

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для точных геохимических исследований необходимо соблюдение следующих основных требований:

- 1 - выбор способа опробования и отбор представительной пробы;
- 2 - подготовка пробы к анализу;
- 3 - анализ пробы.

Выбор способа опробования и отбор представительной пробы

Выделяются несколько видов опробования.

1. Рядовое геохимическое опробование (штуфные, сколковые, металлометрические и др. пробы).
2. Крупнообъемное опробование (пробы с повышенным весом: бороздовые, задирковые, минералогические и т.д.).
3. Технологическое опробование.

Представительная проба - это часть вещества (тела, горизонта, зоны и т. д.), которая наиболее полно отражает целое. Представительность пробы определяется *степенью сохранности материала и характером распределения компонентов.*

Подготовка проб

Для большинства аналитических методов проба не используется целиком. Как правило, анализируется **навеска** - представительная часть пробы, используемая непосредственно в анализе.

В зависимости от метода навески бывают разные. Например, навеска нейтронно-активационного анализа равна 200 мг, а пробирного - 50 г, гамма-спектрометрического - 300 г, химико-спектрального - 10 г и т.д.

Переход от всей пробы к навеске осуществляется через многоступенчатую обработку и квартование. В самом общем случае обработка включает щековую дробилку (до 1-0,5 см), дисковый истиратель или валковый истиратель (до 1 мм) и шаровую мельницу или виброистиратель (до 200 меш или 0,07 мм). После каждого этапа предусматривается тщательное перемешивание и квартование.

В геохимических исследованиях используются аналитические методы, которые могут быть подразделены на общие и специальные.

Общие методы проводятся для анализа относительно большого количества элементов

- 1. Химический**
- 2. Спектральный**
- 3. Атомно-абсорбционный.**
- 4. Нейтронно-активационный.**
- 5. Рентгено-флуоресцентный (микрондовый, рентгено-спектральный, рентгено-радиометрический).**
- 6. Метод индуктивно-связанной плазмы ICP-MS, ICP-AES.**

Специальные аналитические методы используются для определения содержаний отдельных элементов, либо для проведения дополнительных исследований веществ:

- 1. Пробирный анализ (Au, Ag, платиноиды).**
- 2. α -, β -, γ -спектрометрические методы.**
- 3. Спектрохимический метод определения Au, Pt, Pd, TR.**
- 4. Авторадиография.**
- 5. ИК и КР-спектроскопия.**

1) **Химический анализ.** Распространен для определения макросостава горных пород и минералов (силикатный анализ), хотя в принципе можно определять широкий круг элементов-примесей. Основан на разложении навески проб химическим путем в кислотах. Далее растворы с определяемыми компонентами фотометрируют спектрофотометрами, которые настроены с помощью серии стандартных растворов (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Fe}_{\text{ооб}}$, микроэлементы - Sb, As, Se и др.).

Достоинства: достаточно большие навески, высокая точность определений.

Недостатки: трудоемкость, ядовитые химикаты, низкая чувствительность.

2) **Спектральный анализ.** Этим методом может быть определен широкий круг элементов (УО элементов). Метод высокочувствителен, достаточно точен и позволяет быстро проводить анализ. В основе лежит ионизация атомов, возбуждение спектров и замер их на спектрофотометрах или фотопластинах, сравнение с эталонами и определение качественное, полуколичественное или количественное.

Достоинства: быстрота, экспрессность, большое количество элементов одновременно.

Недостатки: малая навеска, полуколичественный характер.

3) **Атомно-абсорбционный анализ** основан на распылении анализируемого раствора в пламя в виде аэрозоля, но измерению подлежит не интенсивность излучения определяемого элемента, а степень поглощения атомами исследуемого элемента излучения стандартного источника света.

Метод позволяет определять элементы, не определяемые по эмиссионному варианту (Sb, Bi, Pt, Se, Au, Zn, Hg). По некоторым элементам чувствительность атомно-абсорбционного метода выше, чем эмиссионного (Ag, Hg, Cd, Pb, Mo).

Достоинства - точные количественные определения из раствора; навеска может быть большой.

Нейтронно-активационный анализ это одновременный анализ около 50 элементов, включая редкие земли, золото и почти все платиноиды (кроме родия) в количествах близких к кларку из микронавесок (10-200 мг). Метод основан на облучении порошка проб нейтронами в ядерном реакторе, образовании радиоактивных изотопов элементов в пробе и последующем замере гамма-спектров элементов и определении их количества.

Преимущества – высокая чувствительность на большой круг элементов, бездеструктивный. Недостатки – требуется облучение на реакторе, высокая радиоактивность.

Рентгенофлуоресцентный (рентгеноспектральный, рентгенорадиометрический) анализ. В основе данного анализа лежит то, что при воздействии рентгеновского излучения на вещество возникает вторичное излучение, спектр которого затем измеряется. Облучают рентгеновскими трубками Cu, Mo, W. Замеры осуществляются на спектрометрах (отражение на кристаллах). Детекторы - сцинтилляторы, счетчики Гейгера, пропорциональные счетчики, пластмасса.

Преимущество: точность определения для многих элементов достаточно высока, бездеструктивный способ, экспрессный. Недостатки: сравнительно низкая чувствительность, радиоактивное излучение.

Электронно-зондовый микроанализ. Может осуществлять анализ широкого круга элементов в твердом теле с помощью облучения поверхности электронным лучом (диаметром 3 – 100 микрометров) и замера спектра вторичного рентгеновского излучения. Чувствительность метода – 0,1 – 0,01 мас %. Практически используется для определения макросостава минералов и включений в них



Принципиальная схема масс-спектрометра

Самый современный массовый метод анализа вещества - метод **индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS, ICP-AES)**-ICP-MS - масс-спектрометрическое окончание - AES –измерение эмиссионного спектра атомов. Метод основан на плазменной атомизации вещества из раствора с последующим замером спектра масс атомов или спектра возбужденного состояния атомов. Сейчас разработаны варианты с ионной хроматографией (IC-ICP-MS), с лазерным зондом (LA-ICP-MS) и некоторые другие. Пределы обнаружения ниже фоновых концентраций для различных типов пород, а для отдельных составляют сотые доли ppb. ICP-MS с лазерным зондом, диаметр которого от 5 до 40 мкм, делает возможным определение широкого круга элементов или изотопов непосредственно в минерале также с чувствительностью сотые доли ppb.

Ионно-зондовый микроанализ. В основе метода лежит вторичная ионная масс-спектрометрия (Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS) с положительно (PTI-MS) или отрицательно (NTI-MS) заряженными ионами в первичном пучке. Кроме анализа микрокомпонентов с высокой чувствительностью (1-10 ppm), метод позволяет определять в минерале изотопы таких элементов как B, Se, I, W, Os, Ir, Re с диаметром зонда ~ 10 мкм. Может определять концентрацию воды в минералах и стеклах с чувствительностью 0.02 %.

Недостатки - стоимость ионного масс-спектрометра - 500-700 тыс. долларов.

Специальные методы анализа:

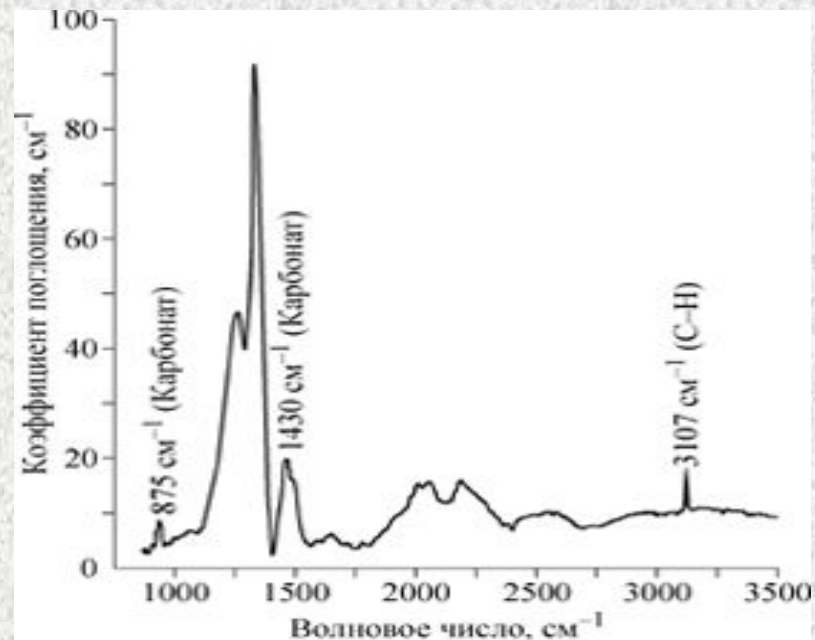
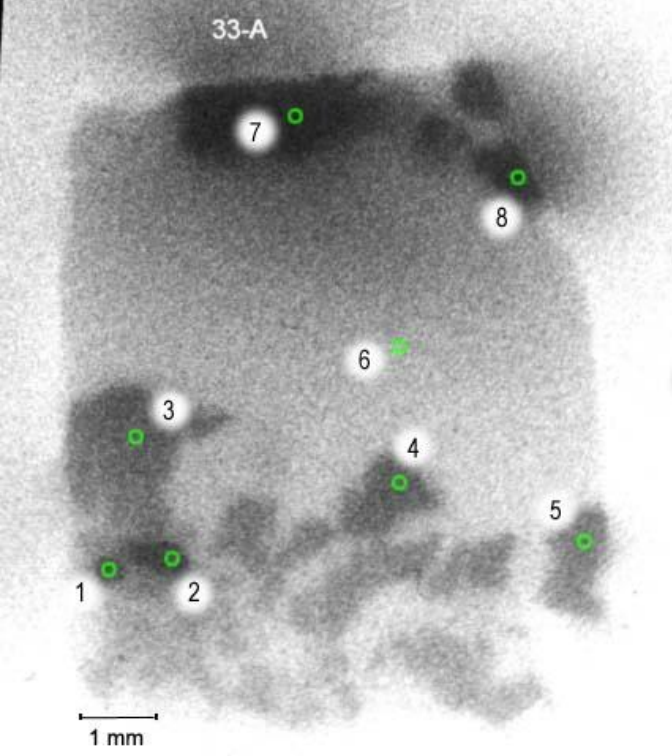
Au и Ag анализируются с помощью пробирного, химико-спектрального, атомно-абсорбционного и пробирно-нейтронно-активационного анализов. γ -спектрометрия - U, Ra, Th, K; β -спектрометрия – Cs, Sr и α -спектрометрия - Rn, Po.

Авторадиография - метод изучения распределения радиоактивных веществ наложением на объект чувствительной к радиоактивным излучениям фотоэмульсии.

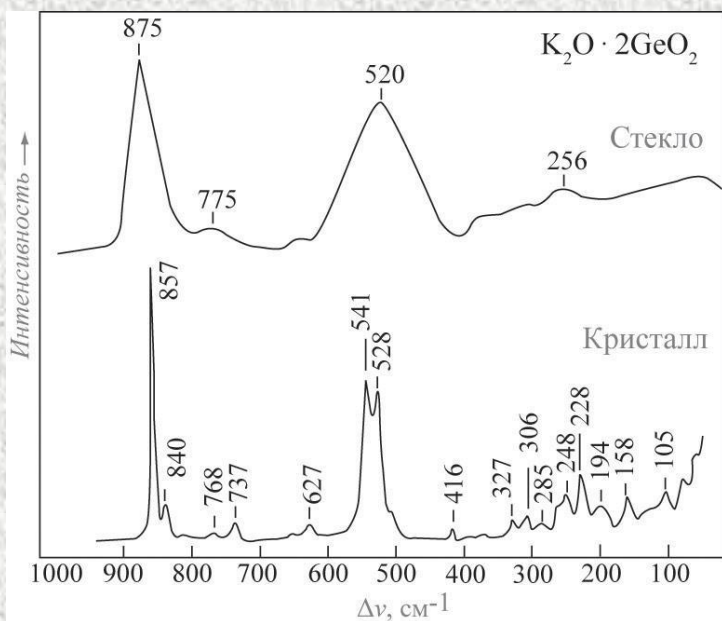
ИК-спектроскопия. Этот метод анализа основан на записи инфракрасных спектров поглощения вещества. С помощью ИК-спектроскопии идентифицируются разнообразные функциональные группы: карбонильная, гидроксильная, карбоксильная и др.; исследуются структуры органических и неорганических веществ.

КР (Рамановская)-спектроскопия. Суть метода заключается в том, что через образец исследуемого вещества пропускают лазерный луч с определенной длиной волны, который при контакте с образцом рассеивается, некоторая часть излучения имеет отличия в длине волны от первичного луча. Эта часть улавливается детектором. В результате анализа можно идентифицировать химические компоненты образца, изучать внутримолекулярные взаимодействия, наблюдая положение и интенсивность полос в КР спектре.

Рентгено-фазовый анализ



**ИК-спектр
алмаза**



**РР-спектр стекла и кристалла
 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{GeO}_2$**

Элементы статистической обработки аналитического материала

Распространение химических элементов в горных породах является сложным и предопределенным многими факторами и определяется совокупностью значений случайных величин. В практике, исследованию подвергаются отдельные выборки из общей геохимической совокупности, содержащие ограниченное число членов и отвечающее понятию – *геохимическая выборка*.

Главной задачей статистической обработки геохимических данных является выявление закона распределения и вычисление оценок параметров распределения случайной величины в исследуемой геохимической выборке.

Нормальный закон распределения вероятностей – когда существует равная вероятность положительных и отрицательных отклонений от среднего значения.

Параметрами нормального распределения являются – среднее арифметическое, дисперсия и среднее квадратичное (стандартное) отклонение.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad \text{– среднее арифметическое}$$

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad \text{– дисперсия}$$

$$S = \sqrt{S^2} \quad \text{– среднеквадратичное (стандартное) отклонение}$$

Оценка связей между переменными осуществляется обычными приемами парной и множественной корреляции.

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n - 1)S_x \cdot S_y}$$

Методика первичной статистической обработки геохимической информации изложена во многих руководствах, посвященных применению математических методов в геохимии (Родионов, 1981, Беус, 1981 и др.). Существуют многочисленные компьютерные программы по статистической обработке материала.