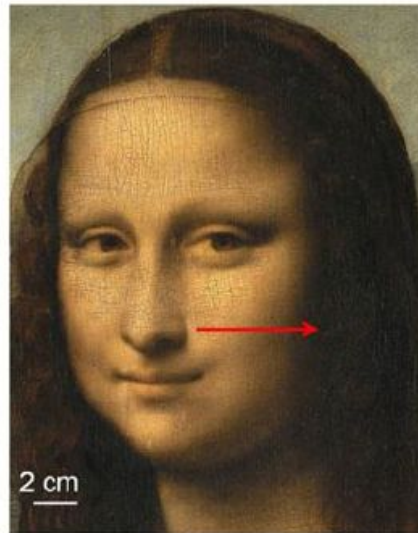


Photo taken during the measurements on the Mona Lisa: X-ray fluorescence spectrometry was done directly on  
© V.A. Solé/ESRF.

<http://www.artknowledge.com/2010-07-17-21-33-57-quantitative-chemical-analysis-sheds-new-light-on-leonardo-davincis-faces.html>



Representation of the superposition of layers in paintings in the face of Mona Lisa, on one light zone near the nose and the darker shadow of the hair. After treating the data, the thickness and concentration of pigments in the different layers. © C2RMF.

# АТОМНАЯ АБСОРБЦИЯ

- **Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)** – метод количественного анализа, основанный на свойствах атомов поглощать свет с определенной длиной волны (резонансное поглощение).
- При использовании пламени ( $T < 3000 \text{ C}$ ) проба переходит в парообразное одноатомное состояние, но большинство атомов находятся в основном энергетическом состоянии и способны поглощать (абсорбировать) энергию из внешнего источника – излучателя.

- Величина энергии при поглощении (атомной абсорбции) является фиксированной для каждого элемента. Возникает спектр поглощения электромагнитного излучения парами пробы. Абсорбционные линии атомов в основном состоянии именуют резонансными линиями.
- Проба в виде раствора подается в пламя горелки, где переходит в одноатомное парообразное состояние.
- Э/м излучение («свет») – от внешнего источника возбуждения, лампы с катодом из определяемого металла. Установленный позади горелки детектор фиксирует количество неабсорбированного излучения, прошедшего сквозь пары пробы, что позволяет установить количество элемента.

- Методом ААС могут определяться около 60 элементов (в основном металлы и ряд переходных элементов), кроме элементов из которых невозможно изготовить материал катода.
- Одновременно можно определить только один элемент.
- Пробу приходится переводить в раствор.
- Значительное количество раствора, нужное для многоэлементного анализа, может повлиять на чувствительность.
- Применяют для определения 1-2 элементов в большом числе проб горных пород и вод.

- В зависимости от способа получения поглощающего слоя атомов выделяют 4 основных типов техники атомизации:
- **пламенная атомизация** – испарение и атомизация происходят в пламени
- **электротермическая атомизация (ЭТА)** – испарение и атомизация пробы происходит в графитовой трубке (графитовой печи), нагреваемой электрическим током до температур 1500 – 3000 °С
- **гидридная техника** – в кварцевой ячейке или графитовой печи, нагреваемой электрическим током, происходит разложение газообразных гидридов, образованных в специальном реакторе.
- **метод «холодного пара»** - основан на свойстве ртути существовать при нормальных условиях в газовой фазе в виде свободных атомов.

Чувствительность атомно-абсорбционного анализа для некоторых элементов

Элемент	Чувствительность, %	Элемент	Чувствительность, %
Ag	$4 \cdot 10^{-6}$	Ni	$3 \cdot 10^{-5}$
Al	$1 \cdot 10^{-4}$	Os	$1 \cdot 10^{-4}$
As	$1 \cdot 10^{-4}$	Pt	$1 \cdot 10^{-4}$
Au	$2 \cdot 10^{-5}$	Re	$1 \cdot 10^{-3}$
B	$8 \cdot 10^{-4}$	Rh	$1 \cdot 10^{-5}$
Be	$2 \cdot 10^{-6}$	Ru	$7 \cdot 10^{-5}$
Bi	$3 \cdot 10^{-5}$	Sc	$3 \cdot 10^{-5}$
Cd	$1 \cdot 10^{-6}$	Si	$2 \cdot 10^{-4}$
Ce	$4 \cdot 10^{-3}$	Sn	$1 \cdot 10^{-4}$
Cr	$1 \cdot 10^{-5}$	Ta	$1 \cdot 10^{-3}$
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	Te	$3 \cdot 10^{-5}$

Элемент	Чувствительность, %	Элемент	Чувствительность, %
Gd	$2 \cdot 10^{-3}$	Ti	$2 \cdot 10^{-4}$
Hf	$1 \cdot 10^{-3}$	U	$1 \cdot 10^{-2}$
Hg	$2 \cdot 10^{-4}$	V	$1 \cdot 10^{-4}$
In	$2 \cdot 10^{-5}$	W	$6 \cdot 10^{-4}$
Ir	$2 \cdot 10^{-4}$	Y	$2 \cdot 10^{-4}$
La	$4 \cdot 10^{-3}$	Zn	$1 \cdot 10^{-6}$
Li	$3 \cdot 10^{-6}$	Zr	$1 \cdot 10^{-3}$



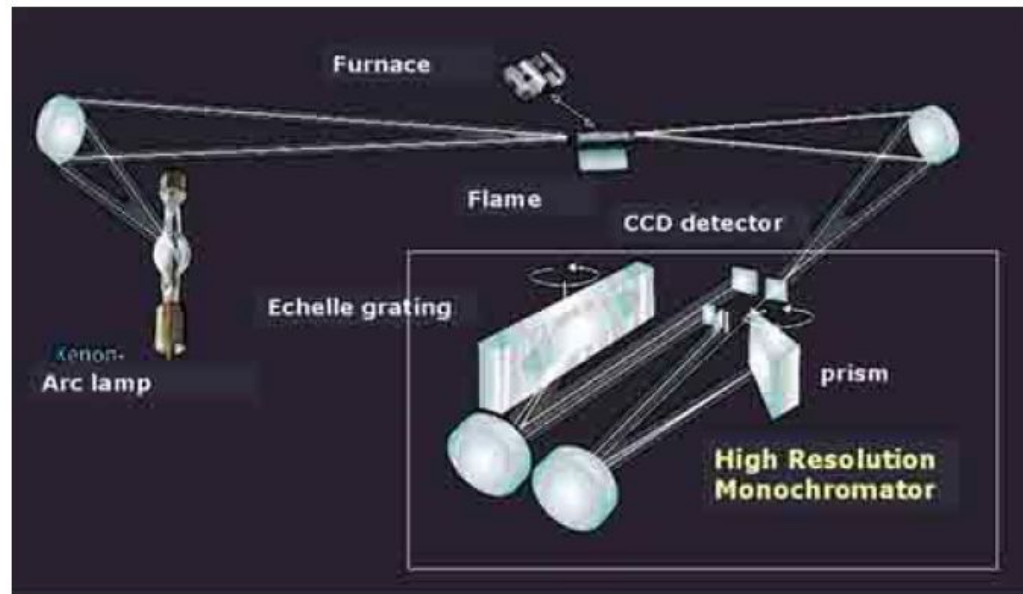
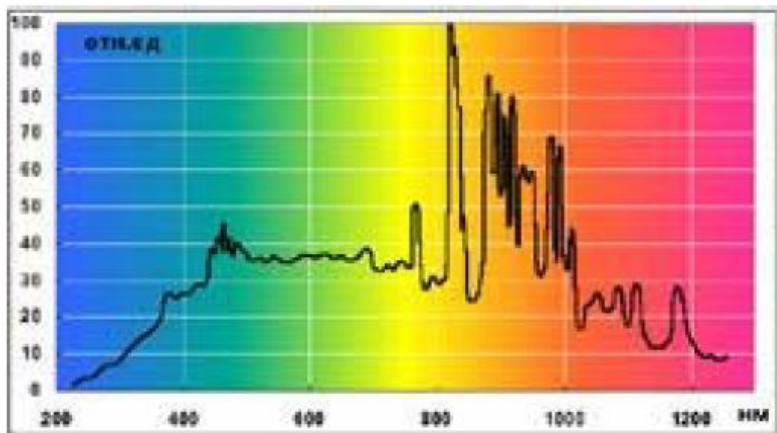
# Аппаратура.

## Современные атомно-абсорбционные спектрометры



## Перспективы развития

**АА 800** - Атомно-абсорбционный / эмиссионный спектрометр нового поколения с ксеноновой лампой непрерывного спектра для анализа по всем элементам



Оптическая схема АА 800

## Технические характеристики

- **Полихроматор** Оптимизированная двойная решетка Эшелле высокого разрешения. Пред- монохроматор с кварцевой призмой. Высокая точность длины волны. Автоматическая коррекция длины волны.
- **Спектральный диапазон** 190-900 нм
- **Спектральная ширина щели** 2 нм / 200 нм
- **Разрешение** 1:145000
- **Детектор** CCD детектор для малошумящих сигналов
- **Источник** Ксеноновая дуговая лампа

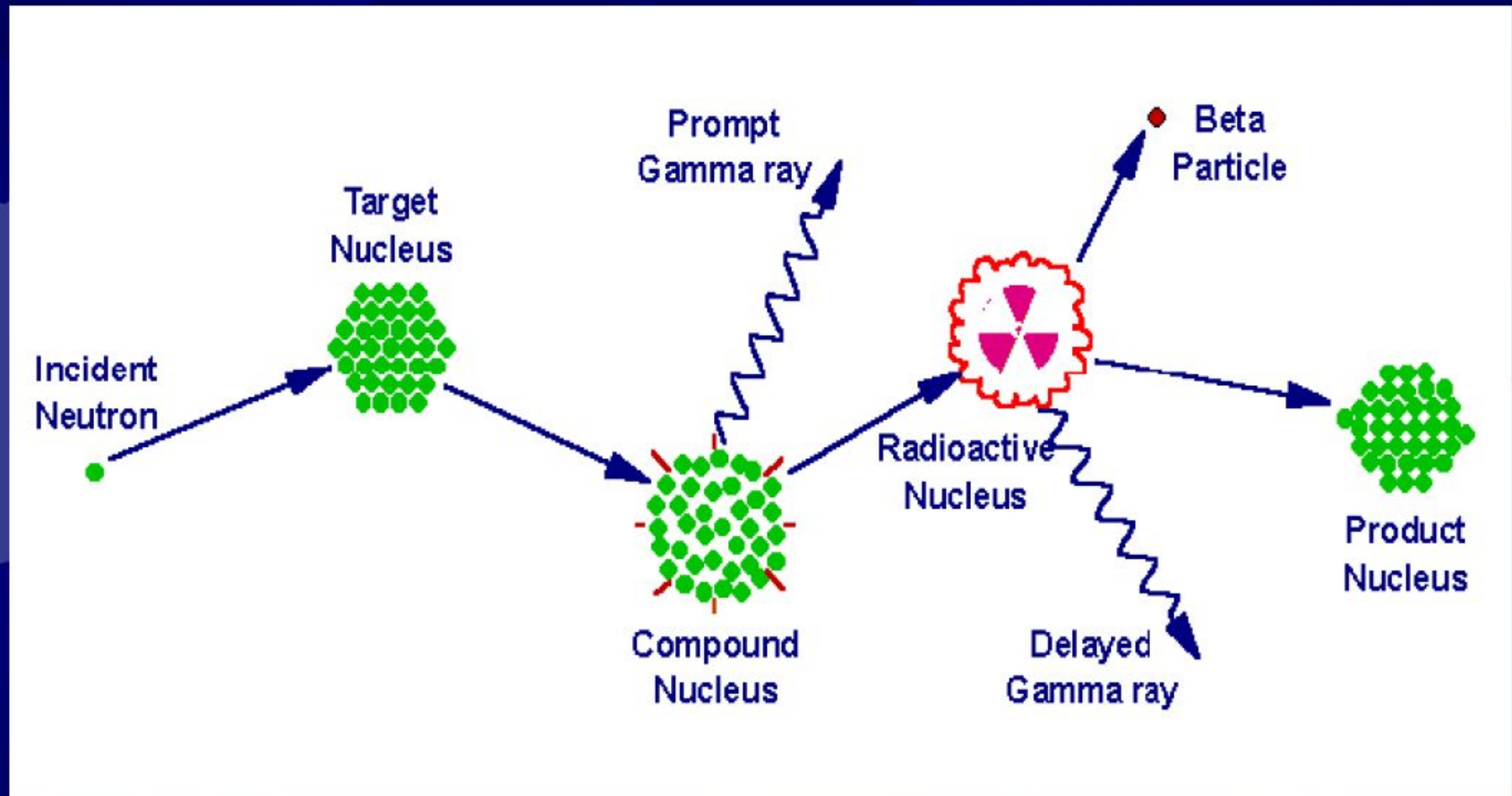
# НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

- Примерно с середины прошлого века ведущим аналитическим методом при анализе геохимических и космохимических объектов становится нейтронно-активационный анализ (НАА) в его радиохимическом (РНАА) и инструментальных вариантах (ИНАА).

- ИНАА - наиболее чувствительный метод химического анализа многих элементов периодической таблицы. Он основан на анализе радиоактивных изотопов, которые образуются в образце под воздействием облучения тепловыми нейтронами. Только легкие элементы (такие, как бор, кислород, азот и углерод) не образуют изотопов, пригодных для исследования ИНАА.
- Используется ядерный реактор или ускоритель заряженных частиц.
- Отсутствие загрязнений, простая градуировка, хорошая чувствительность.

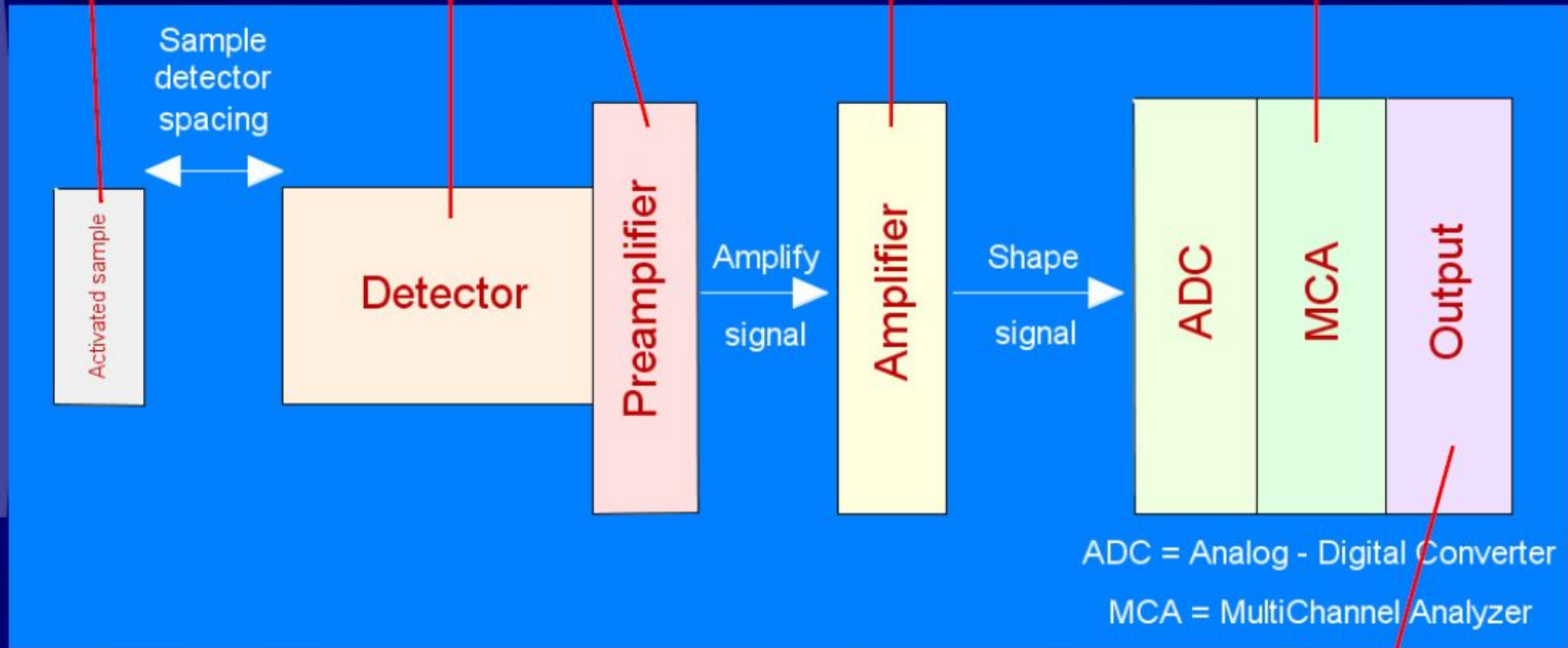
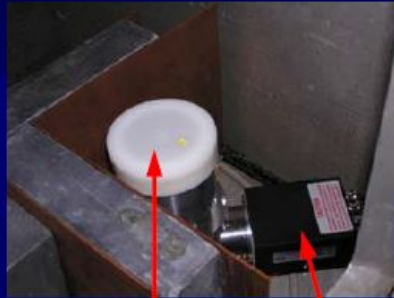
# The n-gamma Reaction

## The basic reaction for INAA



Example:  $^{58}\text{Fe} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{59}\text{Fe} + \text{Beta}^- + \text{gamma rays}$

Gamma ray energies = 142.4, 1099.2, 1291.6 KeV



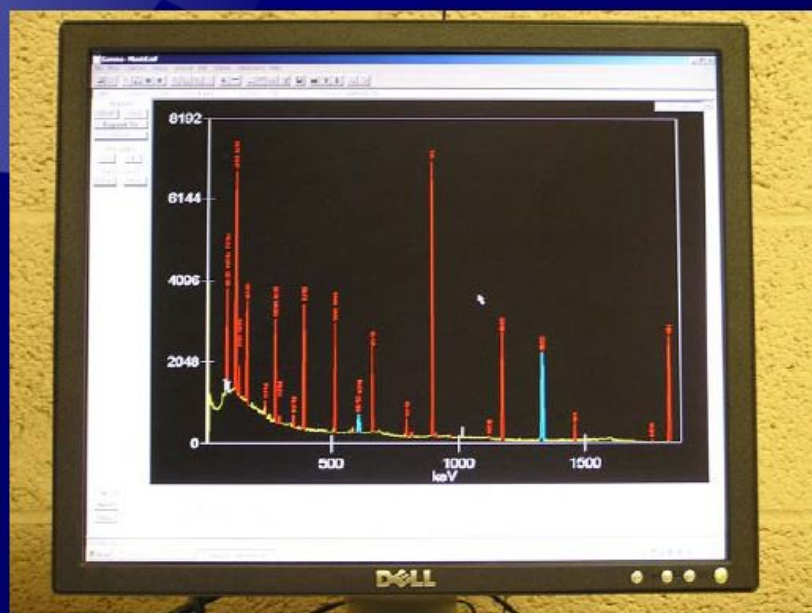
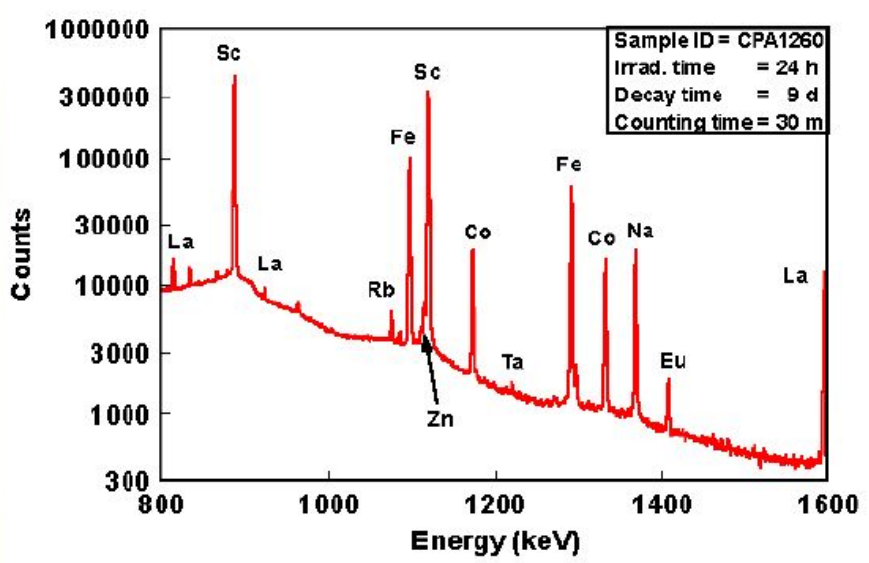
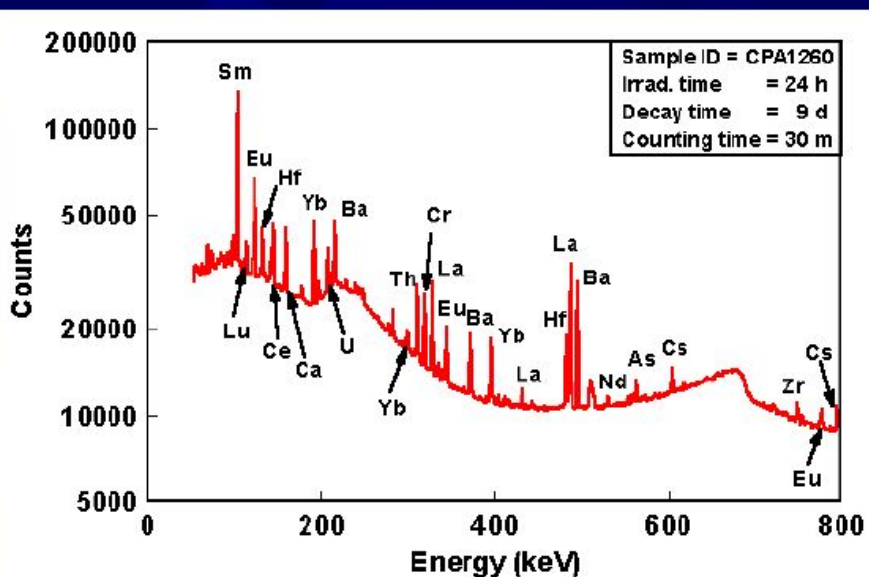
# Data acquisition flow sheet



# Gamma ray spectrum for a multi element sample



UML INAA Lab



- Облучение производится потоком тепловых нейтронов. После облучения образцы выдерживаются в течение 24 - 48 часов, чтобы обеспечить уменьшение излучения радиоактивных изотопов. Наиболее распространенным является анализ  $\gamma$  излучения образовавшихся изотопов с энергией квантов от 0.1 до 2.5 МэВ. Это излучение регистрируется литиево-германиевым детектором и анализируется многоканальным анализатором.
- Для идентификации изотопа, излучение которого регистрируется при НАА, определяют период его полураспада и энергию  $\gamma$  квантов (пропорциональную конц.)



1 <b>H</b>																	2 <b>He</b>
3 <b>Li</b>	4 <b>Be</b>											5 <b>B</b>	6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 <b>O</b>	9 <b>F</b>	10 <b>Ne</b>
11 <b>Na</b>	12 <b>Mg</b>											13 <b>Al</b>	14 <b>Si</b>	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>	18 <b>Ar</b>
19 <b>K</b>	20 <b>Ca</b>	21 <b>Sc</b>	22 <b>Ti</b>	23 <b>V</b>	24 <b>Cr</b>	25 <b>Mn</b>	26 <b>Fe</b>	27 <b>Co</b>	28 <b>Ni</b>	29 <b>Cu</b>	30 <b>Zn</b>	31 <b>Ga</b>	32 <b>Ge</b>	33 <b>As</b>	34 <b>Se</b>	35 <b>Br</b>	36 <b>Kr</b>
37 <b>Rb</b>	38 <b>Sr</b>	39 <b>Y</b>	40 <b>Zr</b>	41 <b>Nb</b>	42 <b>Mo</b>	43 <b>Tc</b>	44 <b>Ru</b>	45 <b>Rh</b>	46 <b>Pd</b>	47 <b>Ag</b>	48 <b>Cd</b>	49 <b>In</b>	50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>	53 <b>I</b>	54 <b>Xe</b>
55 <b>Cs</b>	56 <b>Ba</b>	57 <sup>1</sup> <b>La</b>	72 <b>Hf</b>	73 <b>Ta</b>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b>	76 <b>Os</b>	77 <b>Ir</b>	78 <b>Pt</b>	79 <b>Au</b>	80 <b>Hg</b>	81 <b>Tl</b>	82 <b>Pb</b>	83 <b>Bi</b>	84 <b>Po</b>	85 <b>At</b>	86 <b>Rn</b>
87 <b>Fr</b>	88 <b>Ra</b>	89 <sup>2</sup> <b>Ac</b>	104 <b>Rf</b>	105 <b>Db</b>													

<sup>1</sup> <b>Lanthanide</b>	58 <b>Ce</b>	59 <b>Pr</b>	60 <b>Nd</b>	61 <b>Pm</b>	62 <b>Sm</b>	63 <b>Eu</b>	64 <b>Gd</b>	65 <b>Tb</b>	66 <b>Dy</b>	67 <b>Ho</b>	68 <b>Er</b>	69 <b>Tm</b>	70 <b>Yb</b>	71 <b>Lu</b>
<sup>2</sup> <b>Actinide series</b>	90 <b>Th</b>	91 <b>Pa</b>	92 <b>U</b>	93 <b>Np</b>	94 <b>Pu</b>	95 <b>Am</b>	96 <b>Cm</b>	97 <b>Bk</b>	98 <b>Cf</b>	99 <b>Es</b>	100 <b>Fm</b>	101 <b>Md</b>	102 <b>No</b>	103 <b>Lr</b>

No n-gamma radioactive isotopes

Radioactive isotopes can be produced. Limitation is short half-life or flux energy

Elements routinely determined by INAA

## Sensitivity (pg)

## Elements

1	Dy, Eu
1-10	In, Lu, Mn
10-100	Au, Ho, Ir, Re, Sm, Lu
100-1E3	Ag, Ar, As, Br, Cl, Co, Cs, Cu, Er, Ga, Hf, I, La, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Th, Tm, U, W, Yb
1E3-1E4	Al, Ba, Cd, Ce, Cr, Hg, Kr, Gd, Ge, Mo, Na, Nd, Ni, Os, Pd, Rb, Rh, Ru, Sr, Te, Zn, Zr
1E4-1E5	Bi, Ca, K, Mg, P, Pt, Si, Sn, Ti, Tl, Xe, Y
1E5-1E6	F, Fe, Nb, Ne
1E7	Pb, S



- *Предметом изучения учёных стали волосы Наполеона, которые при помощи нейтронно-активационного анализа. Толчком к подобным экспериментам послужили упорные слухи об отравлении Наполеона мышьяком. В эпоху Наполеона содержание мышьяка в волосах людей в сто раз превышало его количество у ныне живущих французов и итальянцев. Повышенная концентрация мышьяка в те времена считалась нормой. Он сопровождал человека в течение всей его жизни, начиная от обоев в детской комнате и заканчивая многочисленными продуктами и товарами, широко распространёнными в XIX веке.*

# 2. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

- Масс-спектрометрия - физический метод измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду.
- Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а **масс-спектрометрия имеет дело с самими частицами вещества.**
- Для этого используются законы движения заряженных частиц материи в магнитном или электрическом поле. **Масс-спектр** - это просто рассортировка заряженных частиц по их массам (точнее отношениям массы к заряду).

- Первое, что надо сделать для того, чтобы получить масс-спектр, - превратить нейтральные молекулы и атомы, составляющие любое органическое или неорганическое вещество, в заряженные частицы - ионы. Этот процесс называется **ионизацией**.
- Энергии связи атомов в твердом теле гораздо больше и значительно более жесткие методы необходимо использовать для того, чтобы разорвать эти связи и получить ионы. Многие **способы ионизации** были опробованы и на сегодняшний день лишь несколько из них применяются в аналитической масс-спектральной практике.

- Первый метод, наиболее распространенный, **ионизация в так называемой индуктивно-связанной плазме** (7000 К). Индуктивно-связанная плазма (ИСП, ICP) образуется внутри горелки, в которой горит аргон.
- Другой способ - это так называемая **термоионизация или поверхностная ионизация**. Анализируемое вещество наносится на проволочку из тугоплавкого металла, по которой пропускается ток, разогревающий ее до высокой температуры. Нанесенное вещество испаряется и ионизируется. Метод обычно используется в изотопной масс-спектрометрии.

# Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

- Более тонкие и разнообразные задачи современной геохимии и космохимии привели к созданию одного из современных аналитических методов ICP-MS (масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой), позволяющей проводить одновременное определение большого числа элементов, а также ряда изотопов с очень низкими пределами обнаружения (на уровне 1.0-0.01 ppb и даже ниже).

- В настоящее время достигнута способность обрабатывать более 950 проб за 8 ч, по данным производителей приборов, это самая высокая производительность среди прочих геохимических методов. Автоматическая система ввода образца обеспечивает простоту и удобство при обработке большого количества проб.
- Огромный динамический диапазон, покрывающий девять порядков, позволяет одновременно определять следовые количества элементов на фоне других, находящихся в макроконцентрациях.



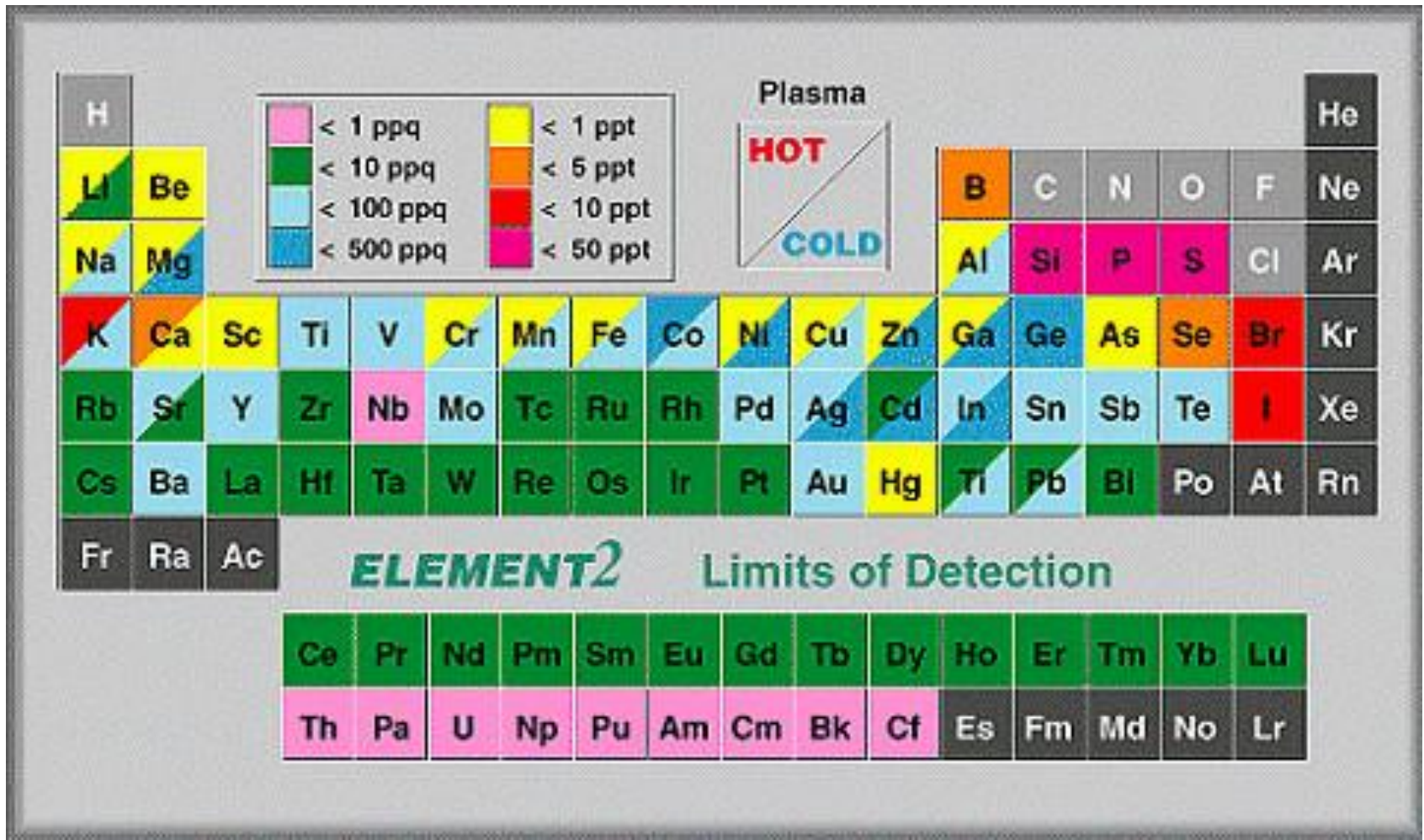
Основной областью применения ICP-MS является анализ жидких образцов. Существует множество способов введения раствора в ICP, но все они в основном достигают единого результата - они образуют ультрадисперсный аэрозоль, который может быть эффективно ионизован в плазменном разряде. Только 1-2% пробы достигают плазмы.



- ICP-MS позволяет определять элементы с атомной массой от 7 до 250, то есть от Li до U. Однако некоторые массы не поределаются, например, 40, из-за присутствия в образце большого количества аргона. Обычный ICP-MS прибор способен определить содержание от нанограммов в литре до 10-100 миллиграмм в литре
- В отличие от атомно-абсорбционной спектроскопии, определяющей единовременно только один элемент, ICP-MS может определять все элементы одновременно, что позволяет значительно ускорить процесс измерения.

# ELEMENT2

самый чувствительный прибор элементного анализа и единственный ICP-MS высокого разрешения



# MC ICP mass spectrometer (Nu 1700) at ETH





## ICP-AES



Robust and cheap  
Dependable  
Student Proof (sort of)  
Good for routine  
analyses

## ICP-MS



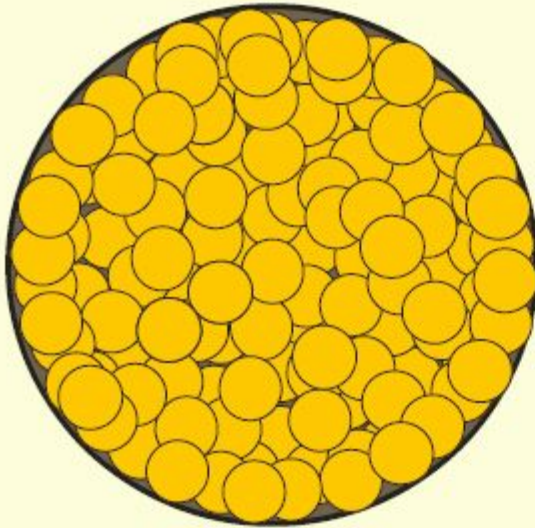
Delicate and expensive  
Finicky  
Student phobic  
Capable of extraordinary  
performances

# Метод изотопного разбавления

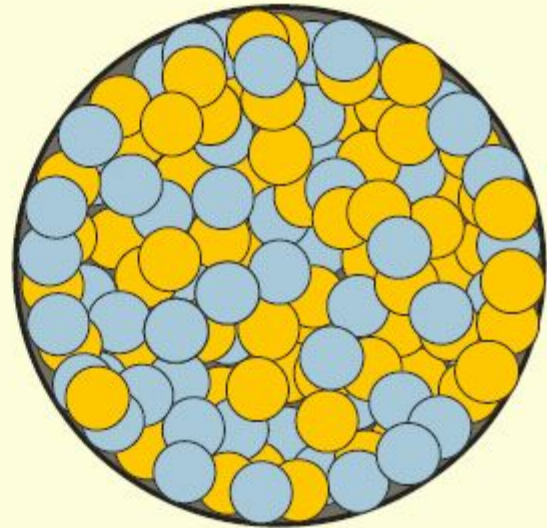
- **Метод изотопного разбавления (ID-TIMS)** основан на использовании индикатора – элемента, имеющего отличный от природного изотопный состав (применяются стабильные и радиоактивные изотопы, так называемые меченые атомы). Изменение изотопного состава природного элемента, обусловленное добавлением известного количества индикатора, позволяет вычислить содержание определяемого элемента.

# Isotope dilution

How many yellow balls are in the bucket?



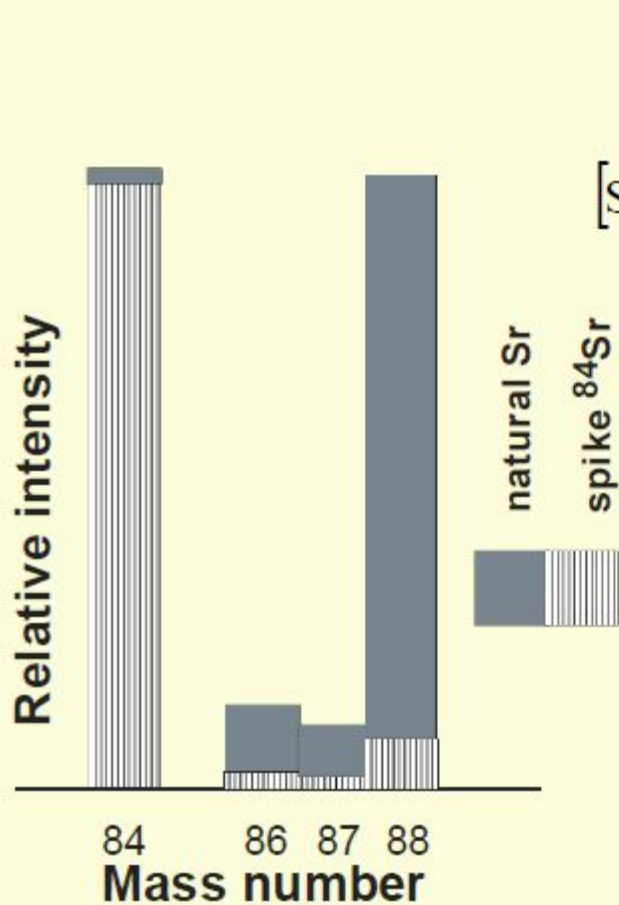
Add  $n$  blue balls and mix them



Take a sample of  $N$  balls and calculate the number of blue balls  $n'$

Number of yellow balls  $X = (N/n') * n$

# Isotope dilution



$$[\text{Sr}_{\text{sam}}] = [^{84}\text{Sr}_{\text{sp}}] \frac{W_{\text{Sr}} \cdot W_{\text{sp}}}{F_{84} \cdot W_{\text{sam}}} \cdot \frac{\frac{N_{88}\text{Sr}_m}{N_{84}\text{Sr}_m}}{\frac{N_{88}\text{Sr}_{\text{nat}}}{N_{84}\text{Sr}_{\text{nat}}}} \cdot \frac{N_{88}\text{Sr}_{\text{sp}}}{N_{84}\text{Sr}_m}$$

- $[\text{Sr}_{\text{sam}}]$  Sr concentration in the sample (ppm)
- $[^{84}\text{Sr}_{\text{sp}}]$   $^{84}\text{Sr}$  concentration in the spike (ppm)
- $W_{\text{Sr}}$  atomic weight of natural Sr (87.6079 amu)
- $W_{\text{sp}}$  weight of added spike (g)
- $F_{84}$  fraction of  $^{84}\text{Sr}$  in natural Sr (0.0056)
- $W_{\text{sam}}$  weight of sample (g)
- $N_{88\text{Sr}_m}/N_{84\text{Sr}_m}$  measured isotopic ratio
- $N_{88\text{Sr}_{\text{sp}}}/N_{84\text{Sr}_{\text{sp}}}$  known isotopic ratio in spike
- $N_{88\text{Sr}_{\text{nat}}}/N_{84\text{Sr}_{\text{nat}}}$  known natural isotopic ratio (148.01)



# ID-TIMS

1 analysis per hour

**\$100 per analysis**

Consumes whole crystal

$\pm 0.3\%$  accuracy



- Метод обладает высокой чувствительностью и точностью, которая зависит от выбора оптимального соотношения элемента и индикатора-разбавителя. Применим для определения содержания любого элемента, состоящего из двух или более стабильных изотопов. Поэтому методом изотопного разбавления невозможно определить содержание ряда РЗЭ (Pr, Tb, Ho, Tm). Метод достаточно трудоемок, используется в геохронологии, где требуется высокая точность определения.

Ю. Тельдешк, Т. Браун, М. Кириш

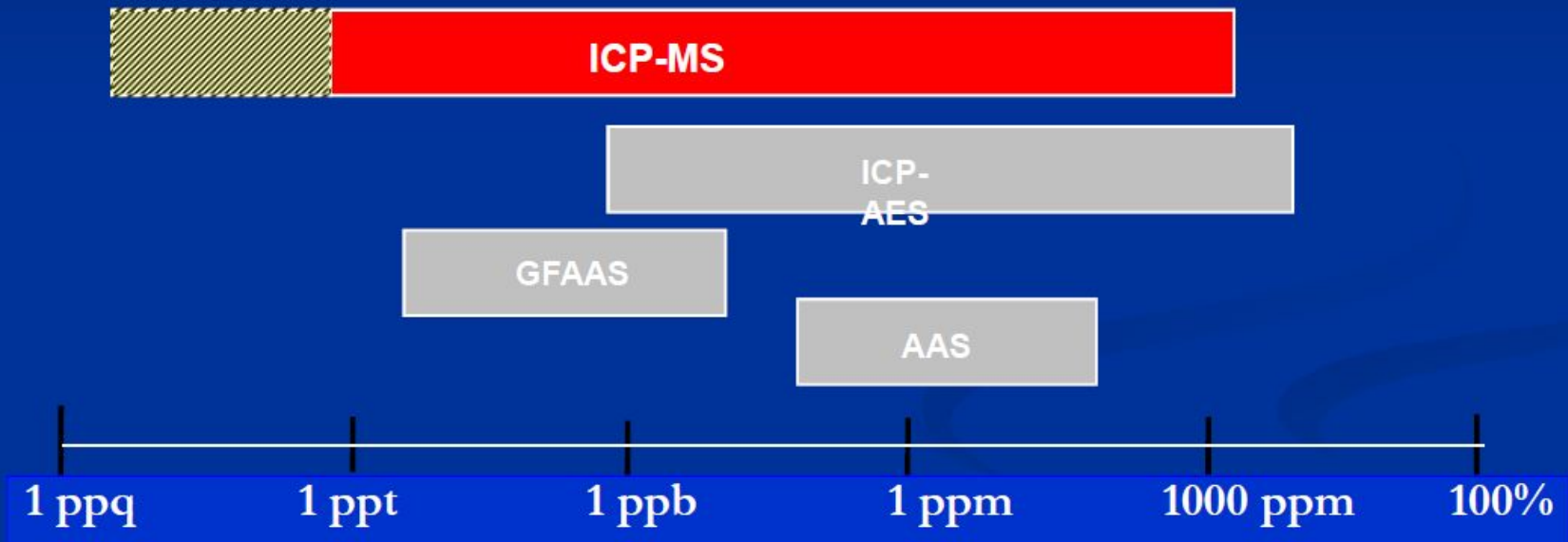
# АНАЛИЗ

МЕТОДОМ  
ИЗОТОПНОГО  
РАЗДЕЛЕНИЯ



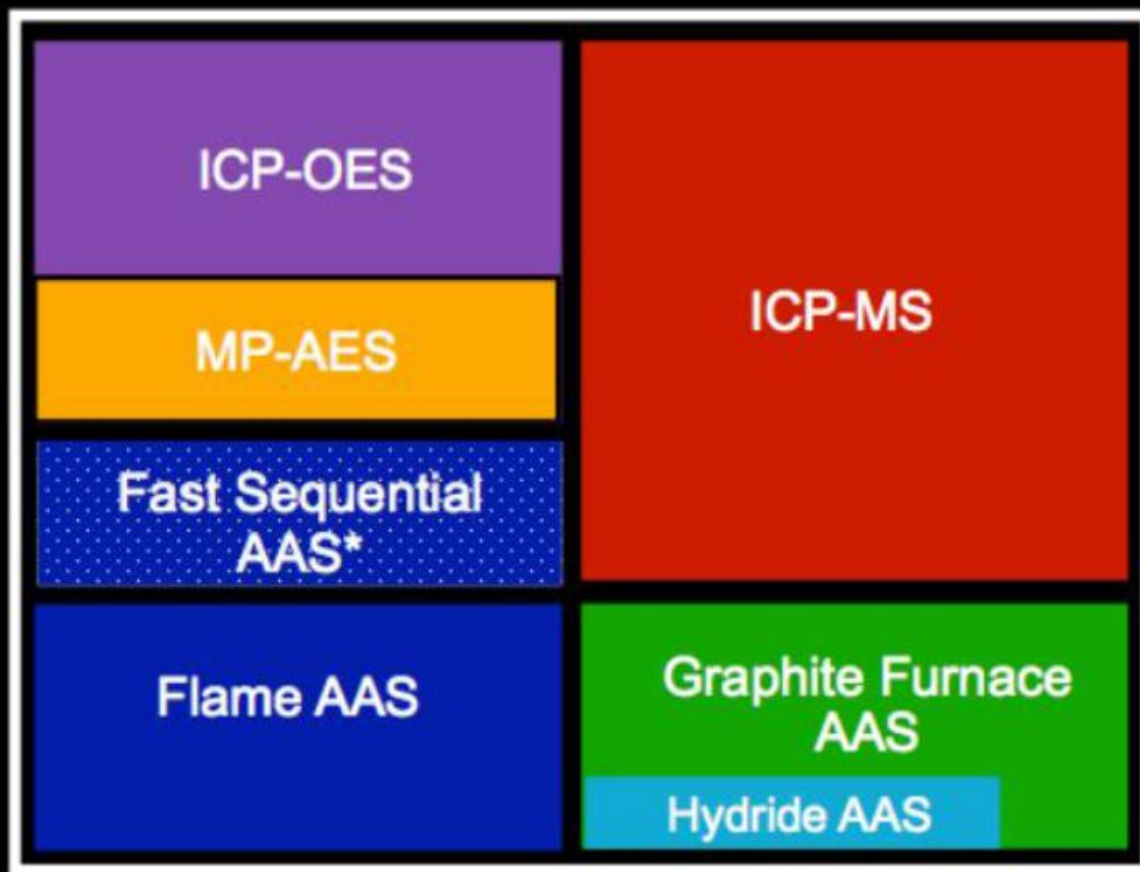
Можно анализировать относительную распространенность изотопов щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, металлов платиновой группы, урана, тория, свинца, трансуранов и др.

# Аналитические характеристики ИСП-МС



# Возможности методов

High  
↑  
Number of Elements per Sample  
↓  
Low



ppm (мг/л)  
ppb(мкг/л)

High (ppm) ← Detection Limits → Low (ppt)

1 ppm=0.0001%; 1ppb=0.001ppm; 1 ppt=0.000001ppm

# Характеристики методов исследования

The EAGLABS™ Bubble Chart

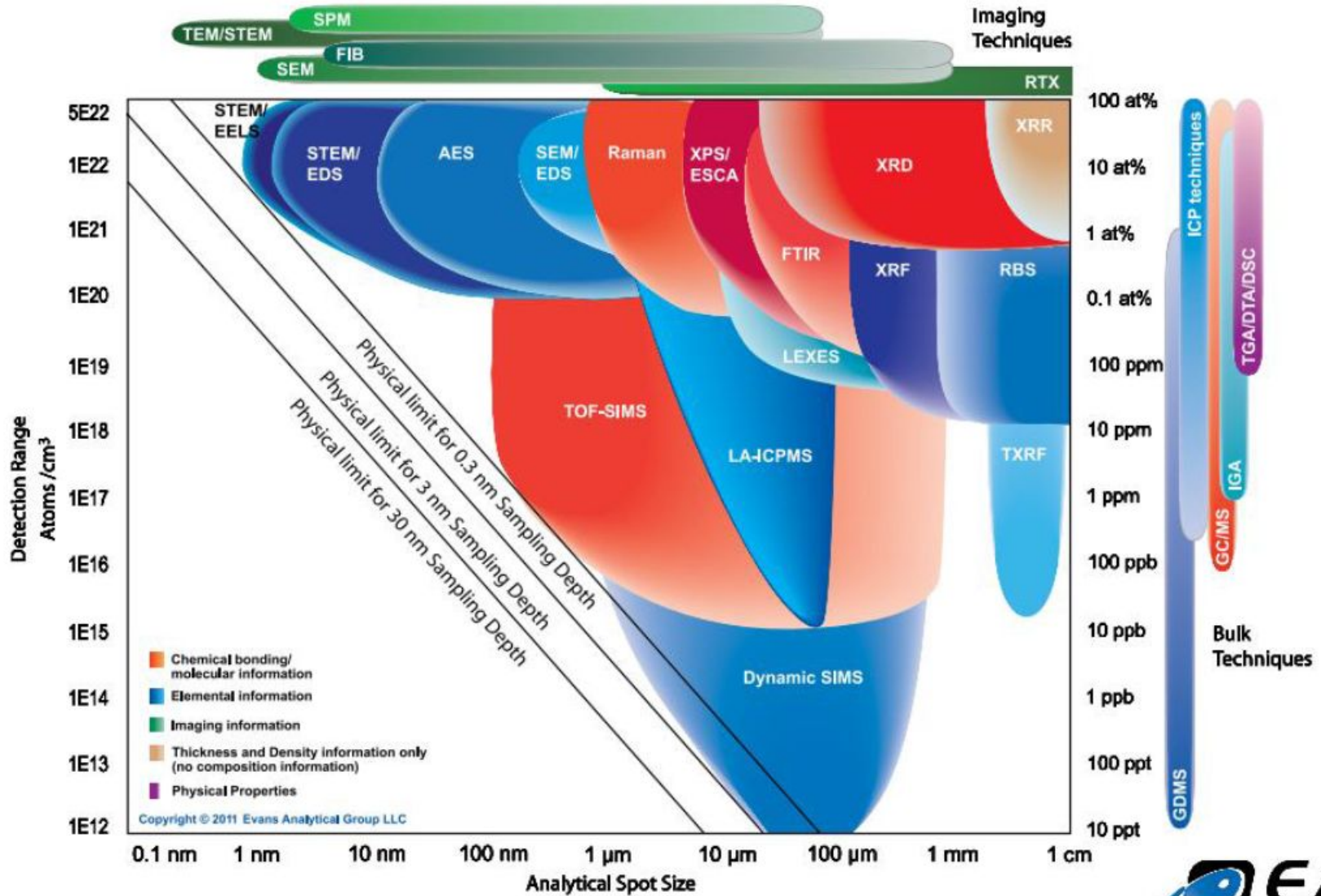


Table 2: Simplified comparison of ICP-MS, ICP-OES, Flame AAS, GF-AAS

	ICP-MS	ICP-OES	Flame AAS	GF-AAS
Detection limits	Excellent for most elements	Very good for most elements	Very good for some elements	Excellent for some elements
Sample throughput	all elements 2-6 min	5-30 elements /min	15 seconds/ element	4 min/element
Linear dynamic range	$10^3$ ( $10^8$ with range extension)	$10^4$ to $10^8$	$10^3$	$10^2$
Precision:				
Short term (in-run)	1-3%	0.3-1%	0.1-1%	1-5%
Long term (4hrs)	<5% *	<3% *		
Isotopes	yes	no	no	no
Dissolved solids max. concentration	0.1-0.4	1-30	0.5-3	>30
No. of elements	>75	>75	>68	>50
Sample usage	low	low	very high	very low
Semi-quant analysis	yes	yes	no	no
Isotope analysis	yes	no	no	no
Routine operation	easy	easy	easy	easy
Method development	skill required	skill required	easy	skill required
Unattended operation	yes	yes	no	yes
Combustible gases	no	no	yes	no
Operating cost	high	high	low	medium
Capital cost	very high	high	low	medium/high

\* Precision improves with use of internal standards

Таблица 1 – Аналитические методы, наиболее часто используемые для региональных геохимических исследований.

Метод	Определяемые элементы	Предел обнаружения, %	Воспроизводимость, отн. %	Навеска, г	Аппаратура
Атомно-абсорбционный	Zn, Te, Ag, Ni, Cu, Mg, Li, Si, Cd	$(1\div 5)\cdot 10^{-4}$	5-20	0,1-0,5	Спектрофотометры «Сатурн», С-302, СА-2, фирмы «Перкин-Элмер» (модели 503 и 603)
	Bi, Fe, K, Ca, Mn, Pb, Sr, Cr	$(1\div 5)\cdot 10^{-3}$			
	Al	$5\cdot 10^{-2}$			
Пламенная фотометрия	Li, Rb, Cs	$(2\div 5)\cdot 10^{-4}$	5-20	0,2-2,0	Пламенный фотометр Цейса
	K, Ca, Na, Sr	$(0,5\div 2)\cdot 10^{-2}$		0,1-0,5	
Фотометрический	W, Au, Mo, Re	$(1\div 5)\cdot 10^{-5}$	5-10	0,1-3,0	ФЭК
	Ga, Ge, Se, Ag, Tl, Th	$(1\div 5)\cdot 10^{-4}$	10-20	0,2-1,0	
	Be, B, Bi, V, As, Ni, Nb, Sc, Sr, Ta, Ti, P, F, Cr	$(1\div 5)\cdot 10^{-3}$	10-20	0,1-1,0	
	Zr, Cl, Sn, Mn, Mg, Co, Fe, Al	$(1\div 5)\cdot 10^{-1}$	10-20	0,1-0,5	
Полярграфический	Ge	$1\cdot 10^{-6}$	10-30	-	LP-60
	Mo, Re	$(5\div 8)\cdot 10^{-4}$		2-5	
	Cd, Cu, As, Hg, Pb, Se, Zn	$(1\div 5)\cdot 10^{-2}$		0,5-5	
Нейтронно-активационный	Hf, Au, As, Sb	$(2\div 6)\cdot 10^{-3}$	4-10	0,5	Гамма-анализаторы типа «Минерал-3», АИ-128-2, LP-4840
	Co, Se, Th, Cr, Cs	$(1\div 5)\cdot 10^{-4}$			
	Zr, Rb, Fe, Ba	$(1\div 2)\cdot 10^{-2}$			
Рентгеноспектральный	Se	$2\cdot 10^{-5}$	3-6	2	КРФ-11, ФРС-2, АРФ-4, АРФ-4М, АРФ-6
	Y, As, Rb, Th, U, Zr, Sr	$(2\div 6)\cdot 10^{-4}$		2	
	Nb, Ti, Mn, Fe, K, Ca, Si, Mg, Al	$(2\div 6)\cdot 10^{-3}$		2	
	Ba, W, Ge	$1\cdot 10^{-2}$		-	
Эмиссионный спектральный	Mo, Sn, Hg, Ag	$(1\div 5)\cdot 10^{-5}$	10-25	0,1	ДФС-8, ДФС-13, СТЭ-1, PGS-2
	Zr, Cr, Tl, Pb, Yb, Y, Ni, Cu, Li, Co, In, Fe, Ge, Ga, W, Bi, Be	$(1\div 5)\cdot 10^{-4}$			
	Al, B, V, Cd, Ca, Si, Mg, Mn, Nb, Sr, Sb, Ti, Zn, Sc	$(1\div 3)\cdot 10^{-3}$			
	Li, Th, Ta, Na, As, Hf, Ba	$(1\div 5)\cdot 10^{-1}$			
	K, P	$1\cdot 10^{-1}$			



## Основные методы определения элементов

Метод	Определяемые элементы	Сущность метода	Чувствительность метода
Эмиссионно-спектральный анализ Атомно-абсорбционный (ААС)	Определяет более 70 элементов <i>Be, Co, Cr, Cd, Ni, Mn, Hg, Pb, Zn, Ag, Mo</i> и др., всего 65 элементов	Основан на интенсивности спектральных линий  метод основан на переводе образца в атомный пар и измерении степени поглощения атомами исследуемого элемента излучения стандартного источника света	0,1–10 мг/кг  1–3 мг/л, реже 0,1 мг/л
Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)	<i>Ag, As, Au, B, Bi, Cl, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb, Sb, Sc, Te, W, Tl, Zn</i>	разновидности ААС	
Плазменно-эмиссионная спектрометрия (ПЭС)	щелочные металлы <i>Al, Ta</i> , лантаноиды <i>Re, Ru</i> (всего 24 элемента)	-"	зависит от минерализации подземных вод
Спектрофотометрический (СФ)	<i>Hg, As</i>	-"	0,08–20 мг/л

Метод	Определяемые элементы	Сущность метода	Чувствительность метода
Колориметрический	<i>Mo, As, Ni, Pb, Ag, Ti, Ge, Au, Co, P, W, Hg, U, Cr, B, Cu, Zn, V, F</i>	метод основан на переводе определенного компонента в окрашенное соединение и установление его концентрации по интенсивности или оттенку окраски	вариации чувствительности всего метода — $n-0, n$ мкг/л, в том числе: 1 мкг/л, в том числе: 1,0–0,1 мкг/л; 1,0–0,1 100–200 мкг/л
Фотометрический	<i>V, P, Mn, Na, K, Rb, Cs, Sr</i>	метод основан на способности вещества к избирательному поглощению энергии световых волн	органические соединения – 0,04–20 мг/л; неорганические – 0,02–10 мг/л
Полярграфический	определение отдельных элементов: <i>F, Cu, Cd, Se, Sb, Pb, Zn, Co, Mo, Mn, Ni</i> или нескольких в одной пробе: <i>Cu</i> и <i>Zn, Co, Zn, Cd, Ta</i> ; статочное количество пестицидов	электрохимический метод основан на получении и интерпретации кривых "ток-напряжение"	неорганические и органические соединения 0,05–1 мг/л, $0,0n - n \cdot 10^{-4}$ мкг/л при амальгамной полярграфии с накоплением (АПН)
Люминесцентный (флуориметрический)	<i>Be, Ga, In, Se, U</i>	метод основан на наблюдении люминесценции излучения растворов при возбуждении УФ-светом	0, $n$ мкг/л

Метод	Определяемые элементы	Сущность метода	Чувствительность метода
Потенциометрический	<i>H, NH<sub>4</sub>, Ag, Pb, Cd, Ca, Mg, Cu, J, Br, Cl, F, SO<sub>4</sub>, HS, S, BF<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub></i> и др.	метод основан на том, что мембранные электроды из специальных (для данного элемента) веществ избирательно реагируют на этот элемент в присутствии других ионов	0,0 п
Кинетический метод	<i>J, V, Au, Co, Mn, Mo, Re, Se, Ag, U</i>	метод основан на зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ	0,п–0,000п мкг/л
Рентгеноспектральный		основан на использовании рентгеновских спектров элементов	п мг/кг

Активационный (нейтронный)	<i>As, F, V, Cr, Co, Cu, Ni, Mn, Se, Sb, Hg, Ti, Zn</i>	метод основан на изучении ядерных реакций – облучение исследуемого образца медленными нейтронами в реакторе	0,0п–0,00п мкг/л
Хроматографический: а) газовой хроматографии б) жидкостной в) тонкослойный г) ионнообменный	<i>Be, F, Cr, As, карбонил, Ni, CO<sub>2</sub></i> остаточное количество пестицидов	метод основан на разделении на составляющие компоненты сложных смесей	0,1–3,0 мг/м <sup>3</sup> предел обнаружения для различных ингредиентов существенно колеблется

# ЛОКАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

- Методы, используемые при исследовании состава горных пород и минералов, можно условно разделить на две группы:
- валовые методы, когда анализируется порода в целом или монофракция минерала
- локальные методы с определением содержания главных и редких элементов *in situ*, непосредственно «в точке».
- Для геохронологии (U-Pb система) используются локальные методы: SIMS, LA-ICP-MS (циркон и др.), реже EPMA (не циркон).

# Электронно-зондовый микроанализ (ЕРМА) и растровая электронная микроскопия (SEM)

В приборе формируется сфокусированный пучок электронов с энергией 10-15 КэВ. При попадании пучка электронов на изучаемый объект возникает несколько видов излучений, несущих ту или иную информацию: характеристическое и тормозное рентгеновское излучение, обратно-рассеянные (обратно-отраженные) и вторичные электроны, катодолюминесценция.

Анализ характеристического рентгеновского излучения дает информацию об элементном составе объекта.

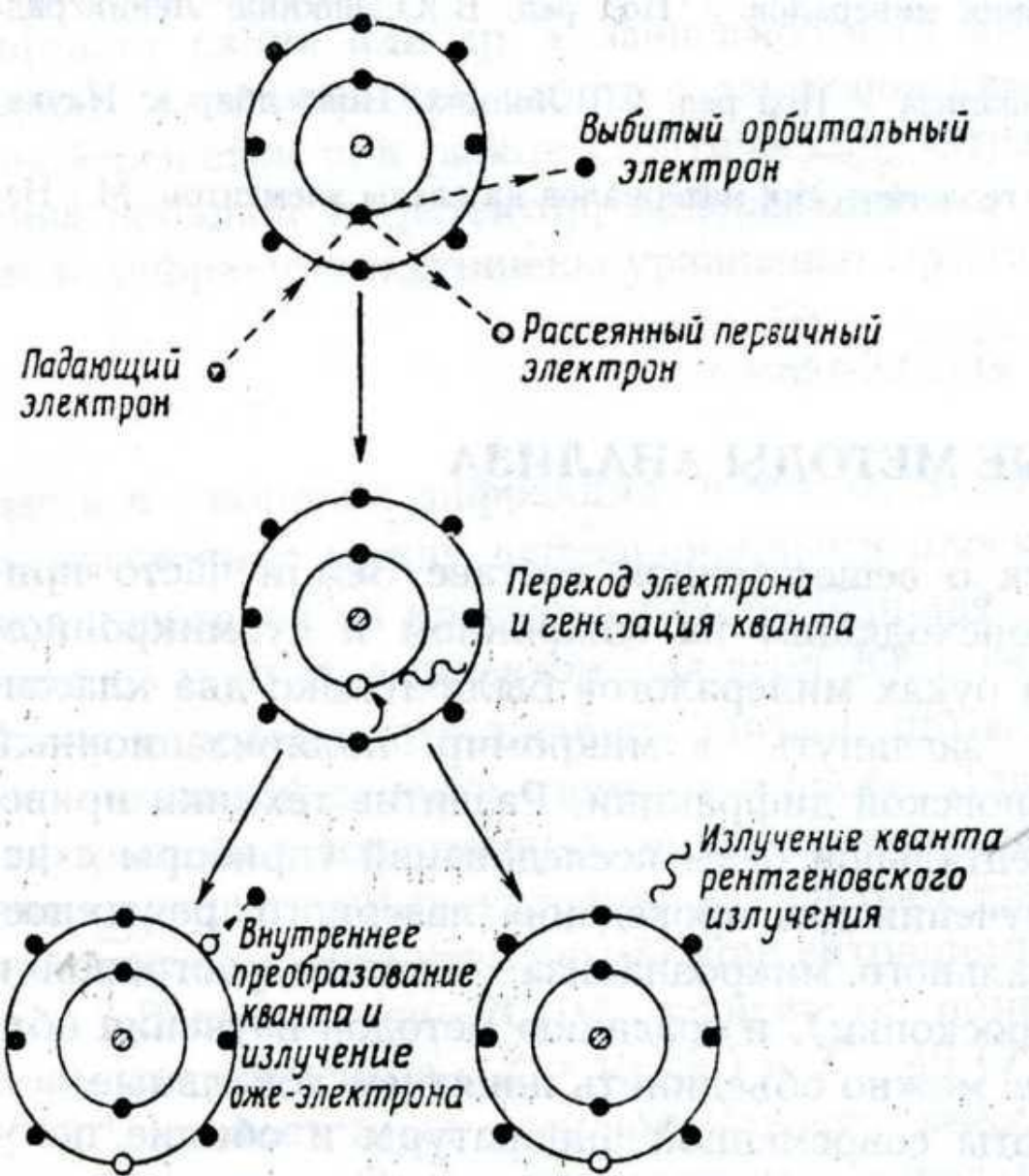


Рис.48. Схема процесса возбуждения электронов, приводящего к образованию характеристического рентгеновского излучения или оже-электронов

2008

наук о земле

сдкж гнд

Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии



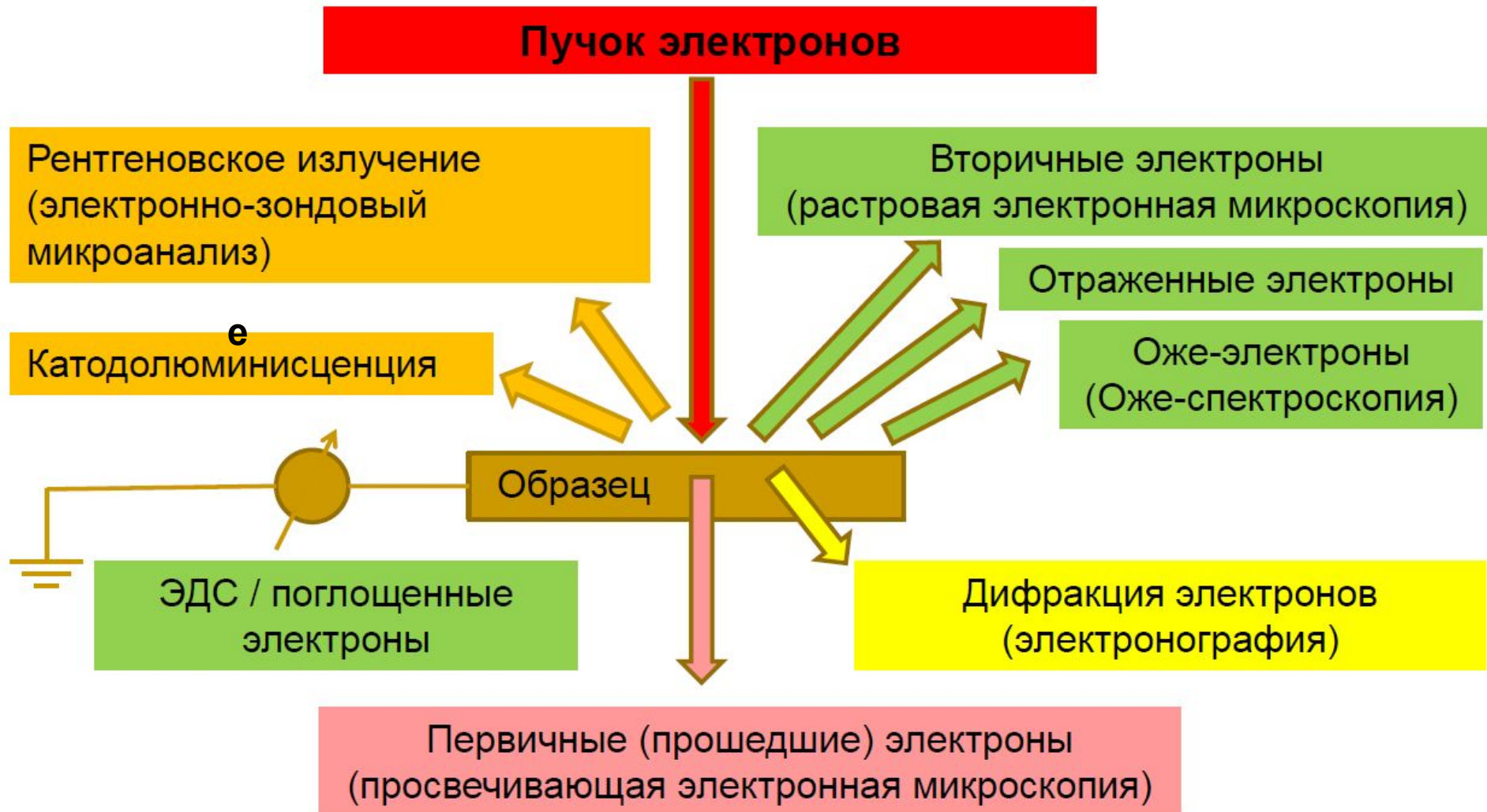
# Растровый (сканирующий) электронный микроскоп (РЭМ)



В растровом (сканирующем) электронном микроскопе проводится регистрация сигналов от поверхности образца.

Разрешающая способность : 50 – 100 Å.

# Взаимодействие вещества с электронным зондом



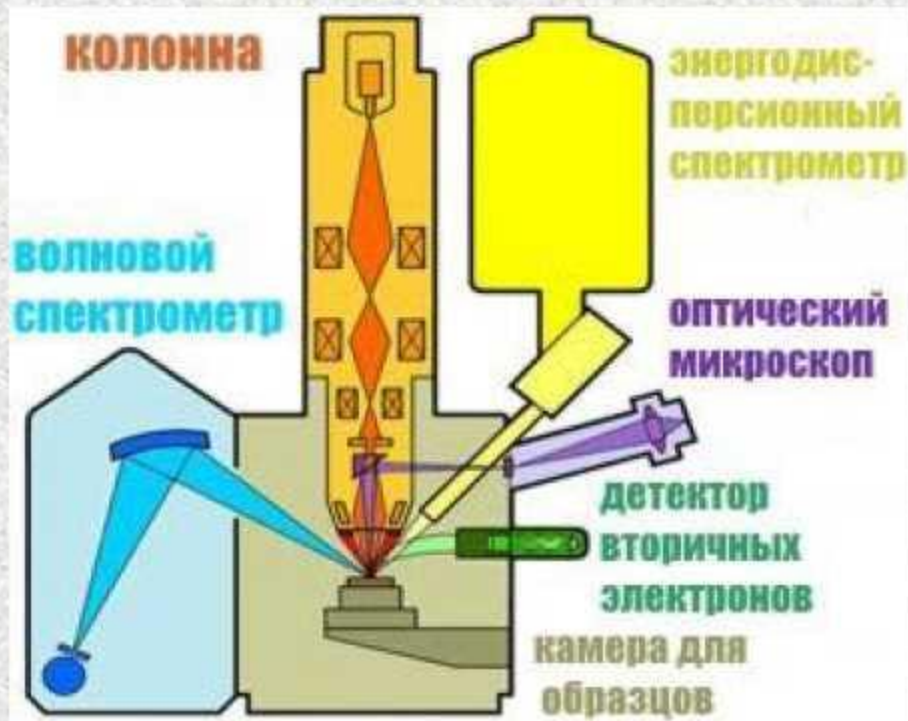


# Локальные рентгеноспектральные методы анализа

## Электронно-зондовый микроанализ

Идея предложена и запатентована в 40-е г. XX века, Дж. Хиллер, США;

Создан прибор и разработан метод в 50-е г. XX века



Р. Кастен

Франция



А. Гинье



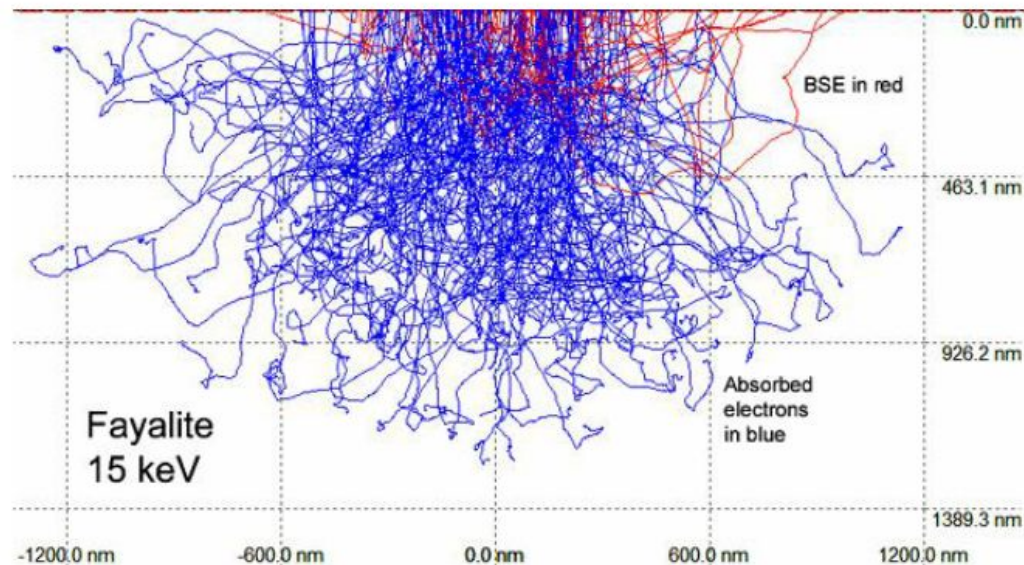
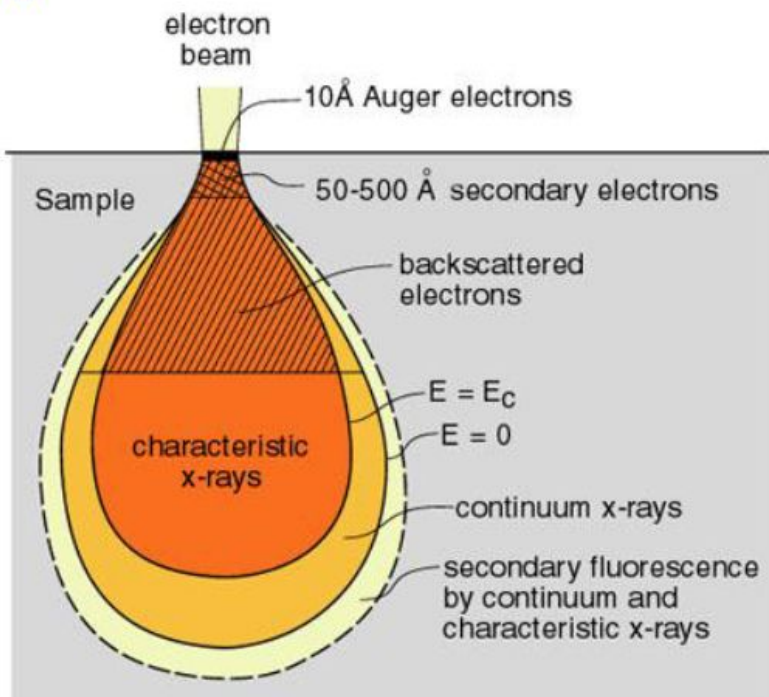
Н.П. Ильин

СССР



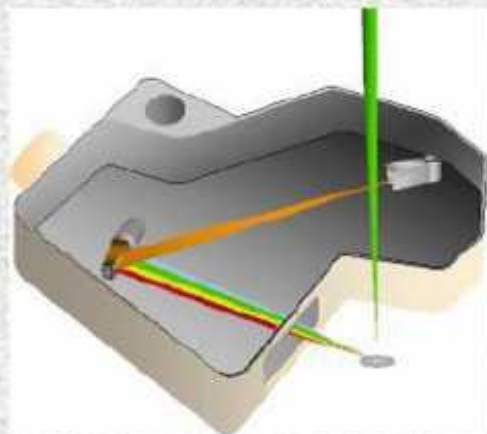
И.Б. Боровский

# Модель движения электрона в образце



Данные метода Монте-Карло

## Способы регистрации рентгеновского излучения



### Кристалл-дифракционный (волновой) спектрометр

Кристалл-анализатор,  
пропорциональный счетчик

Спектр по длине волны

Спектральное разрешение 5 -10 эВ

Интенсивность излучения максимальная

Ток эмиссии от 10-20 нА и выше

Регистрация излучения  
последовательная



### Энергодисперсионный спектрометр

Полупроводниковый детектор (Si(Li);Ge)

Спектр по энергиям

Спектральное разрешение 133 эВ

Интенсивность излучения минимальная

Ток эмиссии от 1 нА и меньше

Одновременная регистрация излучения  
всех энергий

## Количественный рентгеноспектральный анализ

основан на сравнении интенсивности аналитической линии определяемого элемента полученной от образца с интенсивностью той же линии того же элемента, полученной от стандарта.

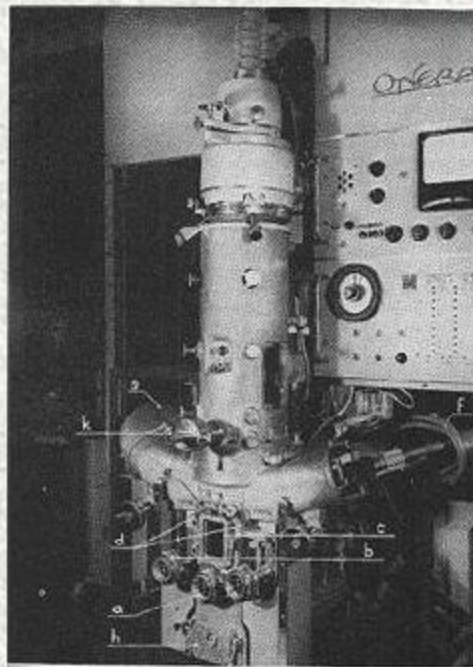
**Аналитическая линия** – наиболее яркая линия характеристического рентгеновского спектра определяемого элемента, которая используется для количественного анализа.

$$C = k \cdot \frac{I}{I_{st}} \cdot C_{st}$$

$C$  и  $C_{st}$  – содержание определяемого элемента в анализируемом образце и стандарте, соответственно;  
 $I$  и  $I_{st}$  – интенсивности аналитических линий в анализируемом образце и стандарте, соответственно;  
 $k$  – поправочный коэффициент, учитывающий плотность образца, поглощение рентгеновского излучения и т.п.

# Приборы для локального рентгеноспектрального анализа

## Электронно-зондовые микроанализаторы



CAMECA MS85



CAMECA SX100

## Растровый электронный микроскоп

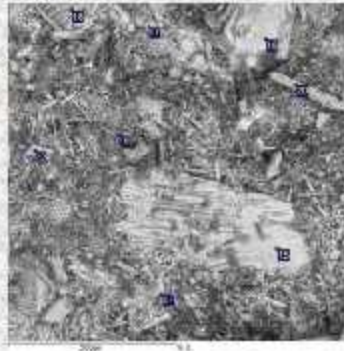


Tescan Vega II XMU

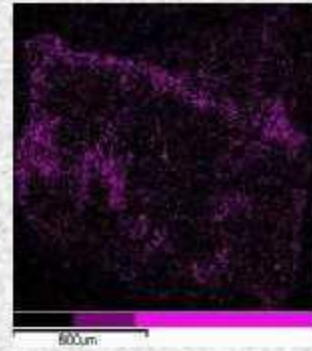
## Локальный рентгенофлуоресцентный анализатор



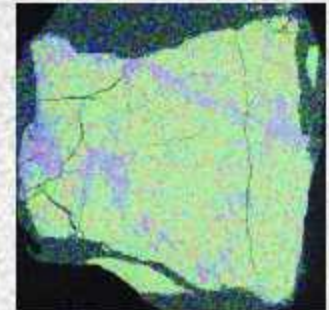
# Приемы работы



✓ Анализ в точке («ручной», автоматический)



✓ Получение изображения в рентгеновских лучах



✓ Поиск частиц

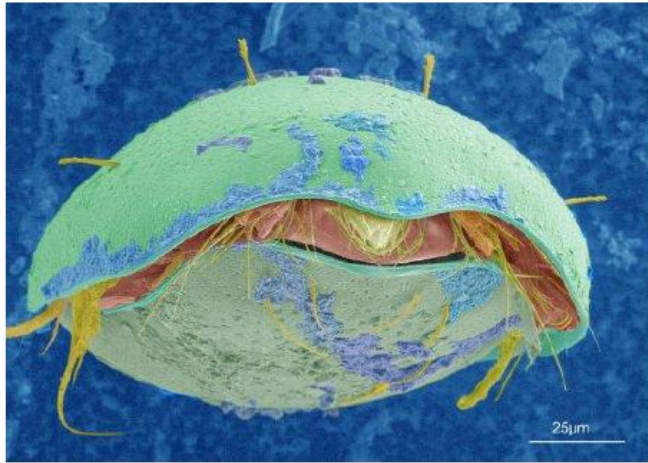


✓ Электронная микроскопия во вторичных и отраженных электронах

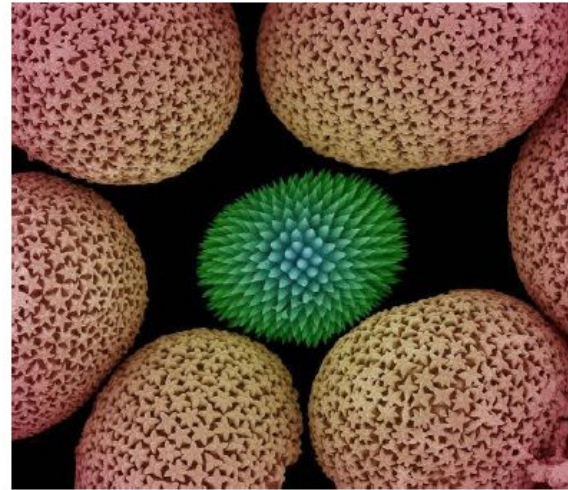
✓ Катодолюминисценция

✓ Электронная дифракция

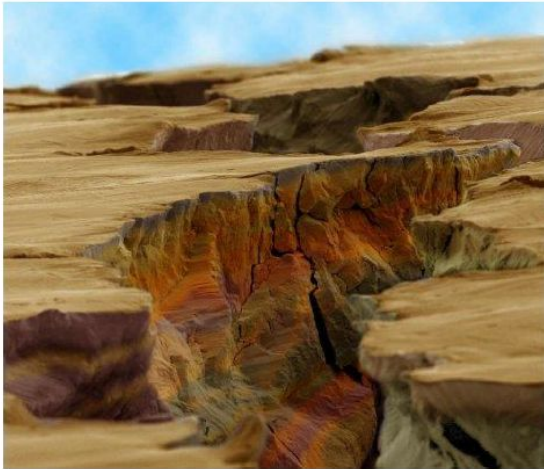
# 15 лучших изображений 2011 года, сделанных электронными микроскопами



"лицо" клеща



Микроорганизмы, обнаруженные в воде в южной Африке



снимок микротрещины в стали, после проведения испытаний на прочность



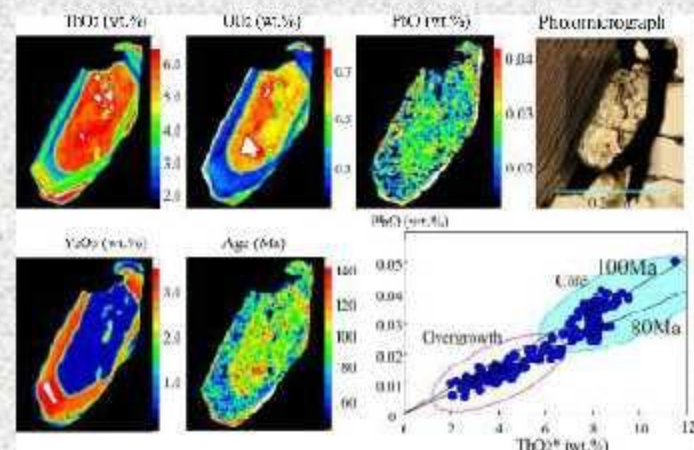
капиллярная сеть и эритроциты, находящиеся внутри кровеносных сосудов

# Геохронология

**Метод CHIME** – определение абсолютного возраста формирования пород и минералов по общему содержанию Th, U, Pb в акцессорных минералах

**Аналитическая задача:** определение Th, U, Pb в акцессорных минералах в диапазоне от 4 % масс до 100 ppm и менее

Прибор	JEOL 733 "Superprobe"		
Аналитическая линия	ThMa	UMa	PbMa
стандарт	Стекло, содержащее Th и U		Стекло, содержащее Pb
Кристалл-анализатор	PET		
Ускоряющее напряжение	15 кВ		
Ток поглощенных электронов	150 нА		
Время одного анализа, с	400 с		
Предел обнаружения	90 ppm	200 ppm	100 ppm



$$\omega(PbO) = m \cdot \omega(ThO_2) + b$$

$$T = \ln \frac{m \cdot \frac{M(ThO_2)}{M(PbO)} + 1}{\lambda_{232}}$$

Из работы К. Suzuki, Т. Kato / *Gondwana Research* 14 (2008) 569–586

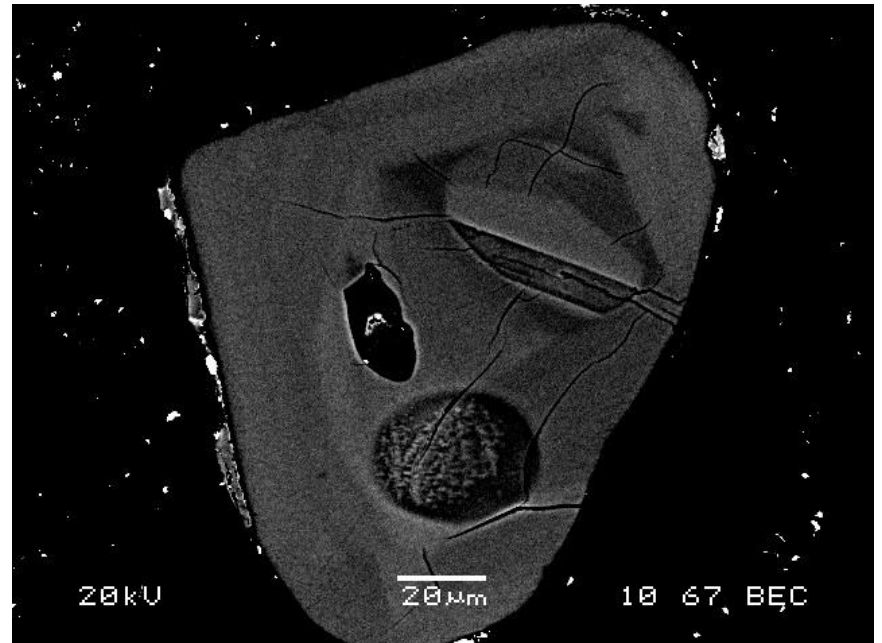
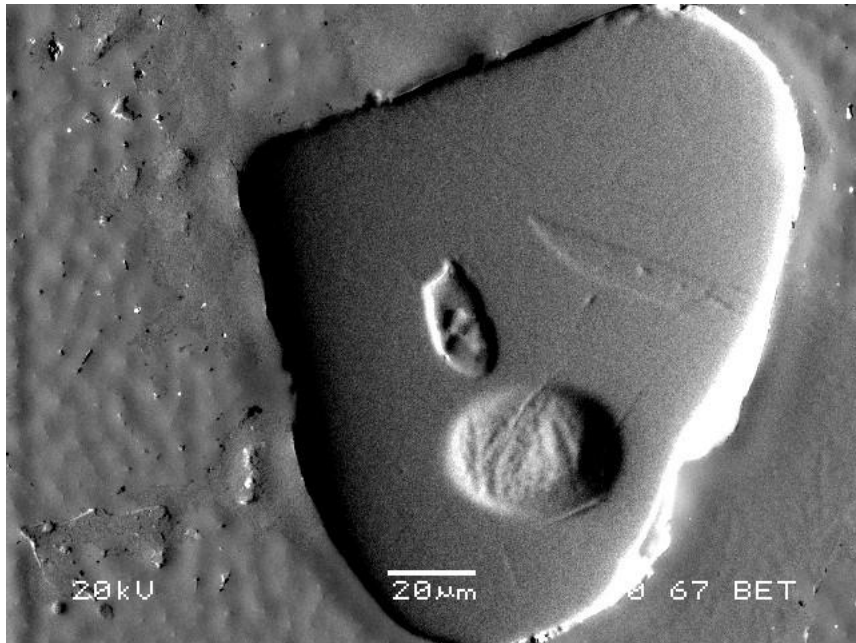




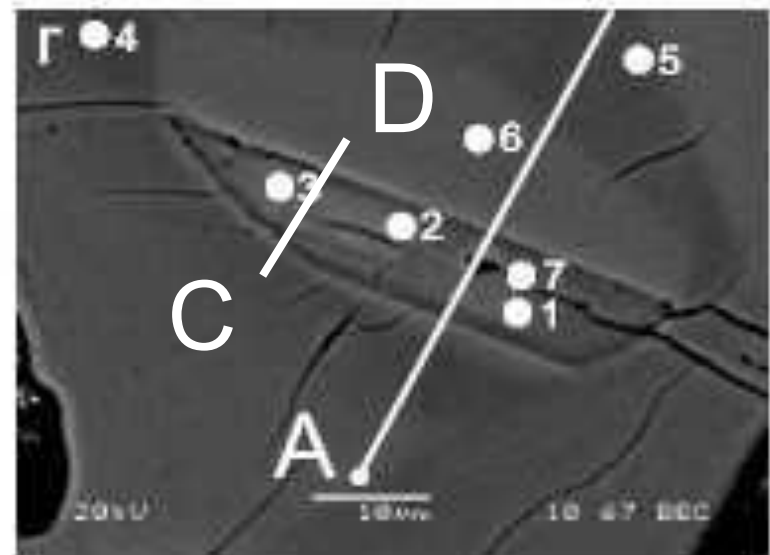
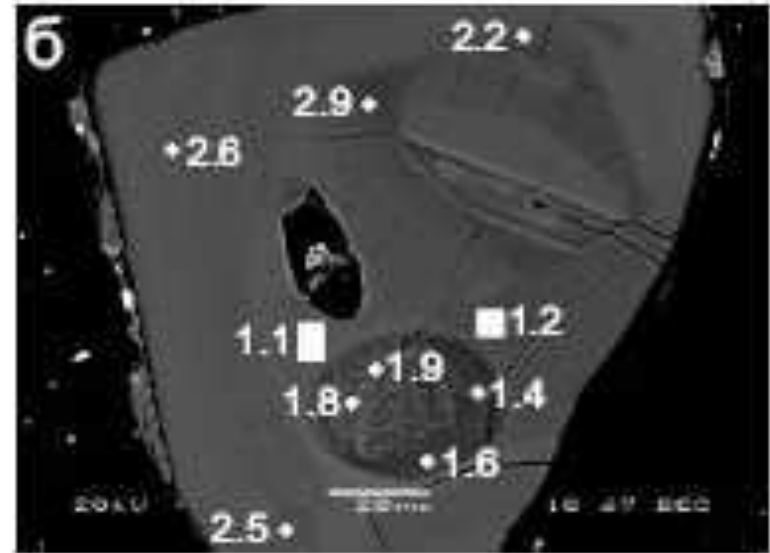
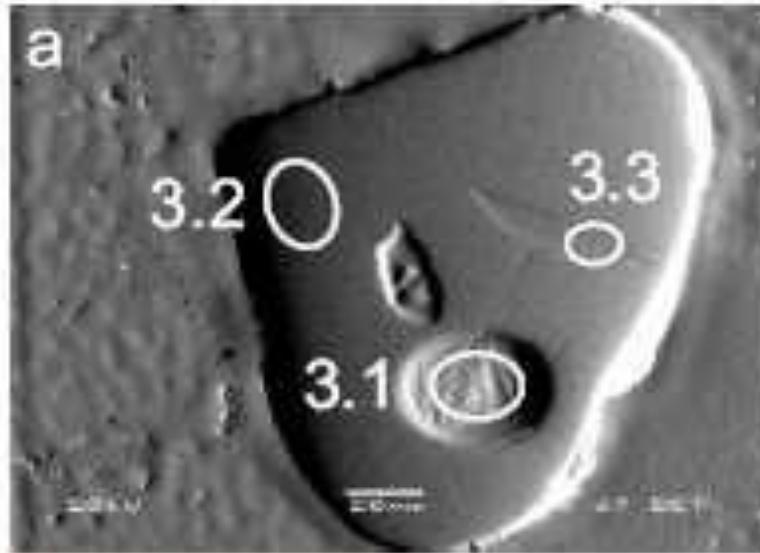
Сканирующий  
Электронный Микроскоп  
CamScan MX2500S с  
рентгеновским  
микроанализатором и  
католюминесцентным  
детектором

- Для проведения электронно-зондового микроанализа SEM оборудован системой ***INCA Energy 200 с энергодисперсионным спектрометром (EDS)***, позволяющей определять химический состав объекта в широком элементном диапазоне (от *B* до *U*).

- Детектор вторичных электронов (*SE*) предназначен для регистрации низко энергетических вторичных электронов, формирующих топографическое изображение.
- Детектор обратно-рассеянных электронов (*BSE*) позволяет выявить фазовую неоднородность объекта.



# Домен циркона с аномально высокой степенью метасоматического изменения

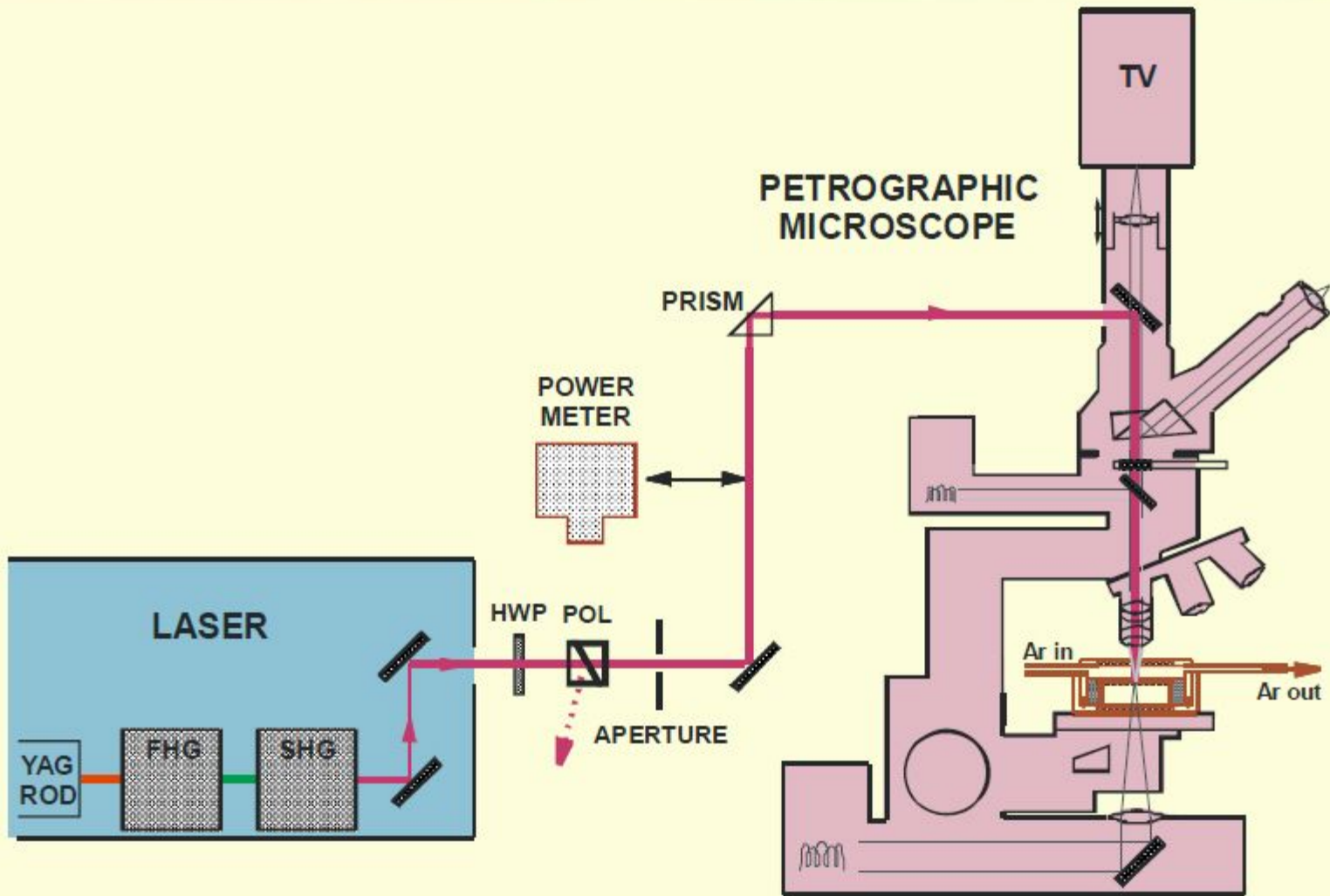




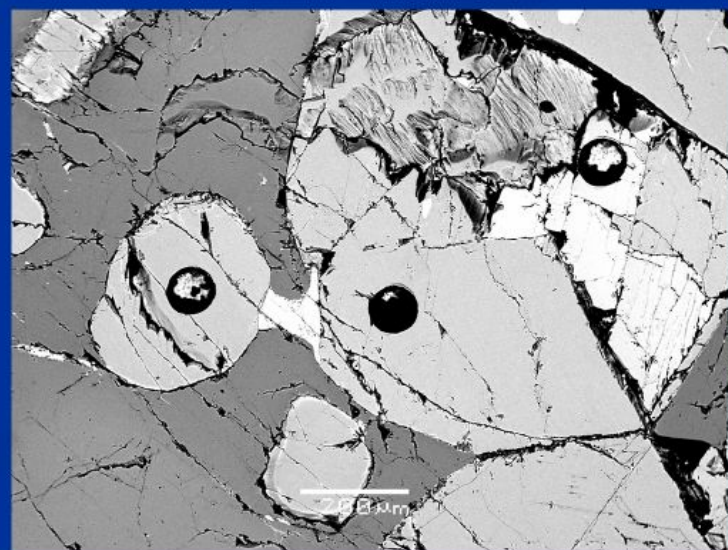
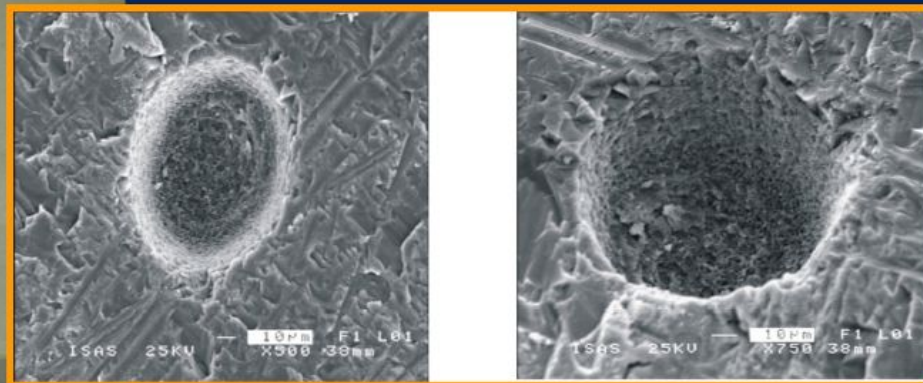
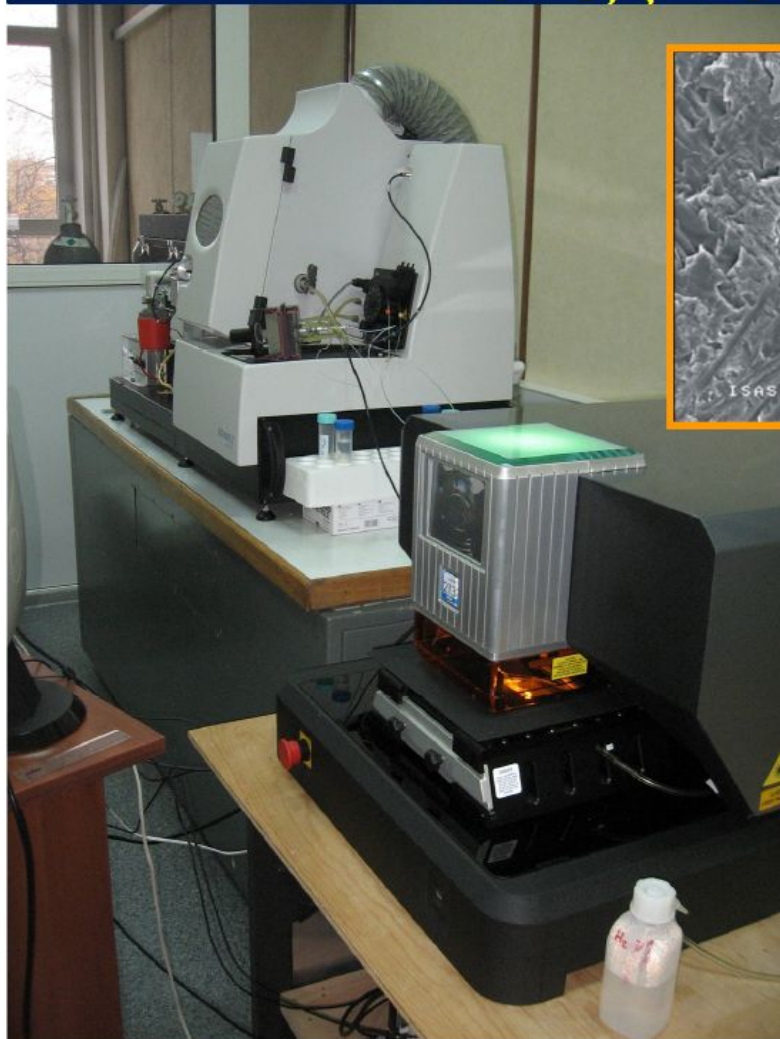
# LA-ICP-MS

- Система лазерной абляции, или система "Лазерного Пробоотбора" в комплекте с эксимерным лазером DUV 193 (Lambda Physik Compex) может использоваться совместно с элементным высокоразрешающим, высокочувствительным масс-спектрометром

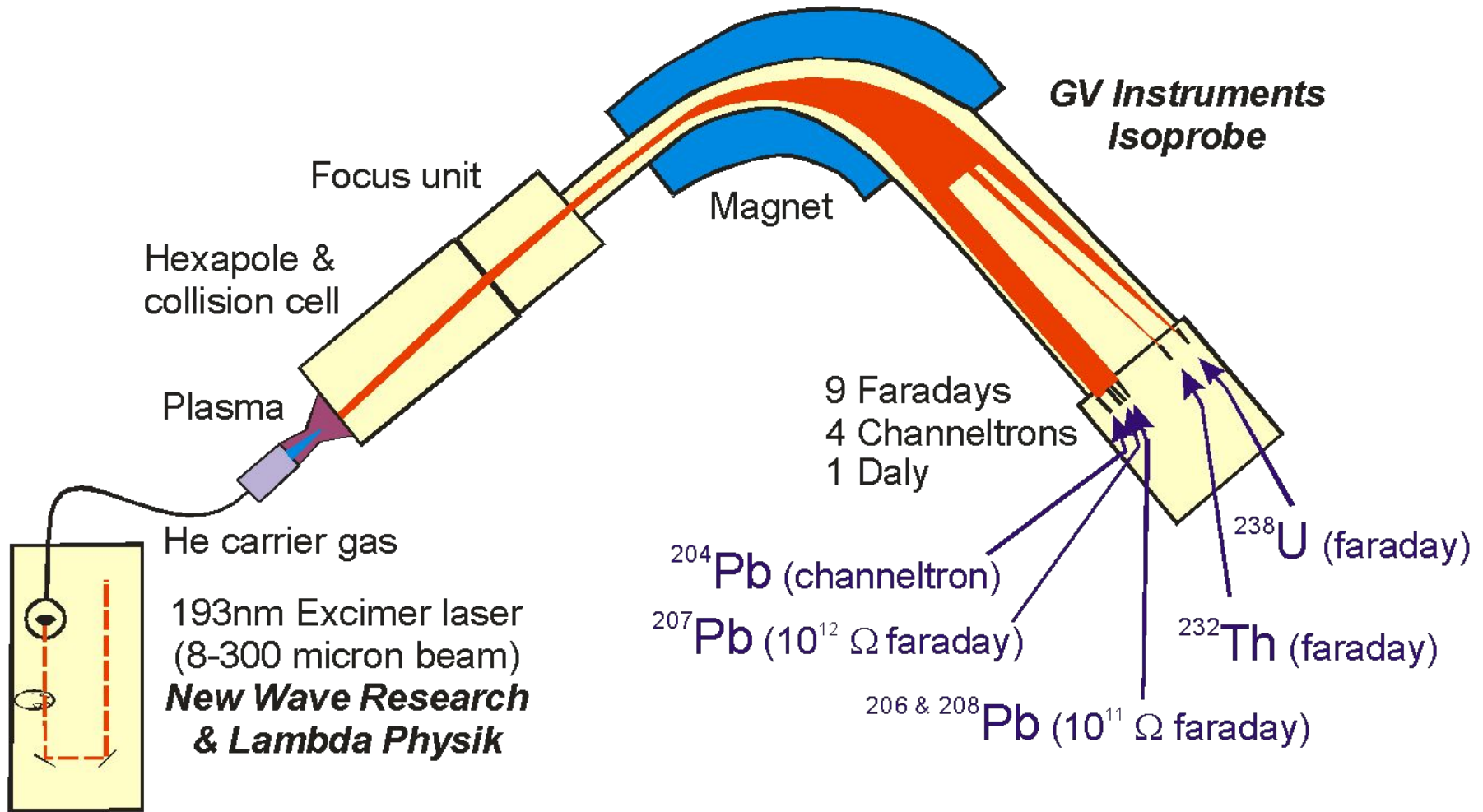
# In-situ isotopic analysis – laser ablation



# Лазерная абляция – ЛОКАЛЬНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЙ

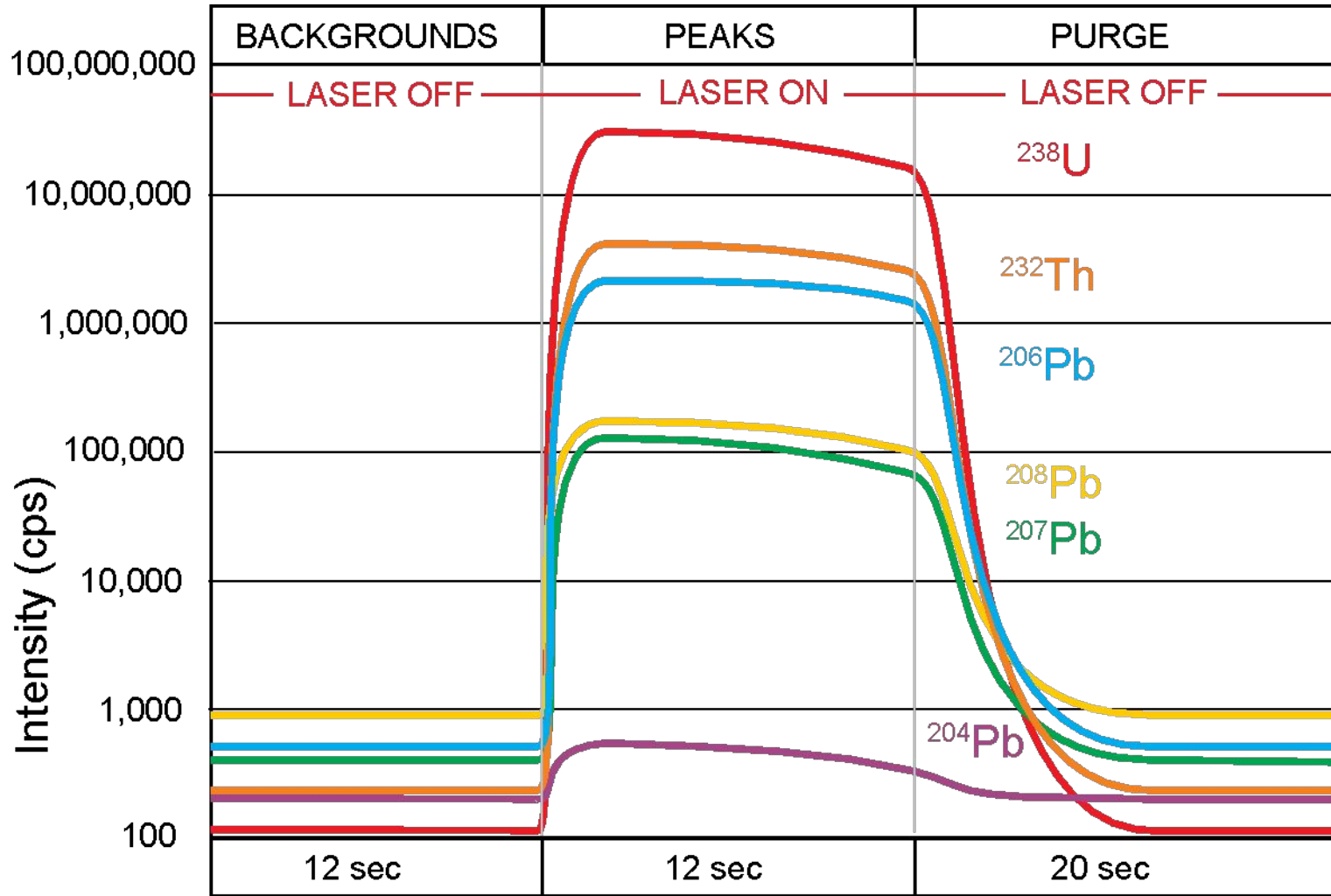


# Laser Ablation MultiCollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (LA-MC-ICPMS)





# U-Th-Pb analysis

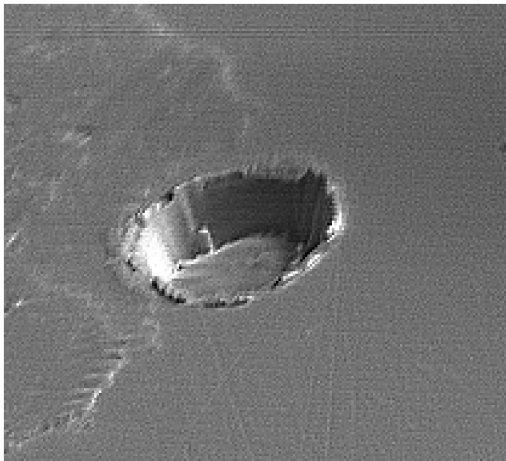


100,000 cps/ppm

# Data acquisition

	204int	206	207	208	232	238	206/238	208/232	206/207	206/204	68 age	75 age	82 age
Mean	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SD	0.00000	0.08876	0.00684	0.02091	0.31378	0.48297	0.17827	0.06592	12.987	25718	1057	1081	1290
SE	11.2	5.9	5.9	4.5	5.8	9.1	2.2	1.6	0.5	8.8	2.0	1.1	1.6
	2.8	1.4	1.4	1.1	1.4	2.2	0.5	0.4	0.1	2.2	0.5	0.3	0.4

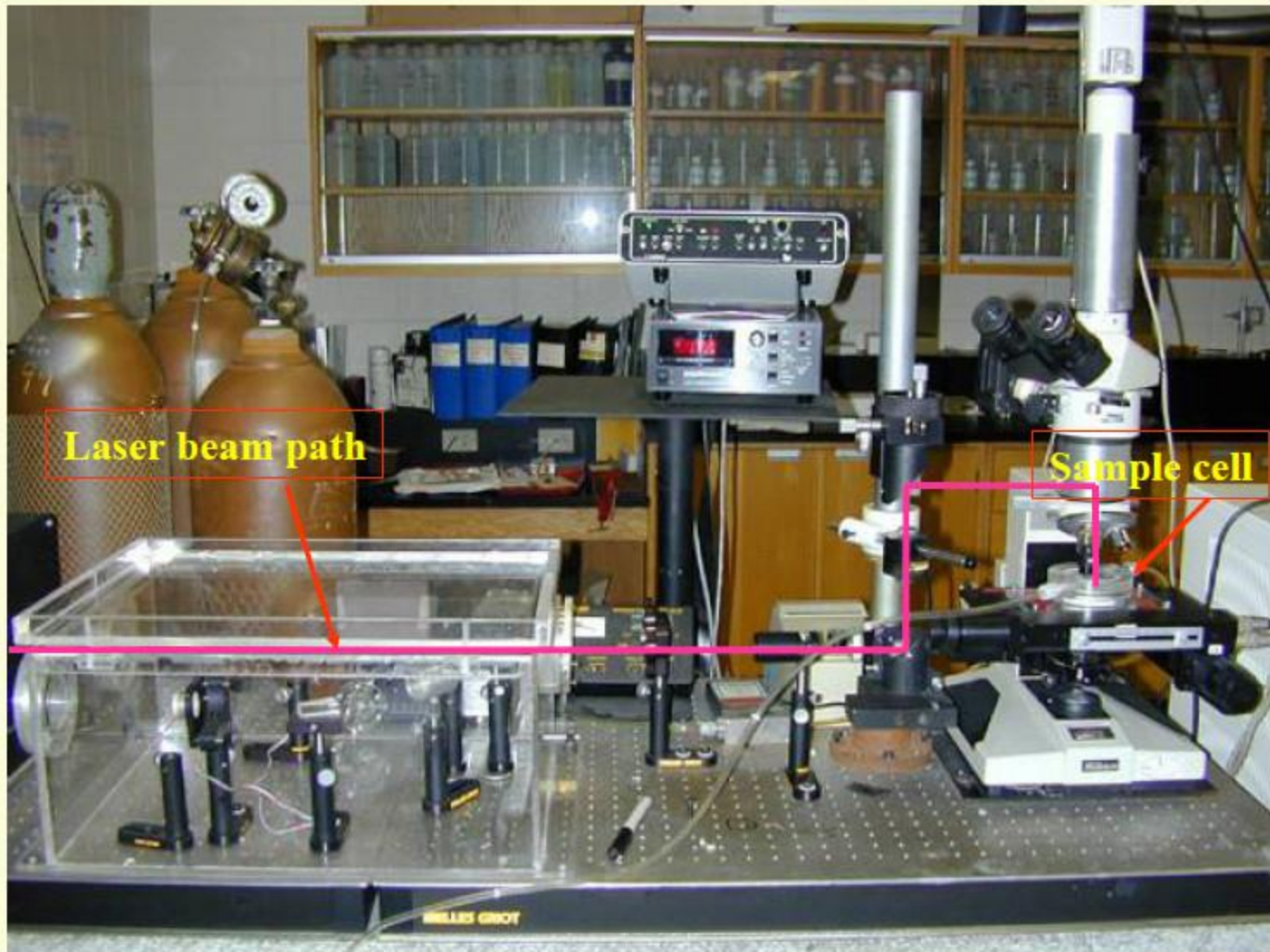
Cycle	Cycle No.: 20		Block No.: 1										
1	0.00000	0.09037	0.00694	0.02026	0.33633	0.57749	0.15648	0.06025	13.020	21166	937	992	1182
2	0.00000	0.09434	0.00732	0.02149	0.35687	0.59013	0.15986	0.06021	12.885	22693	956	1013	1182
3	0.00000	0.09451	0.00729	0.02164	0.35001	0.57764	0.16361	0.06182	12.962	26514	977	1024	1212
4	0.00000	0.09327	0.00718	0.02154	0.33954	0.55844	0.16701	0.06345	12.982	29036	996	1036	1243
5	0.00000	0.09546	0.00727	0.02186	0.33054	0.55214	0.17288	0.06613	13.136	24937	1028	1051	1294
6	0.00000	0.09223	0.00715	0.02155	0.32522	0.52934	0.17423	0.06627	12.901	21601	1035	1068	1297
7	0.00000	0.09183	0.00723	0.02170	0.32557	0.52036	0.17647	0.06665	12.702	23128	1048	1087	1304
8	0.00000	0.09359	0.00713	0.02224	0.33874	0.52788	0.17729	0.06565	13.118	25792	1052	1068	1285
9	0.00000	0.09211	0.00708	0.02199	0.33440	0.51641	0.17837	0.06575	13.012	21177	1058	1078	1287
10	0.00000	0.08773	0.00676	0.02091	0.31270	0.48894	0.17942	0.06688	12.972	26139	1064	1084	1309
11	0.00000	0.08567	0.00655	0.02047	0.30465	0.47650	0.17978	0.06718	13.087	27353	1066	1079	1314
12	0.00000	0.08587	0.00668	0.02055	0.30609	0.47073	0.18242	0.06713	12.854	27402	1080	1101	1313



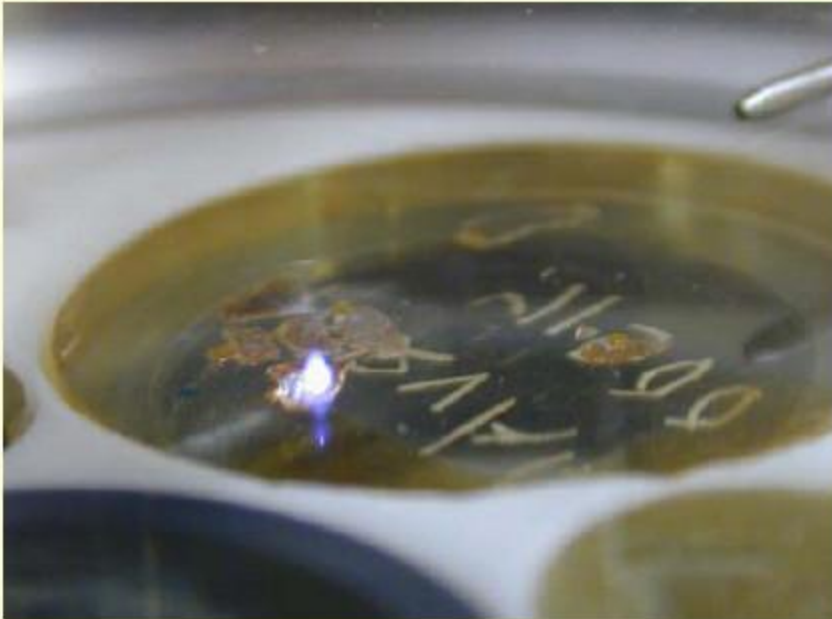
True Age = 1440 Ma

- Overall fractionation of  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  (~20%)
- Changing fractionation with depth (~10%)

# Nd:YAG laser ablation system

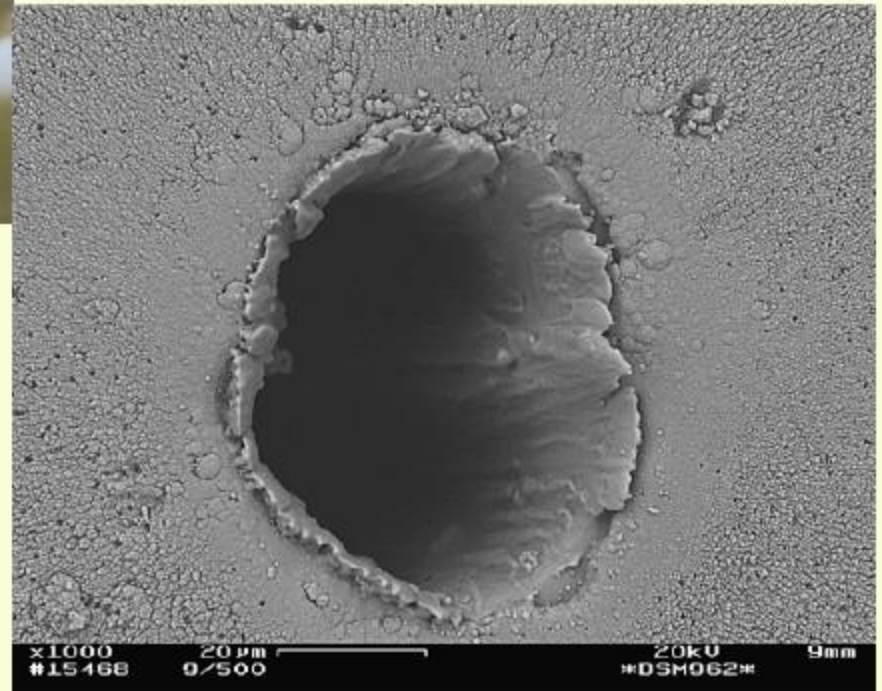


# Laser ablation of zircon

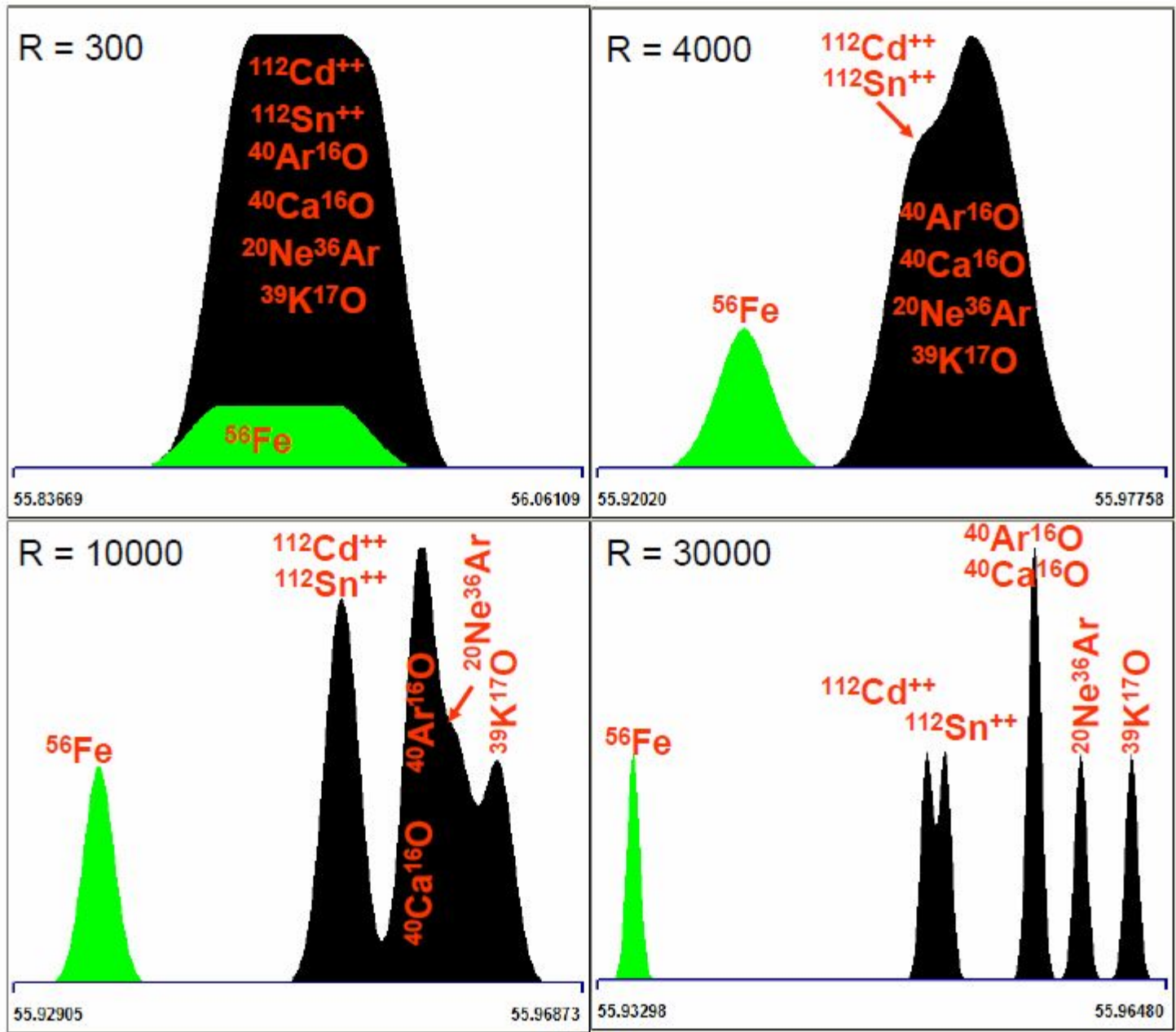


Plasma plume in He

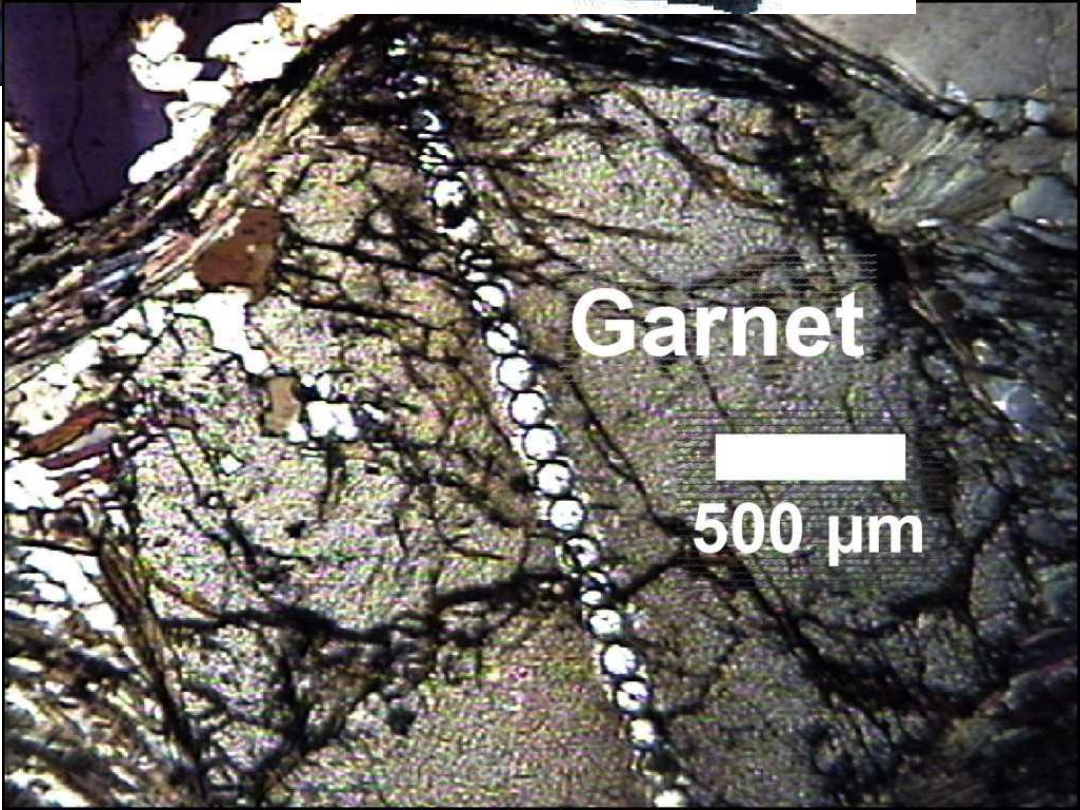
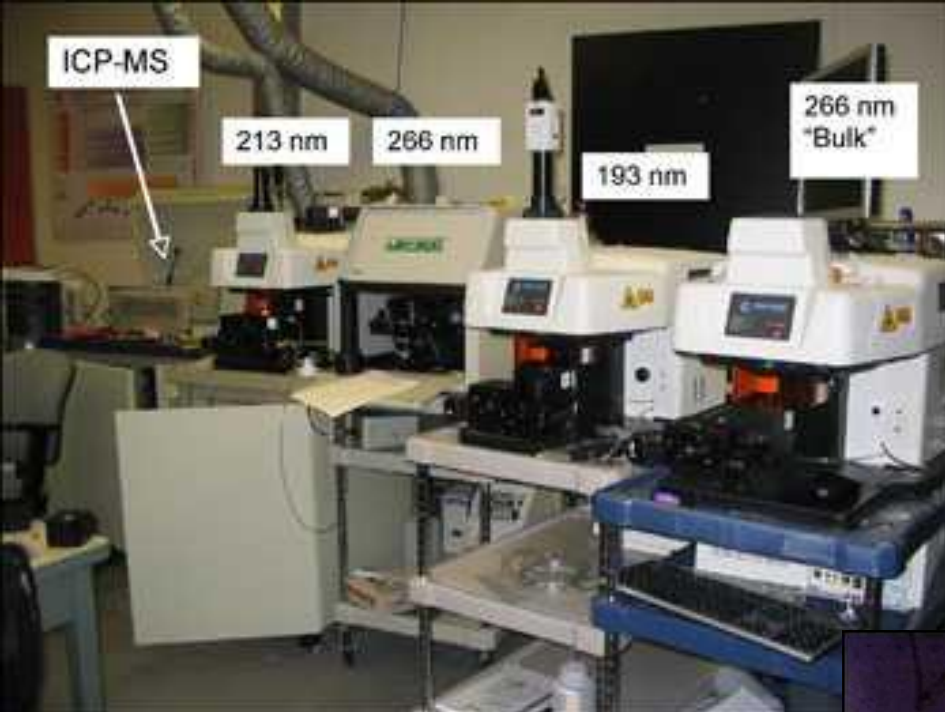
Ablation pit



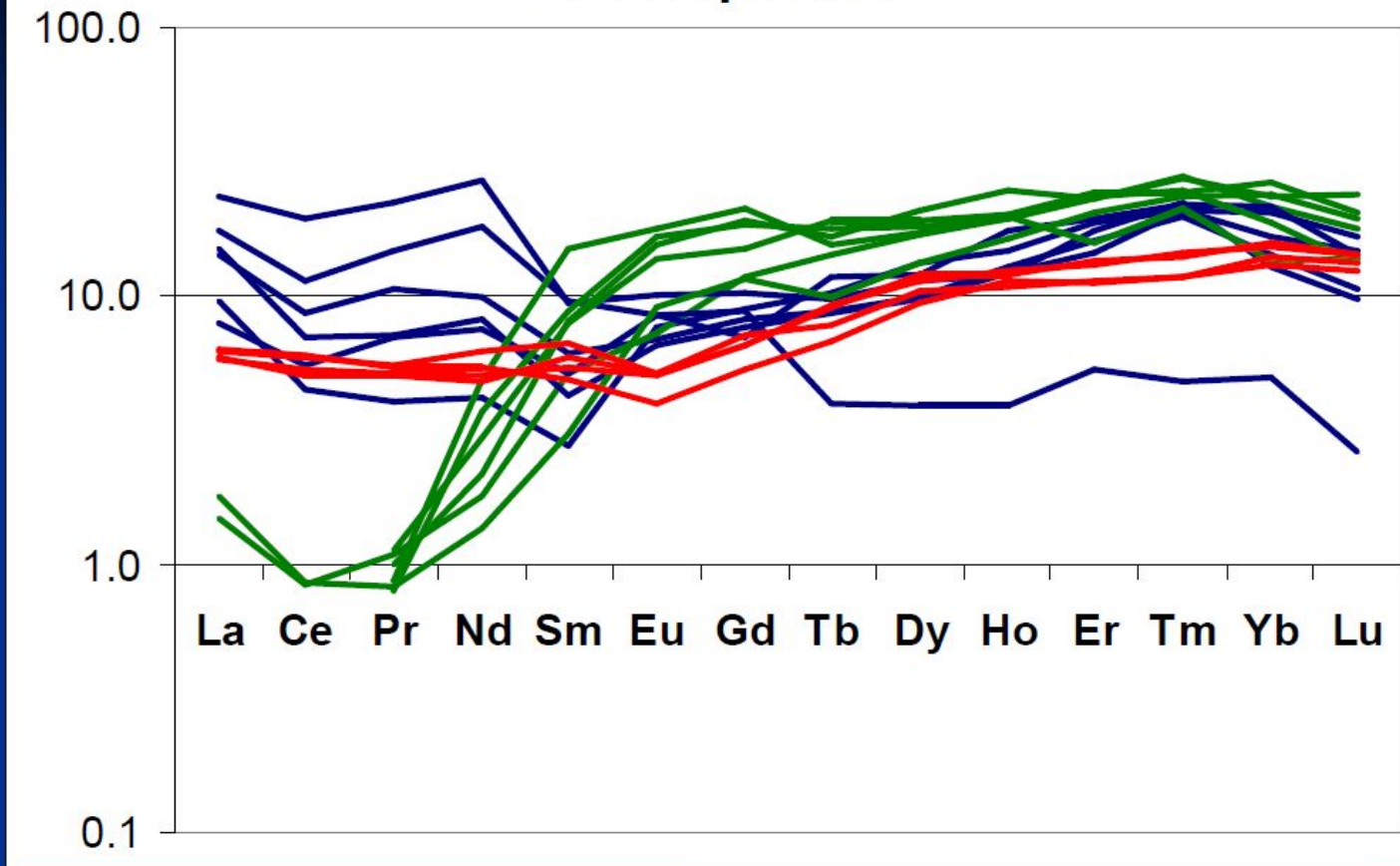
Intensity (normalised to interference)



Mass



## РЗЭ в гранате

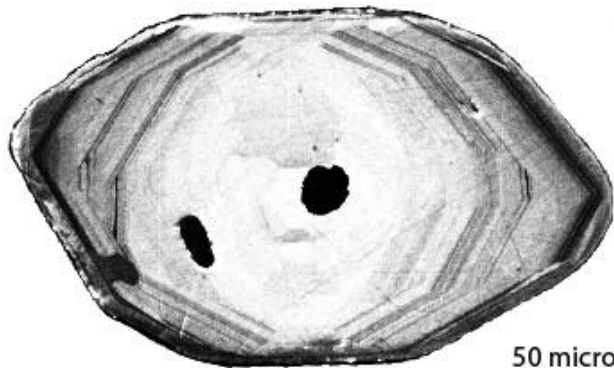
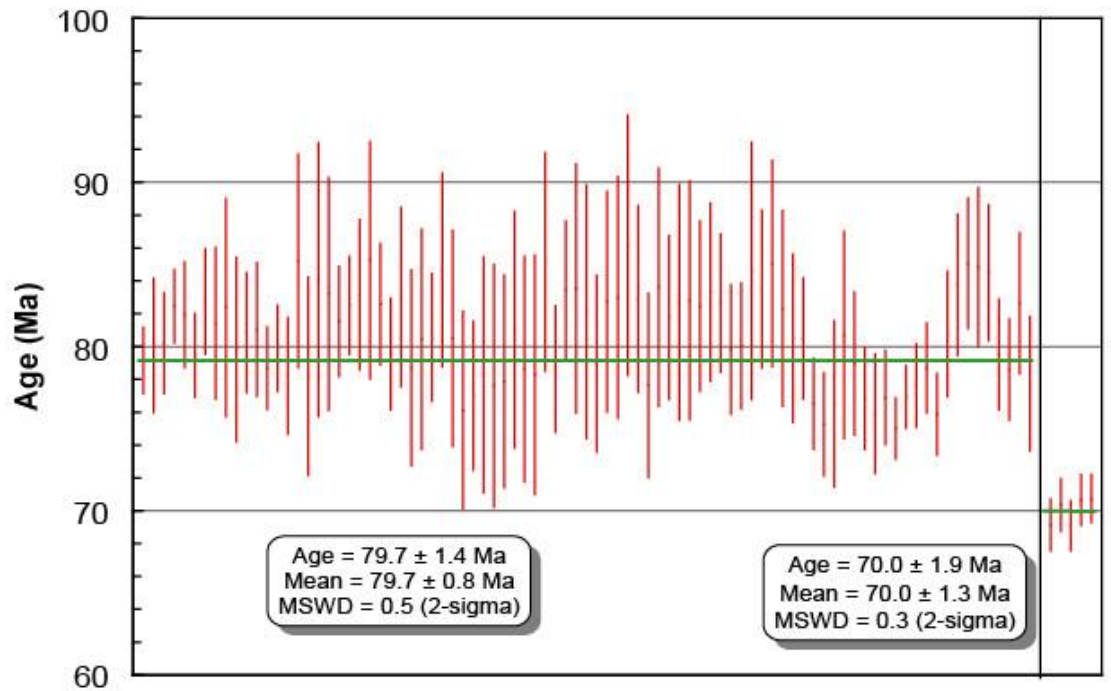
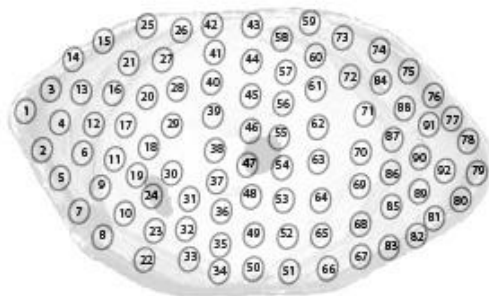


— Монофракция граната (раздробленный мегакрист)

— Кристалл граната

— Краевые зоны кристалла

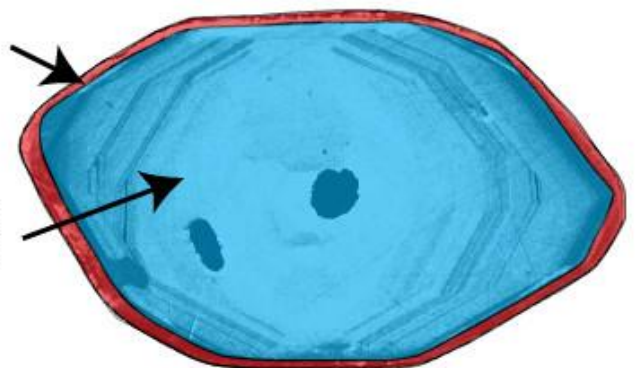
Laser pits & analysis numbers



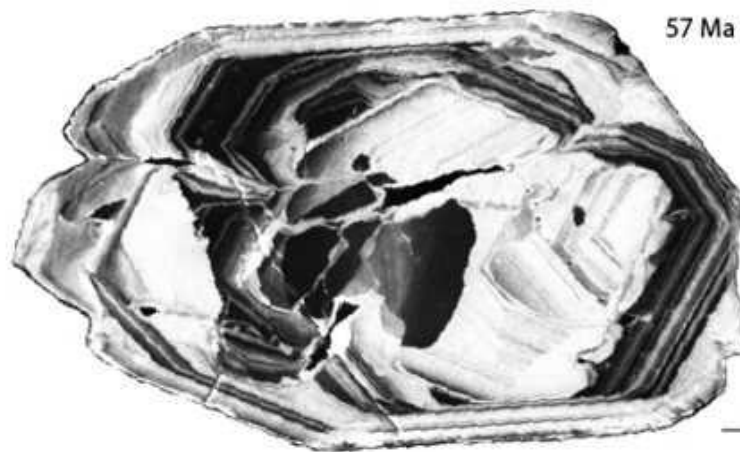
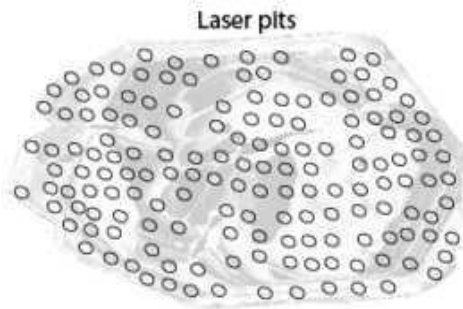
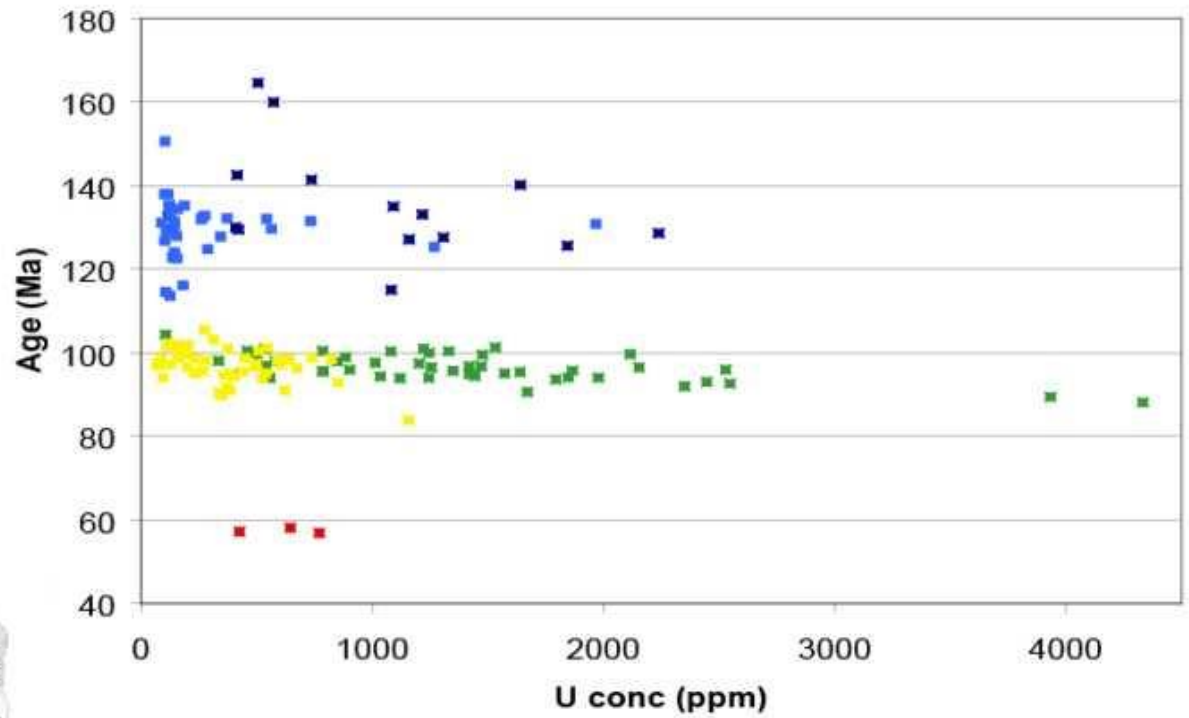
50 microns

70 Ma metamorphic rim  
(high U conc & high U/Th)

79.7 Ma igneous zircon  
(low U conc & low U/Th)







57 Ma metamorphic rim

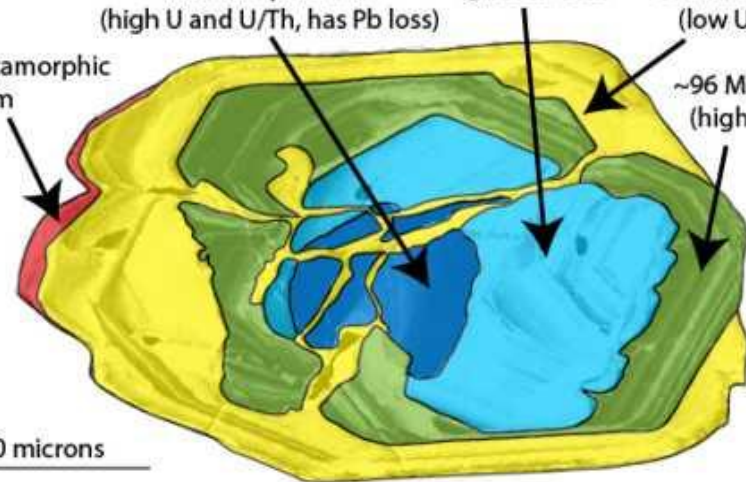
100 microns

130-160 Ma inherited metamorphic core (high U and U/Th, has Pb loss)

130 Ma inherited igneous core

96.8 Ma igneous zircon (low U, no Pb loss)

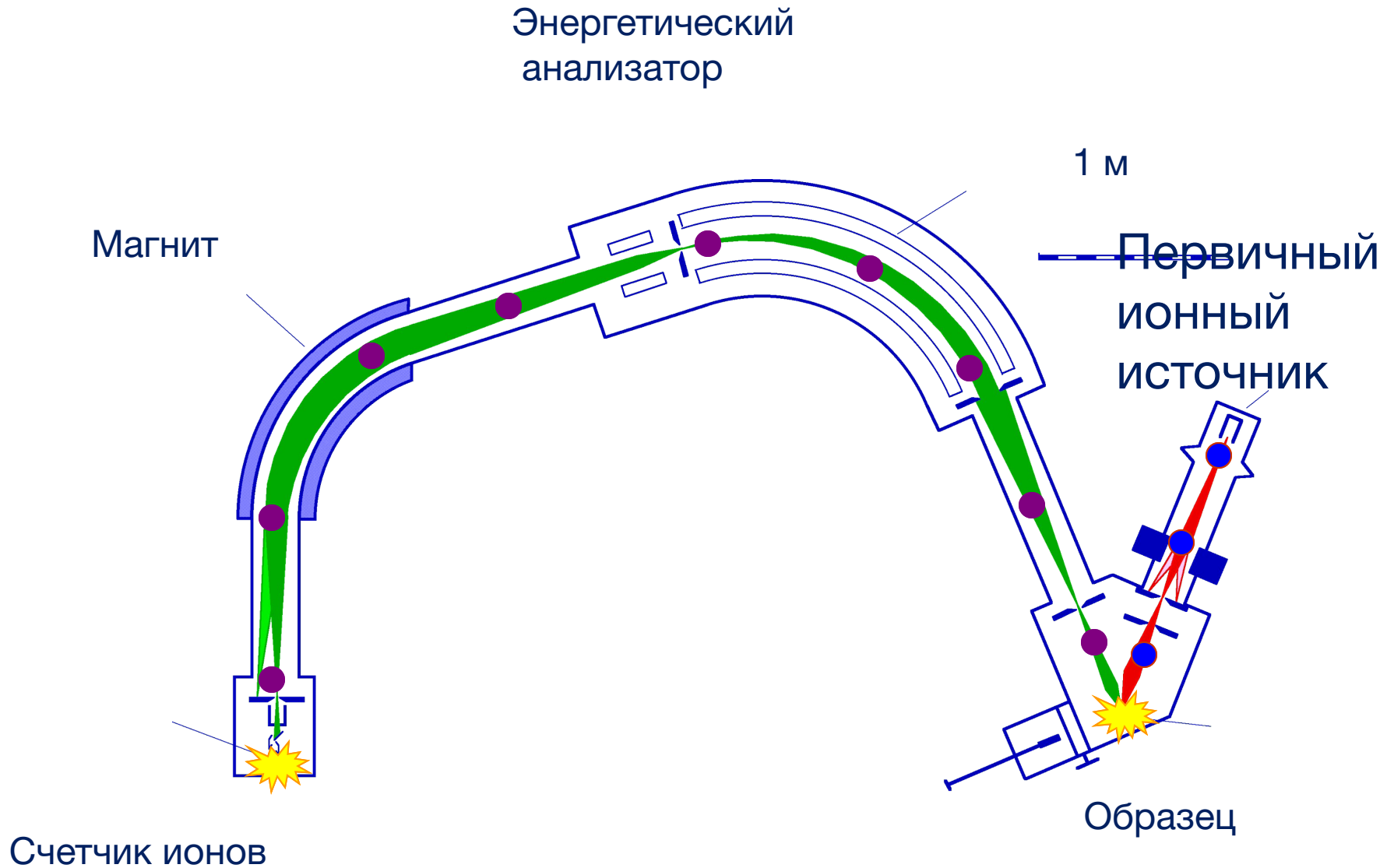
~96 Ma igneous zircon (high U, has Pb loss)



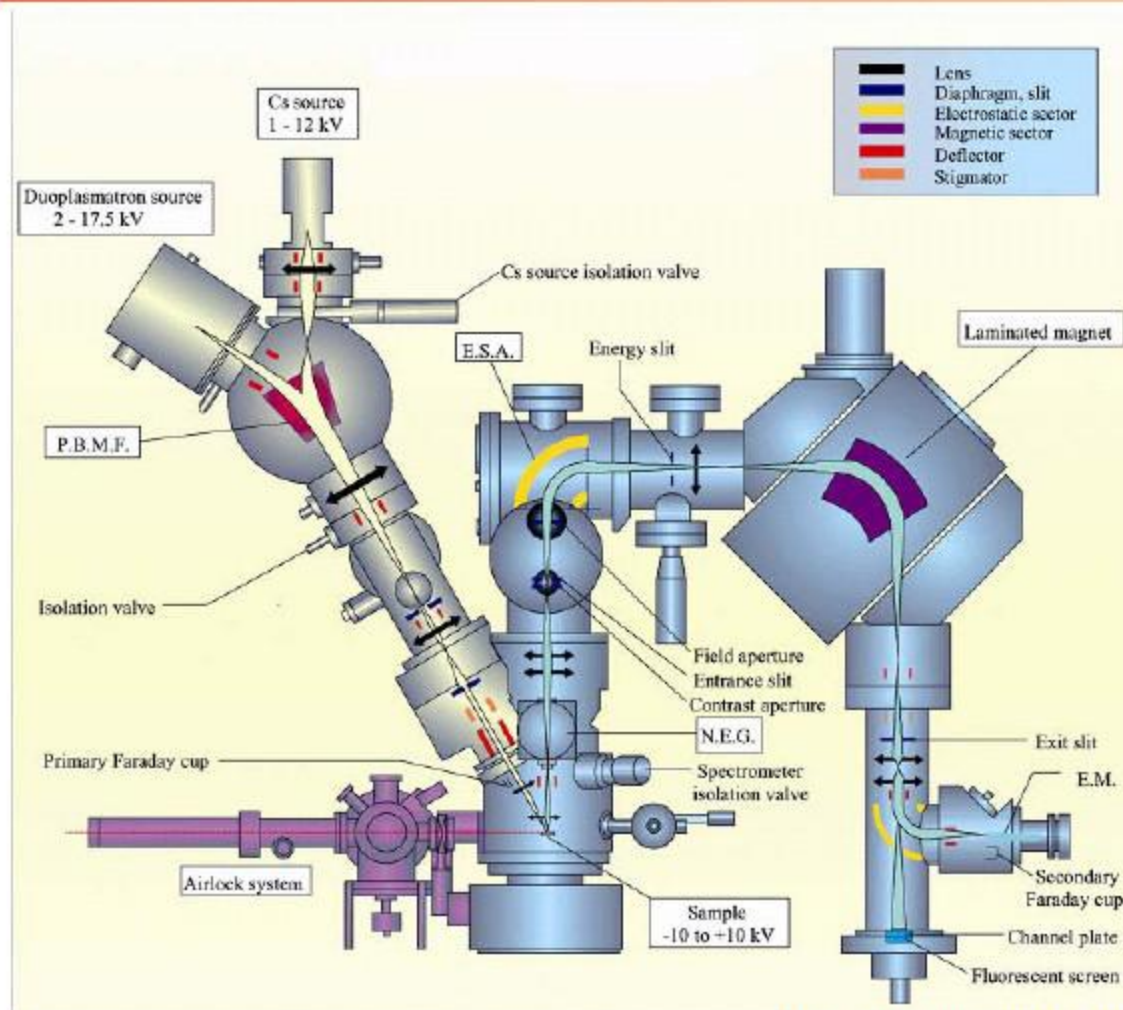
# Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS, ВИМС)

- Источник ионов формирует ионный пучок, который развертывается в растр на поверхности образца и распыляет материал с этой поверхности. Ионизированные компоненты распыленного вещества анализируются по массе и результаты анализа отображаются в виде силы тока вторичного ионного пучка в зависимости от массы иона или двумерного изображения распределения вторичного пучка по массе ионов.

# Ионный микронзонд

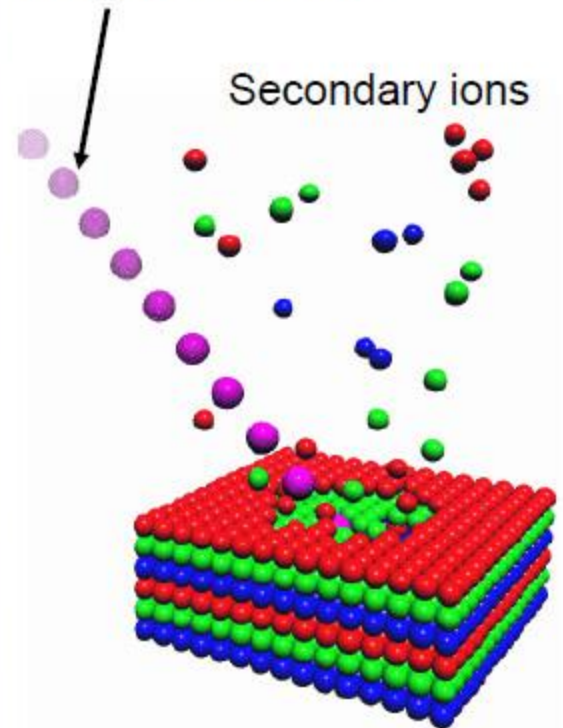


# In-situ isotopic analysis – ion probe (SIMS)



Primary ion beam

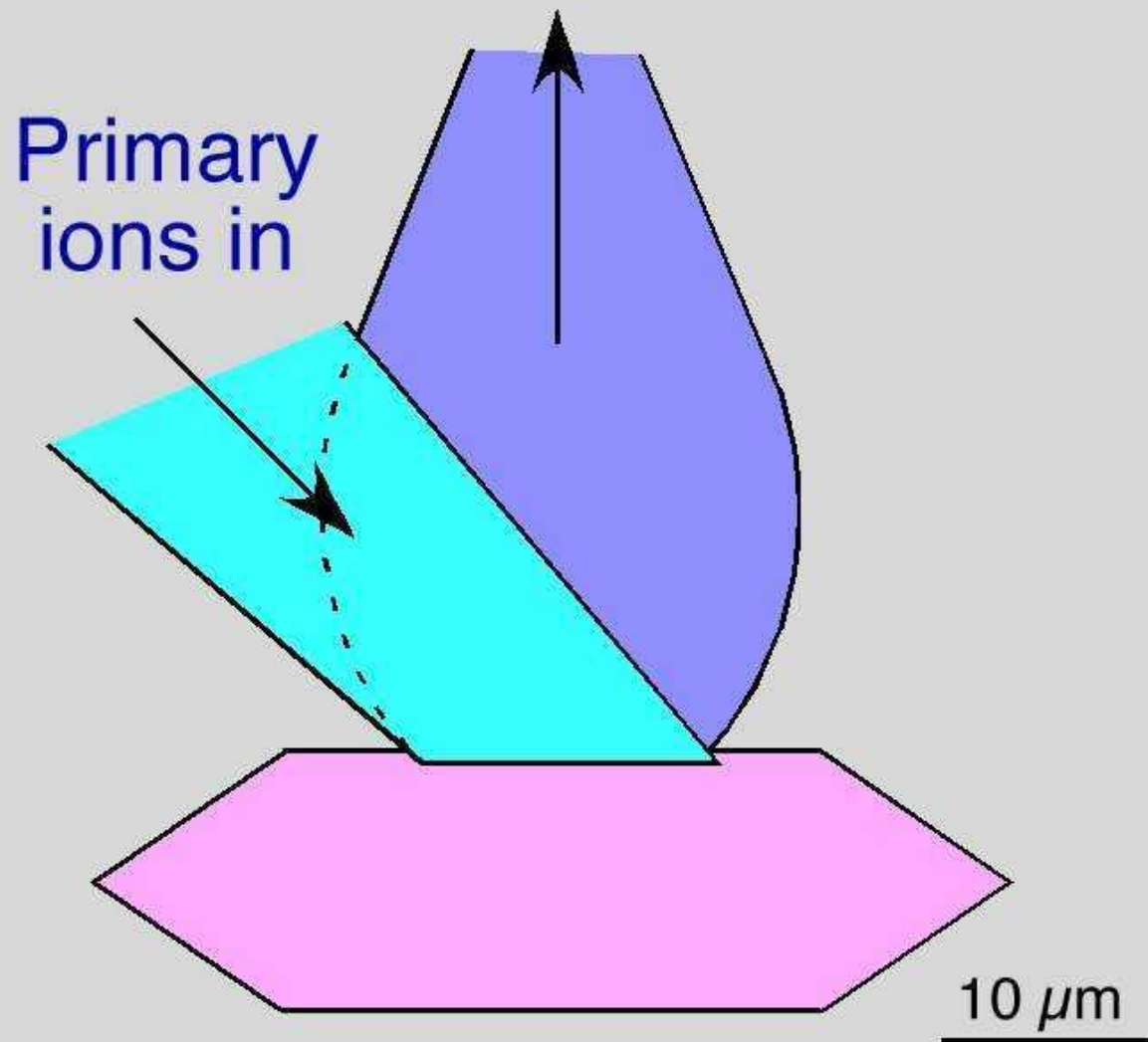
Secondary ions



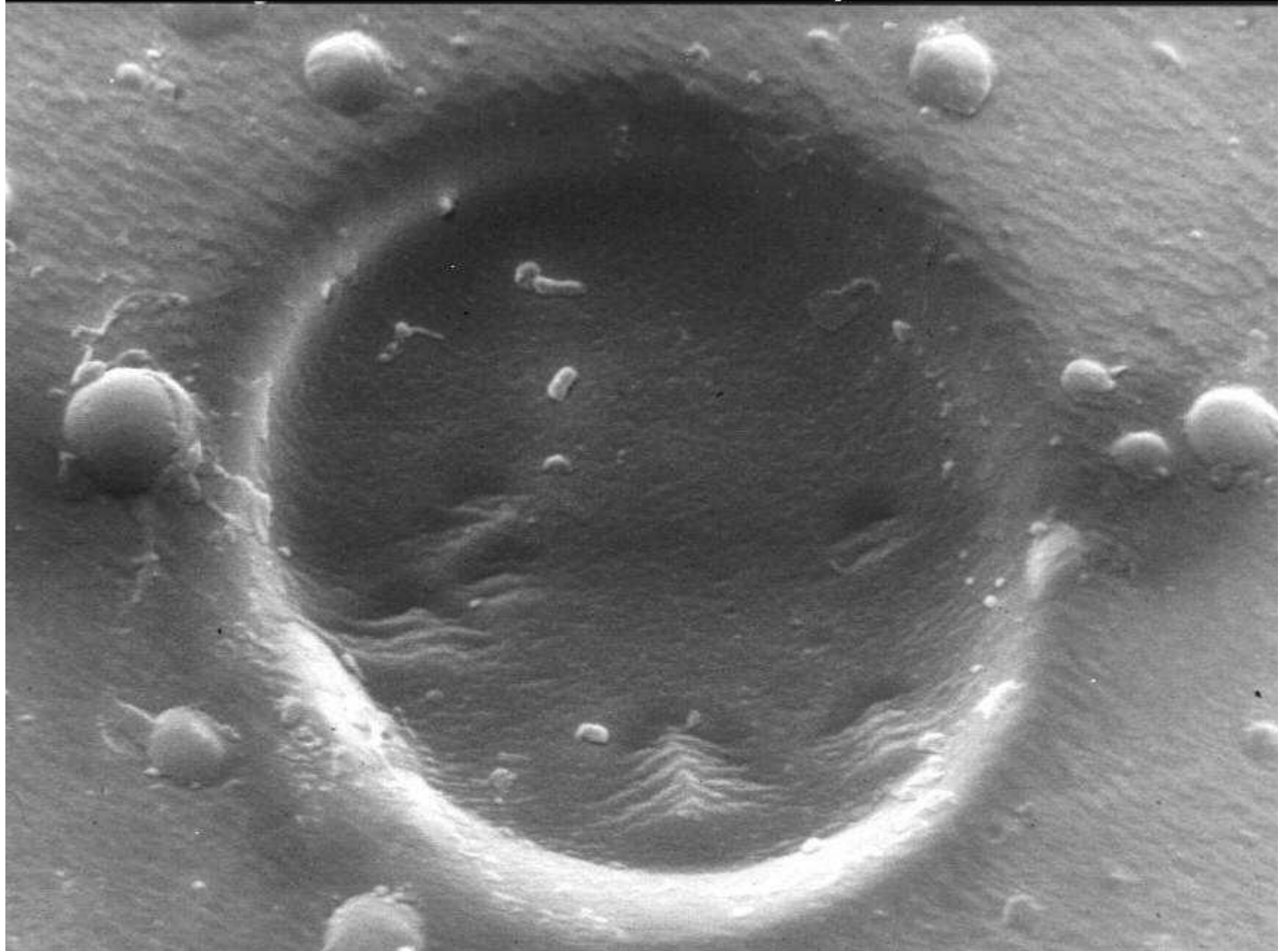
Ion sputtering process

# Ion Probe

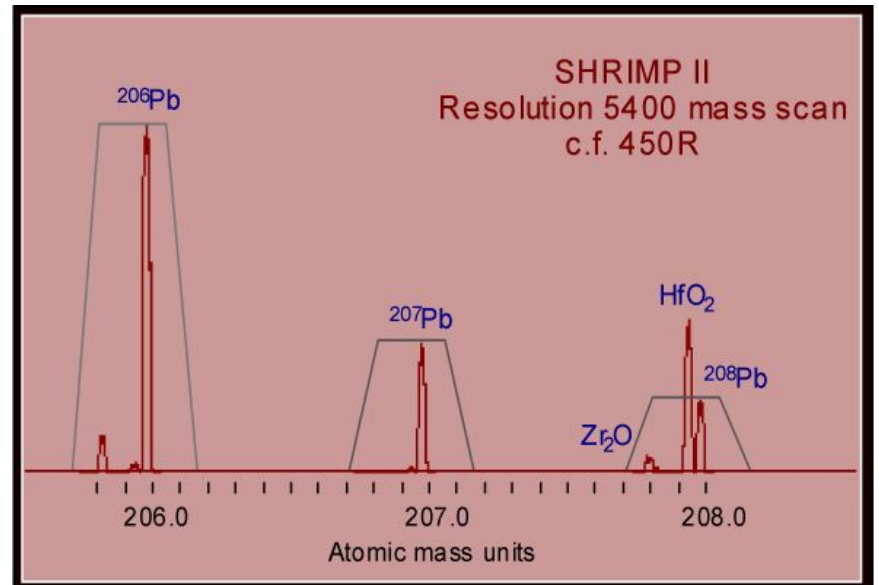
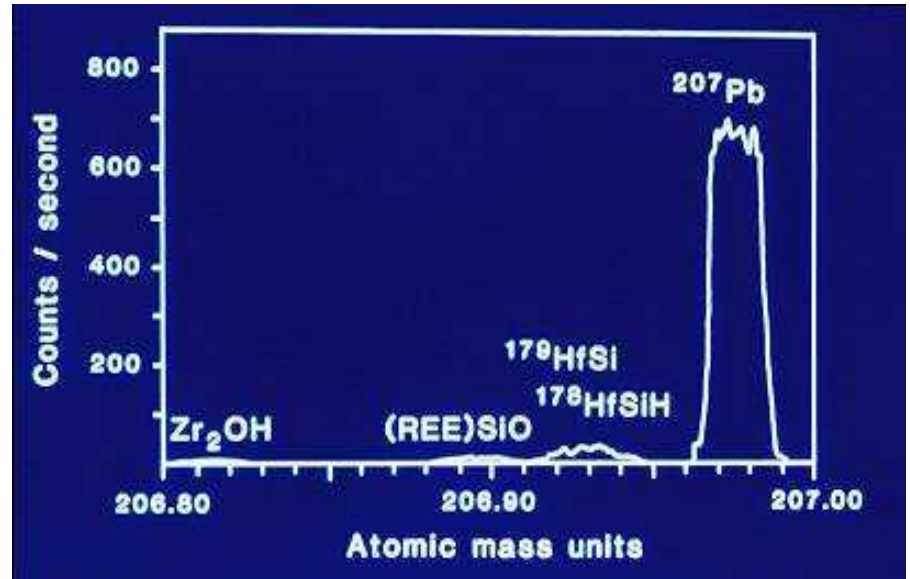
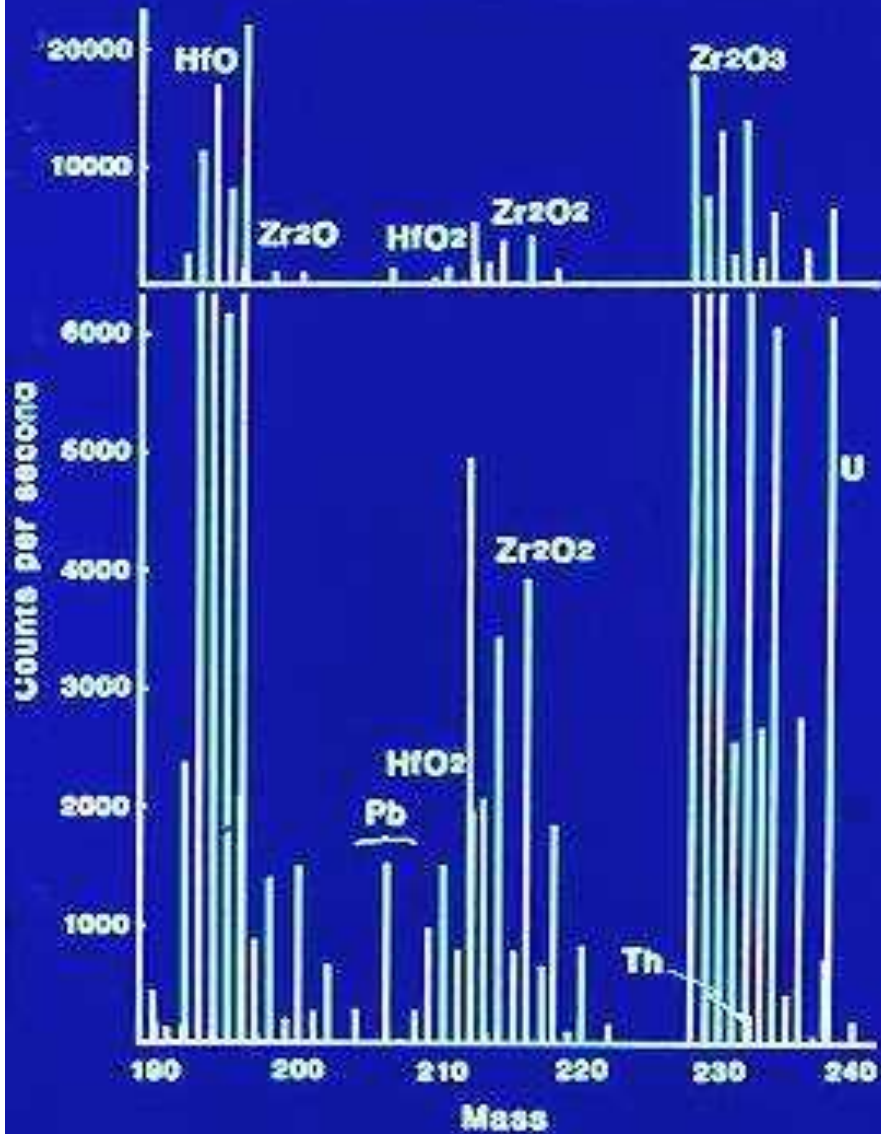
Secondary ions out



10  $\mu\text{m}$



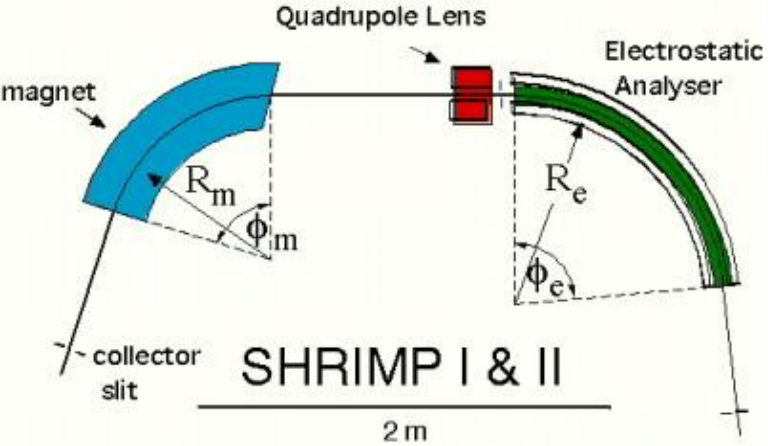
# ZIRCON MASS SPECTRUM



# Cameca-IMS-4f

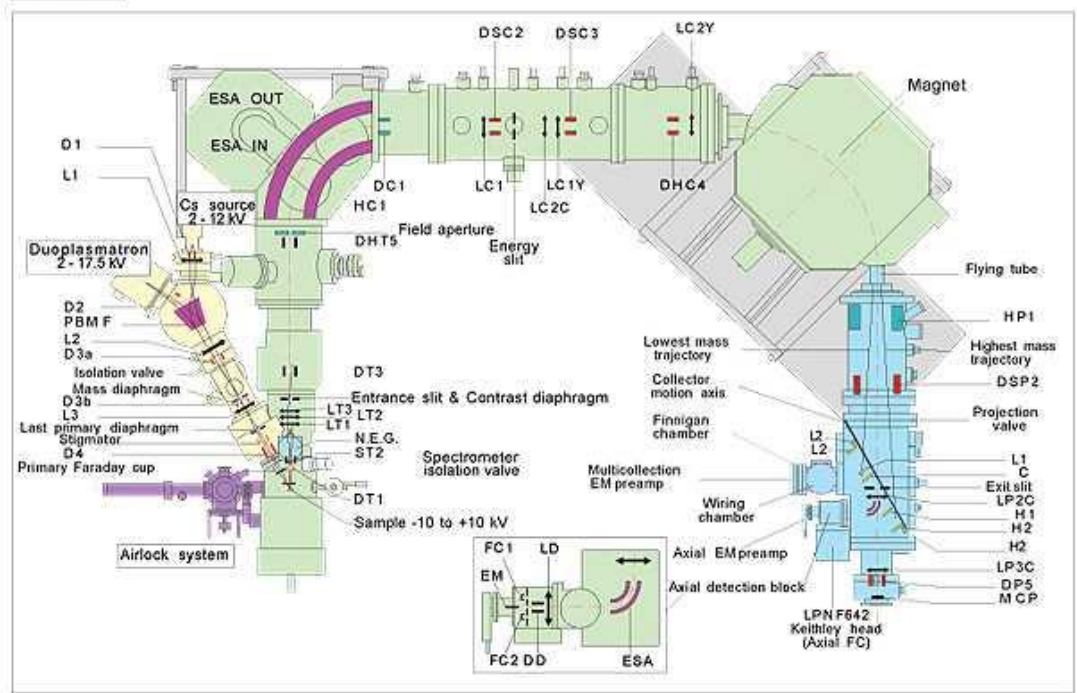






CAMECA

# IMS 1270 the ion microprobe for geology



# СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ U-Pb ДАТИРОВАНИЯ

## ID-TIMS:

1 analysis per hour

\$100 per analysis (\$300 at MIT!)

$\pm 0.3\%$  accuracy from whole crystal

## SIMS:

4 Analyses per hour

\$25 per analysis

10-35 micron beam diameter

*$\sim 1$  micron pit depth (great spatial resolution!!)*

$\pm 1\%$  accuracy

## LA-MC-ICPMS:

*40 analyses per hour*

\$4-\$8 per analysis

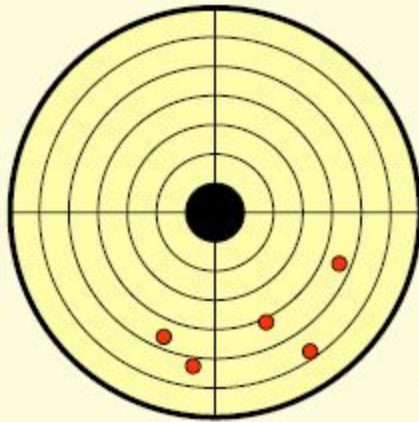
10-50 micron beam diameter

$\sim 12$  micron pit depth

$\pm 1\%$  accuracy

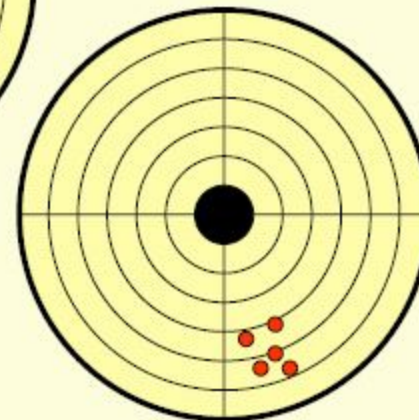
# Precision and accuracy

Точность и точность



Low precision  
Low accuracy

Low precision  
High accuracy



High precision  
Low accuracy

High precision  
High accuracy

