

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Е.А. Синкина, О.В. Савинова

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2023

УДК 553.08(075.8)
ББК 26.34в6я73
С38

Синкина Е.А.

С38 Лабораторные методы изучения минерального сырья : учебное пособие / Е.А. Синкина, О.В. Савинова ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 109 с.

ISBN 978-5-4387-1159-9

В пособии приведены сведения о физических и физико-химических методах исследования минерального сырья. Последовательно излагается суть метода, его аппаратное обеспечение, приводятся примеры использования для решения геологических задач.

Предназначено для студентов всех геологических специальностей.

УДК 553.08(075.8)
ББК 26.34в6я73

Рецензенты

Доктор физико-математических наук
профессор факультета инновационных технологий НИ ТГУ
М.В. Коровкин

Кандидат геолого-минералогических наук
старший научный сотрудник, доцент НИ ТГУ
И.В. Афонин

ISBN 978-5-4387-1159-9

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2023
© Синкина Е.А., введение, гл. 1, 2023
© Савинова О.В., гл. 2, 2023
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПОНЯТИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ	5
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА	9
2.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия	10
2.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия	17
2.3. Масс-спектрометрическая спектроскопия	23
2.4. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия.....	32
2.5. Нейтронно-активационный анализ	37
2.6. Электронно-зондовый микроанализ	41
Вопросы для самопроверки	44
3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ, ТОНКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИХ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА	45
3.1. Рентгеноструктурный анализ	45
3.2. Электронная микроскопия.....	52
3.3. Инфракрасная спектроскопия	58
3.4. Раман-спектроскопия (метод комбинационного рассеяния)	63
3.5. Мёссбауэровская спектроскопия (метод ядерного гамма-резонанса)	68
3.6. ЯМР-спектроскопия (метод ядерно-магнитного резонанса)	74
3.7. ЭПР-спектроскопия (метод электронно-парамагнитного резонанса)	85
3.8. Термический анализ	90
Вопросы для самопроверки	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	99

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия отмечаются активный прирост и расширение минерально-сырьевой базы полезных ископаемых. Несомненно, это обуславливает необходимость комплексного освоения месторождений и требует новых технологий переработки сырья и совершенствования имеющихся, детального изучения состава полезного ископаемого как минерального, так и элементного, а также продуктов его переработки. Для этого необходимо использовать современные методы изучения минерального сырья, знать их особенности и возможности, а также уметь комбинировать методы между собой для получения необходимой информации.

Знание специфики и информативности методов позволит эффективно применять их для решения задач на всех стадиях геолого-разведочных работ.

При подготовке учебного пособия авторами были учтены возможности самостоятельной работы студентов с аналитическим оборудованием, что несомненно отражается на качестве освоения дисциплин «Физические методы исследования минералов» и «Лабораторные методы изучения минерального сырья».

В пособии описаны часто востребованные методы изучения элементного состава геологических проб и продуктов технологической переработки, а также методы, направленные на изучение особенностей внутреннего строения минералов и исследование их различных свойств.

Для удобства подачи и восприятия материала пособие разделено на три раздела. В первом разделе приведены общая «классическая» классификация методов и понятие геологической пробы. Во втором – дана характеристика методов, позволяющих получить информацию об элементном составе геологических проб. В третьем – рассмотрены методы, нацеленные на исследование структуры минералов, тонких особенностей их строения и состава.

Каждый метод описан последовательно по единому плану. Сначала приведена информация о теоретических основах метода в объеме, достаточном для понимания его сущности с учетом имеющихся знаний по физике и химии. Затем приводятся сведения об аппаратном обеспечении метода, возможностях приборной базы и ее ограничениях. В конце имеются примеры использования метода в практике геолого-разведочных работ и в научных направлениях. Часть материалов, приведенная как примеры, получена авторами и сотрудниками Томского политехнического университета в процессе научной деятельности и хозяйственных работ.

1. ПОНЯТИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ

Прежде чем перейти к описанию методов лабораторных исследований, следует остановиться на понятии «*геологическая проба*». Согласно профессиональной терминологии геологическая проба – часть каменного материала, полученного в результате проходки горных выработок (скважин, шурфов, канав, расчисток, закапуш и т. д.) и собранного в процессе геологических маршрутов, а также литогеохимической съемки. Материал может быть как твердым, так и рыхлым. Цели сбора геологических проб различны и зависят от поставленных задач. Так или иначе от качества и правильности отбора геологических проб зависит в итоге конечный результат, то есть результат лабораторных методов исследования.

Всё многообразие лабораторных методов исследования геологических проб можно разделить на четыре: **химические, физические, физико-химические и оптические.**

Химические методы основаны на химических реакциях изучаемого вещества с реагентом (метод титрования, пробирный анализ и др.).

В **физических методах** измеряется свойство, непосредственно зависящее от природы атомов и молекул и их концентрации в веществе (все виды спектроскопии).

Физико-химические методы основаны на изменениях физических свойств системы в результате химических или электрохимических реакций (термический анализ).

С помощью **оптических методов** изучаются оптические свойства рудных и породообразующих минералов (оптическая петрография, минераграфия, иммерсионный анализ).

В пособии рассмотрены физические и физико-химические методы.

В группу **физических** методов анализа вещества входит большое количество индивидуальных методов, которые решают разные задачи. Несмотря на это у них есть общий принцип, позволяющий объединить их в одну группу. Принцип сводится к тому, что исследуемое вещество (геологическая проба) подвергается электромагнитному воздействию, после которого происходят изменения, например колебание молекул, испускание, поглощение и др.

В научной среде часто используется словосочетание «*спектральный анализ*». Под ним понимается физический метод исследования вещества, основанный на изучении спектров испускания и поглощения атомов или молекул.

Спектры, которые получаются при реализации «спектрального анализа», зависят:

- от свойств электронных оболочек атомов и молекул;
- колебаний атомных ядер в молекулах;

- вращения молекул;
- воздействия массы и структуры атомных ядер на положение энергетических уровней;
- взаимодействия атомов и молекул с окружающей средой.

Спектральный анализ использует широкий интервал длин волн – от рентгеновых до микро радиоволн. Электромагнитными колебаниями являются радиоволны, микроволны, инфракрасное излучение, видимый свет, ультрафиолетовое излучение, рентгеновские лучи, гамма-лучи (рис. 1).

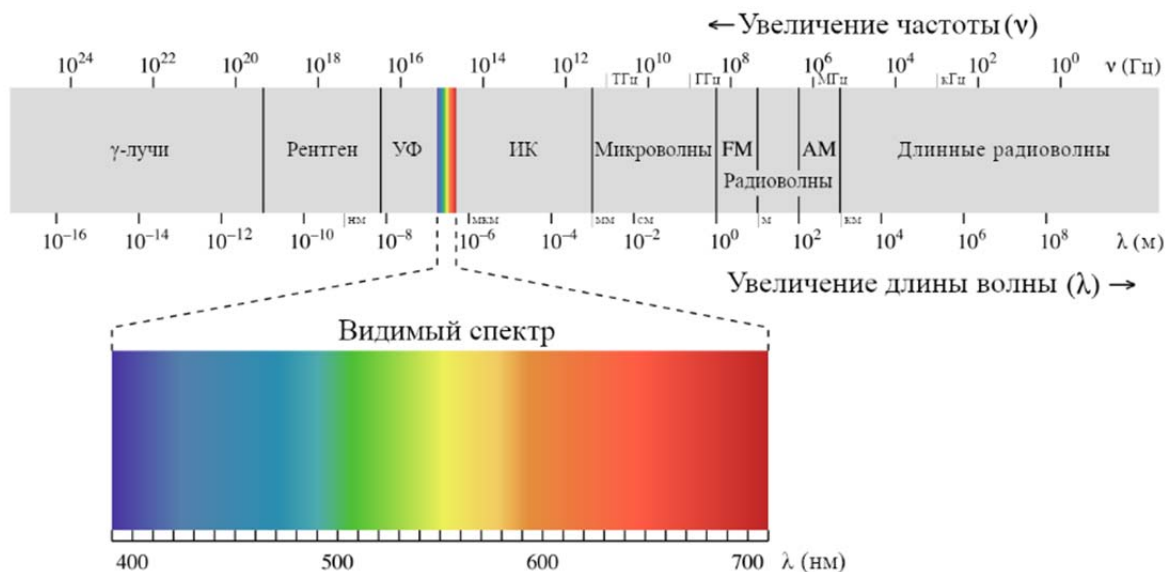


Рис. 1. Электромагнитный спектр

Если вещество подвергнуть воздействию электромагнитного излучения, свет может поглотиться веществом, пройти сквозь него, отразиться, рассеяться или вызвать фотолюминесценцию (свечение) (рис. 2) [12].

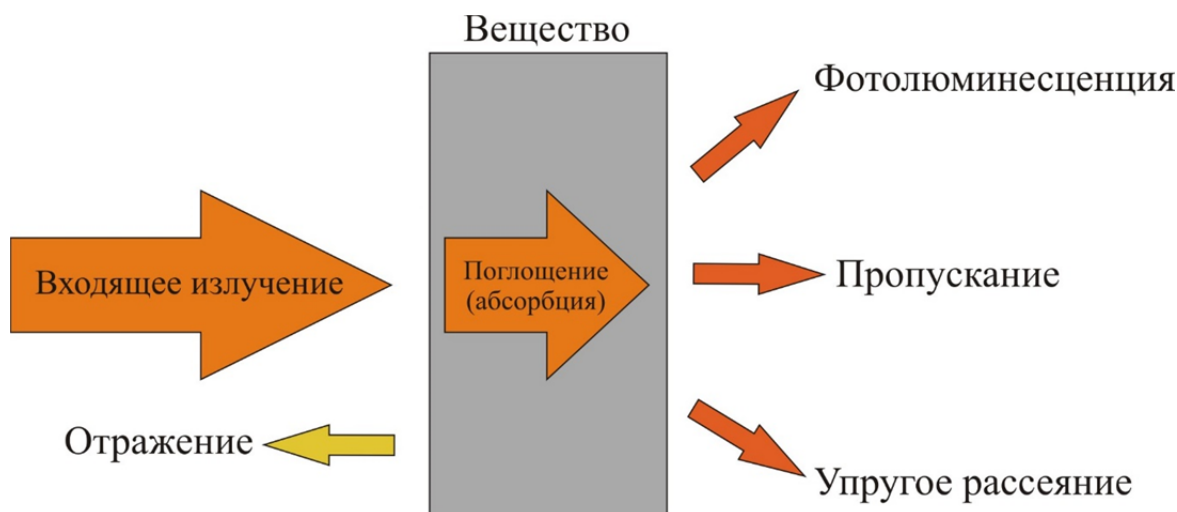


Рис. 2. Схема взаимодействия вещества и входящего излучения

Термин «фотолюминесценция» объединяет несколько эффектов, таких как флуоресценция, фосфоресценция и комбинационное рассеяние (эффект Рамана) [64].

Таким образом, спектральные методы анализа включают различные виды спектроскопии. Все методы спектроскопии можно разделить на две группы: *методы атомной спектроскопии* и *методы молекулярной спектроскопии*. В первой группе происходит взаимодействие электромагнитного излучения с атомами вещества, во второй – с молекулами вещества.

Методы атомной спектроскопии

В группу методов атомной спектроскопии входят: **атомно-эмиссионная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгено-флуоресцентная спектроскопия, электронно-зондовый микроанализ.**

Все они основаны на возбуждении электронов в процессе воздействия электромагнитного излучения и регистрации спектров поглощения или испускания.

Методы молекулярной спектроскопии

Если вернуться к виду электромагнитного спектра (рис. 1), то очевидно, что на любое вещество можно воздействовать различными длинами волн. При этом каждый диапазон длин волн способен оказывать влияние на состояние молекул, а определённые электромагнитные излучения могут изменять эти состояния.

Изменения вращательных состояний будут осуществляться под воздействием излучения микроволновой области, а изменения колебательных состояний – инфракрасной области. Для изменения электронных состояний молекул потребуется, в зависимости от типа молекулы и типа состояния, излучение видимой или ультрафиолетовой области.

В соответствии с этим можно выделить три обширных области молекулярной спектроскопии: ***вращательную*** (микроволновую), ***колебательную*** (инфракрасную) и ***электронную*** (в ультрафиолетовой [УФ] / *видимой* области). Микроволновое излучение способно изменять только вращательные состояния, инфракрасное – колебательные и вращательные (но не электронные), ультрафиолетовое – все состояния молекул (колебательные, вращательные и электронные).

На этих явлениях основаны такие методы, как **УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, Мёссбауэровская спектроскопия, люминесцентная спектроскопия, Раман-спектроскопия, рентгеноструктурная спектроскопия.**

Ранее речь шла о молекулах, находящихся в естественном состоянии без воздействия постоянных магнитных или электрических полей. При попадании молекул в сильное магнитное поле может возникнуть изменение энергий спиновых состояний электронов или ядер, входящих в состав молекул. На этом явлении основаны методы **ядерно-магнитного резонанса (ЯМР)** и **электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)**.

ЭПР- и ЯМР-методы имеют принципиальное отличие от других ранее упоминавшихся. В молекулярной спектроскопии разница между квантованными энергетическими состояниями молекул уже существует, а в спектроскопии магнитного резонанса ее необходимо создать, прилагая внешнее магнитное поле. Несмотря на это, во всех случаях переход из одного состояния в другое зависит от структуры молекулы.

Физические методы также включают **электронную микроскопию** и **масс-спектрометрический анализ**. Они не рассматриваются в группе спектральных методов, так как не относятся к области использования электромагнитных колебаний.

Среди **физико-химических** методов анализа часто востребован термический анализ геологических проб.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

Определение элементного состава геологических проб востребовано на всех стадиях геолого-разведочных работ. Во время поисков можно получить информацию о рассеянии и концентрации промышленно значимых элементов и их спутниках на площадях ведения работ. Эти данные в совокупности с другими лягут в обоснование заложения поверхностных горных выработок и скважин. При ведении оценочных работ важно получить точное содержание полезного компонента для выделения рудных интервалов, оконтуривания рудных тел, оценки прогнозных ресурсов и подсчета запасов на месторождении. Разведочные и эксплуатационные работы требуют постоянного контроля за содержаниями важных элементов в руде, согласно установленным кондициям. Также немаловажную роль играют содержания вредных примесей, влияющих на качественное извлечение полезного компонента.

В связи с этим в практике геолого-разведочных работ применяют различные методы определения элементного состава. На сегодняшний день востребованы: *атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрическая спектроскопия, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, электронно-микронный микроанализ, нейтронно-активационный анализ.*

Перед тем как перейти к рассмотрению каждого метода, важно остановиться на единицах измерения концентрации элементов в пробе. Обычно они представлены в следующих единицах: *ppm, ppb, ppt* и *г/т*. В табл. 1 приведена их расшифровка.

Таблица 1

Единицы измерения концентрации химических элементов в пробах

Буквенное обозначение	Расшифровка	Соотношение единиц измерения	
PPM, Parts Per Million	Одна миллионная часть величины	1 ppm = 0,001 ‰ 1 ppm = 0,0001 % 1 ppm = 0,000001	1 ppm = 10 ⁻⁶ 1 ppm = 1 г/т 1 ppm = 1 мг/кг
PPB, Parts Per Billion	Одна миллиардная часть величины (или 10 ⁻⁹ значения величины)	1 ppb = 0,000001 ‰ 1 ppb = 0,0000001 % 1 ppb = 0,000000001	1 ppb = 10 ⁻⁹ 1 ppb = 1 мг/т 1 ppb = 1 мкг/кг
PPT, Parts Per Trillion	Одна триллионная часть величины	1 ppt = 0,000000001 ‰ 1 ppt = 0,0000000001 % 1 ppt = 0,000000000001	1 ppt = 10 ⁻¹²

2.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Суть метода

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) – метод количественного, реже качественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения (абсорбции) [9, 91].

Метод позволяет определять более 70 элементов. В основном это металлы: Al, Ba, Be, V, Bi, W, Fe, Ca, Cd, Co, Mg, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Pb, I, Cr, Zn, Hg. Иногда метод используют для определения некоторых неметаллов с приемлемым уровнем чувствительности (As, B, Se, Si, Te).

В основе количественного ААС лежит закон *Бугера–Ламберта–Бера*, который гласит, что количество поглощенной световой энергии прямо пропорционально длине светового пути, концентрации вещества и зависит от строения атома. Лабораторно этот метод был разработан австралийским ученым *Аланом Уолшем* (1955). Им был предложен простой, легко осуществимый способ количественного определения содержания элементов в растворах, распыляемых в пламени ацетилен–воздух, по поглощению излучения атомных линий от специальных селективных ламп.

Суть метода сводится к тому, что через атомные пары пробы, получаемые с помощью атомизатора, пропускают (моно- или полихроматическое) излучение в диапазоне 190...900 нм. В результате поглощения квантов атомы (валентные электроны атомов) переходят в возбужденное состояние (на высокие энергетические уровни), а затем возвращаются обратно без излучения квантов в том же диапазоне. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют резонансные линии, которые характерны для конкретного элемента [35].

Например, в случае ААС для Na при облучении длиной волны 589,59 нм во время поглощения внешний $3s$ -электрон переходит на $3p$ -уровень. При этом происходит только поглощение фотона, а переход электрона обратно на $3s$, осуществляется без излучения (рис. 3). В итоге получаем атомный спектр.



Рис. 3. Схема ААС для натрия

Для получения атомного спектра необходимо произвести атомизацию образца, то есть перевести исследуемый образец (пробу) в состоя-

ние атомного пара. Для этого образец, изначально растворенный в различных кислотах, распыляют в пламени или испаряют сухой остаток раствора в сухой электрической печи в интервале температур 2000...3000 °С.

Аппаратное обеспечение

Для реализации метода ААС используются соответствующие приборы (рис. 4).

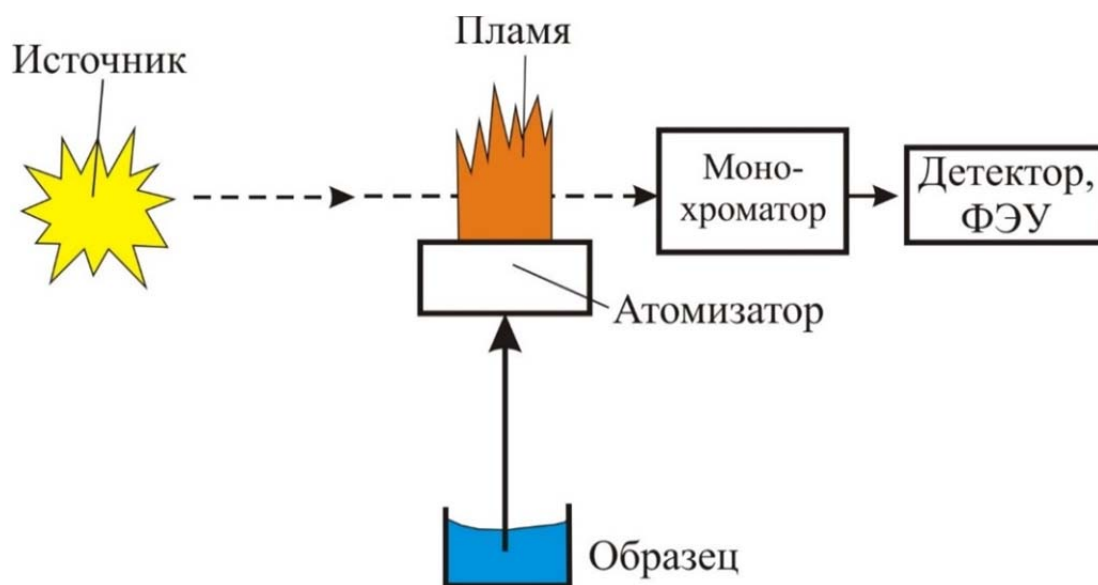


Рис. 4. Схема проведения ААС

Образец с раствором при помощи капилляров соединён с атолизатором. Насосом отбирается определенное количество образца и впрыскивается в пламя. Проба подвергается атомизации и образуется атомный пар. Через слой этого пара от источника излучения непрерывно начинают проходить электромагнитные волны с фотонами света в оптическом диапазоне (190...900 нм). Атомы, находящиеся в пробе, начинают поглощать излучение (атом каждого элемента в своем диапазоне). Все ненужные спектры и шумы отсекаются монохроматором и на выходе имеем спектр того элемента, который необходим.

Одним из самых главных элементов атомно-абсорбционного спектрометра является *источник излучения*, в качестве которого могут использоваться лампа с полым катодом, безэлектродные газоразрядные лампы и ксеноновая импульсная лампа.

От выбора источника излучения зависит качество проводимого анализа, поэтому стоит рассмотреть источники излучения подробнее.

Лампы с полым катодом. Имеют вид стеклянных или кварцевых сосудов, заполненных инертным газом (аргоном или гелием) под давлением (1...5 мм рт. ст.). Внутри сосуда расположено два электрода – ка-

тод и анод (рис. 5). Катод изготавливается из чистого металла и имеет вогнутую форму. При подаче напряжения на электроды возникает тлеющий разряд и формируются положительно заряженные ионы. Поверхность катода бомбардируется этими ионами, и с нее выбиваются атомы металла, которые переходят в газовую фазу. За счет столкновений с другими атомами они переходят в возбужденное состояние и происходит процесс излучения света с длиной волны, характерной для соответствующего перехода электронов атома металла.



Рис. 5. Лампа с полым катодом для ААС

Эти лампы излучают те длины волн, которые определяемый элемент будет поглощать. Это весьма удобно в плане селективности, но в ряде случаев приносит неудобства. За один запуск прибор может определить только один элемент. Спектром излучения лампы с полым катодом является атомный спектр материала катода, который включает линии, испускаемые возбужденными атомами газа-наполнителя.

Безэлектродные газоразрядные лампы. Внутри корпуса лампы создается сильное переменное электромагнитное поле за счет катушки, по которой проходит ток высокой частоты. В катушке располагается кварцевая кювета, содержащая примерно 10 мг летучего соединения – элемента, для определения которого предназначена лампа. Лампа наполнена инертным газом при давлении 2...3 мм рт. ст. При включении катушки высокочастотное поле ионизирует инертный газ (аргон). Ионы аргона, ускоренные электромагнитным полем, атомизируют летучие соединения и возбуждают атомы определяемого элемента. Излучение, возникающее при возврате этих атомов в основное состояние, испускается из лампы через окно, прозрачное для этого излучения, и посредством оптической системы фокусируется на атомизаторе. Это излучение частично поглощается атомами элемента, содержащегося в анализируемой пробе.

Такие лампы созданы практически для всех элементов, но наилучшие характеристики имеют лампы для летучих элементов (Cs, Rb, Hg, P, Te). Чувствительность определения некоторых элементов (As, Se, Sb) в 1,5...3 раза выше, чем при определении этих элементов с использова-

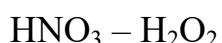
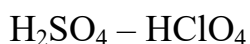
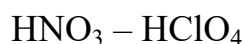
нием ламп с полым катодом. К недостаткам таких ламп можно отнести необходимость наличия высокочастотного генератора (высокая стоимость), время, затрачиваемое на подачу стабильного потока излучения (после 30...40 мин после включения).

Ксеноновая импульсная лампа. Эти короткодуговые лампы представляют собой точечные источники света, позволяющие получить высокую интенсивность светового потока. Они излучают непрерывный спектр света в диапазоне от ультрафиолетовой области спектра через видимую и до инфракрасной. Сама лампа представляет собой корпус из кварцевого стекла, внутри которого под давлением находится ксенон. Внутри корпуса имеется два электрода. Электроды изготавливаются из тугоплавкого вольфрама, который легируется торием. Лампа разжигается за счет электрического импульса, который проходит через лампу и возбуждает атомы ксенона. Электроны переходят на новые орбитали, обладающие большей энергией. Когда же электроны возвращаются обратно, то излишек энергии выделяется в виде фотона света.

Перед тем как перейти к следующему важному элементу в приборах для ААС, нужно уделить внимание **пробоподготовке**, основная цель которой – минерализовать исследуемый образец. Минерализация – это процесс перевода органических веществ в неорганические. Существует два основных процесса – процесс сухой минерализации и мокрой.

Сухая минерализация подразумевает нагревание пробы на воздухе до температуры 450...550 °С в муфельной печи. Озольнение происходит благодаря окислению кислородом. Затем получившуюся золу переводят в раствор с помощью кислот (например, азотной).

В *мокрой минерализации* озольнение осуществляют с помощью реагентов (смесей сильных неорганических кислот), часто в условиях микроволнового излучения. Чаще всего для мокрой минерализации применяют следующие смеси:



Температурный режим – 250...400 °С в муфельной или микроволновой печи. Время мокрой минерализации – 4...12 ч, сухой – 3...40 ч.

Следующей важной частью атомно-абсорбционного спектрометра является **атомизатор пробы**. Его функция сводится к переводу жидкой пробы в свободные атомы (атомные пары). В зависимости от использования того или иного типа атомизатора выделяют атомизацию в пламе-

ни, электротермическую атомизацию, метод холодного пара и получение летучих гидридов.

Атомизация в пламени. В этом случае атомизатор представляет из себя **горелку**, в которой пламя имеет форму узкой вытянутой щели. Такая форма пламени позволяет получить большую толщину поглощения слоя. Образец готовится в жидком виде и распыляется в пламя. Для создания пламени используются горючие смеси различного состава (ацетилен–воздух, ацетилен–кислород, пропан–воздух и др.) (табл. 2). Обычно для горения пламени применяют углеводороды с различными окислителями (воздух, кислород, N_2O и др.).

Таблица 2

Состав горючих смесей и особенности их использования

Газовая смесь	Температура пламени, °С	Определяемые элементы
Ацетилен–воздух	до 2500	Большинство
Ацетилен– N_2O	до 3100	B, Al, Si, Be, V, Mo, элементы 3–5-й побочных подгрупп
Водород–воздух	до 2300	As, Se
Метан–воздух	до 2000	Щелочные металлы
Пропан–воздух	до 2150	Щелочные металлы, Cd, Cu, Ag и Zn

Образец вводится в пламя в виде аэрозоля, полученного с помощью пневматического распылителя. Пламя по возможности должно обладать слабой эмиссией в диапазоне 190...850 нм.

Преимуществом атомизации пробы в пламени является относительная быстрота, хорошая воспроизводимость, простота в эксплуатации, относительно невысокая стоимость. Из недостатков стоит отметить низкую чувствительность, использование воспламеняемых газов, что обуславливает организацию места и условий хранения, почти невозможную работу прибора в отсутствии оператора.

Электротермическая атомизация. Такой вариант перевод пробы в состояние атомного пара был предложен в 1959 г. Борис Львов (г. Санкт-Петербург) предложил использовать в ААС **графитовую трубчатую печь**.

В современном варианте графитовой печи проба испаряется и одновременно атомизируется в импульсном режиме.

Графитовая трубчатая печь состоит из графитовой полой трубки с отверстием для ввода образца (рис. 6). Образец вводится в кювету Львова, через которую проводится электрический ток (графит является хорошим проводником). За счет этого происходит разогрев кюветы до высоких температур и в дальнейшем ионизация образца. В итоге из кюветы начинает выходить излучение. Вокруг графитовой трубки пропус-

кается инертный газ (аргон или азот) с постоянной скоростью. Он же пропускается по внутреннему пространству трубки и через отверстие для пробы выходит наружу. Роль газа состоит в предохранении нагретых частей печи от воздействия атмосферного кислорода.

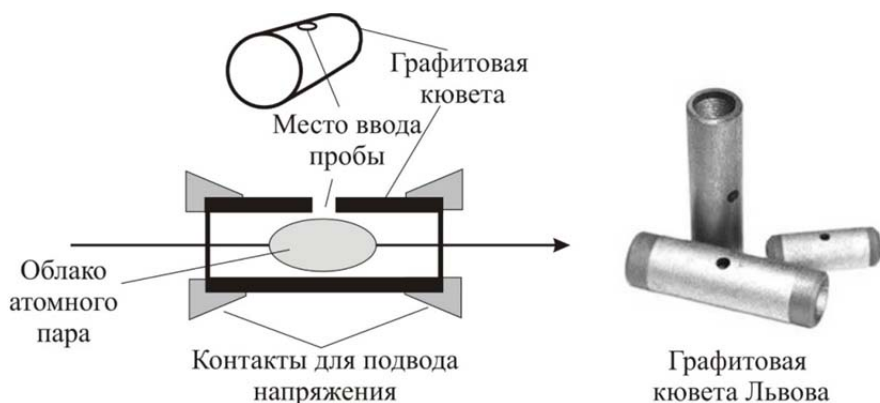


Рис. 6. Графитовая трубчатая печь

Для нагревания печи используют большие токи, поэтому необходима система охлаждения для графитовых контактов (система контактоохладительник).

Электротермическая атомизация пробы происходит более длительный период времени, чем пламенная.

Метод с использованием графитовой печи является дополнительным по отношению к традиционной пламенной ААС и привносит в анализ некоторые преимущества.

Также важно отметить, что такие элементы, как Hf, Nb, Ta, W и Zr, образующие труднолетучие карбиды, не определяются данным типом атомизации (рис. 7).

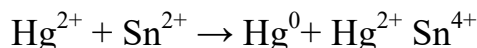
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H				И пламенная, и электротермическая													2 He
2 Li	Be			Только пламенная													10 Ne
3 Na	Mg											6 B	7 C	8 N	9 O	10 F	18 Ar
4 K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Os
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			89 Ac	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

Рис. 7. Определяемые элементы ААС с учетом способа атомизации пробы

Преимуществами атомизации пробы с использованием графитовой трубки являются: более высокая чувствительность (на 2–3 порядка), небольшие объемы пробы, например для такого типа атомизации требуется малый объем (5...50, иногда до 1000 мкл) анализируемого вещества, необязательное присутствие оператора. Недостатки: медленный анализ, не все элементы определяются, худшая воспроизводимость, стоимость графитовых трубок.

Метод холодного пара применяется только для обнаружения Hg, так как она имеет достаточно большое давление пара при температуре окружающей среды.

Анализируемую пробу растворяют или разлагают в окислительных условиях (в присутствии азотной, KMnO_4 и других веществ) так, чтобы ртуть находилась в ионной форме Hg^{2+} . Полученный раствор переносят в реакционный сосуд, содержащий кислый раствор SnCl_2 . При этом двухвалентная ртуть восстанавливается до элементного состояния:



Далее потоком инертного газа или воздуха пары ртути выносятся из реакционного сосуда и после осушки проходят через кварцевую кювету, через которую пропускается поток резонансного излучения ртути.

Получение летучих гидридов. Метод подходит для определения некоторых металлов и ряда неметаллов: As, Sn, Bi, Sb, Te, Ge и Se. При таком способе атомизации растворы проб дополнительно обрабатывают восстановителем (чаще NaBH_4) в реакционном сосуде. Для реализации необходимы специальные гидридные приставки.

Достоинством такого способа атомизации пробы является хорошая чувствительность, воспроизводимость и более высокая скорость, чем у ААС с атомизацией в графитовой печи. К недостаткам относятся ограничение в применении и наличие гидридных приставок.

Следующим важным элементом в приборах для ААС является *детектор*. Он бывает двух типов: фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) и полупроводник. ФЭУ в современных приборах уже не используют. В настоящее время наиболее востребованы полупроводники.

Использование метода в геологии

Как понятно из вышеизложенного, метод ААС применяется для обнаружения содержания химического элемента в пробе. Поскольку метод в большинстве случаев ограничен регистрацией одного элемента за раз, использование этого метода должно иметь определенные цели.

Пример 1. Заверка результатов ПКЭСА при выделении рудных интервалов. В практике геолого-разведочных работ на золоторудных месторождениях керновые пробы анализируются полуколичественным эмиссионно-спектральным анализом. После выделения интервалов со

значимыми содержаниями дополнительно производится анализ этих проб более точным ААС на содержание золота и серебра. Таким образом удастся экономить средства на проведение лабораторных исследований.

Пример 2. Определение содержания золота и серебра в сульфидных минералах золоторудного месторождения. ААС использовался для определения содержаний золота и серебра в арсенопиритах месторождения Чертово Корыто [18, 48]. Результаты показали более высокие содержания благородных металлов в арсенопирите поздней генерации (Au – 13,2...66,9 г/т; Ag – 2,8...33 г/т) в сравнении с ранним арсенопиритом (Au – 1,2...8,5 г/т; Ag – 0,3...6,1 г/т). Эти данные в сочетании с результатами электронной микроскопии подтвердили предположение о формировании промышленной золоторудной минерализации в рамках третьего минерального комплекса, в состав которого входит поздний арсенопирит.

2.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Суть метода

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов [39, 72].

В отличие от ААС для эмиссии фотонов требуется бóльшая энергия. Поэтому в АЭС используется непосредственное термическое воздействие на атомы образца (вместо источника оптического излучения): пламя, электрическая дуга (искра), индуктивно-связанная плазма. АЭС позволяет одновременно определять до 70 металлов и ряд неметаллов в образце [32, 36].

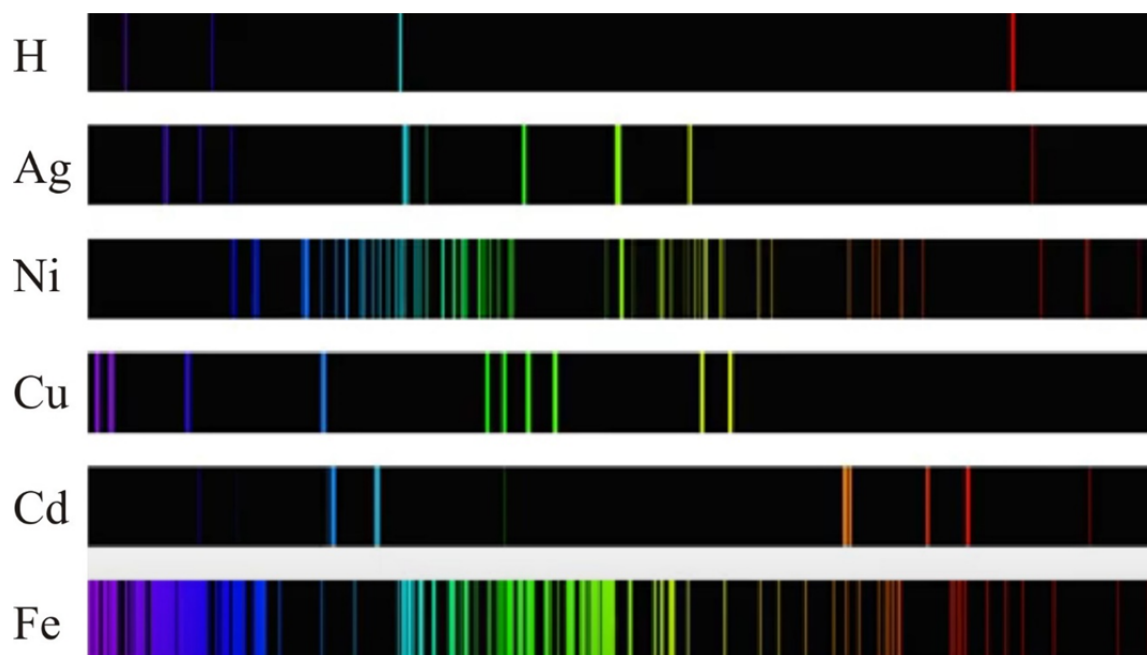
В АЭС валентные электроны атомов переходят на соседние и более высокие энергетические уровни, а при возвращении в основное состояние (из S_1) происходит излучение фотонов в оптическом диапазоне.

В зависимости от типа возбуждения атомов выделяют:

- пламенную фотометрию (FAES);
- искровую (дуговую) оптико-эмиссионную спектрометрию (OES);
- АЭС с индуктивно-связанной плазмой (ISP-AES).

В ходе выполнения анализа методом АЭС происходит регистрация вторичного излучения фотона, которое определяется строением атома. Поэтому чем сложнее электронное строение атома, тем больше линий в спектре (рис. 8). Спектры атомов с малым числом валентных электронов имеют мало линий. Такие атомы имеют щелочные, щелочноземельные металлы. Атомы со сложным построенными внешними оболочками

дают спектры с большим числом линий (особенно элементы побочных подгрупп периодической системы). В связи с этим возникают некоторые трудности при интерпретации спектров.



*Рис. 8. Спектры некоторых элементов
(в спектре водорода 21 эмиссионная линия, а спектре железа несколько сотен)*

При постоянной температуре интенсивность спектральной линии элемента пропорциональна числу невозбужденных атомов элемента, которое при заданных условиях атомизации пропорционально концентрации определяемого элемента в пробе (C). Поэтому между интенсивностью спектральной линии элемента в эмиссионном спектре и концентрацией искомого элемента существует прямо пропорциональная зависимость:

$$I = k \cdot C,$$

где I – интенсивность спектральной линии элемента; k – коэффициент пропорциональности; C – концентрация регистрируемого элемента в растворе.

Аппаратное обеспечение

На рис. 9 представлена схема атомно-эмиссионного спектрометра. Принципиальное отличие спектрометра АЭС от ААС – это отсутствие источника излучения, воздействующего на пламя. В АЭС само пламя является источником излучения.

Проба по системе капилляров сразу поступает в атомизатор, где происходит возбуждение атомов и переход электронов на более высокие уровни, в результате чего возникает эмиссия. Получаемое излучение проходит через монохроматор и в дальнейшем регистрируется на детекторе.

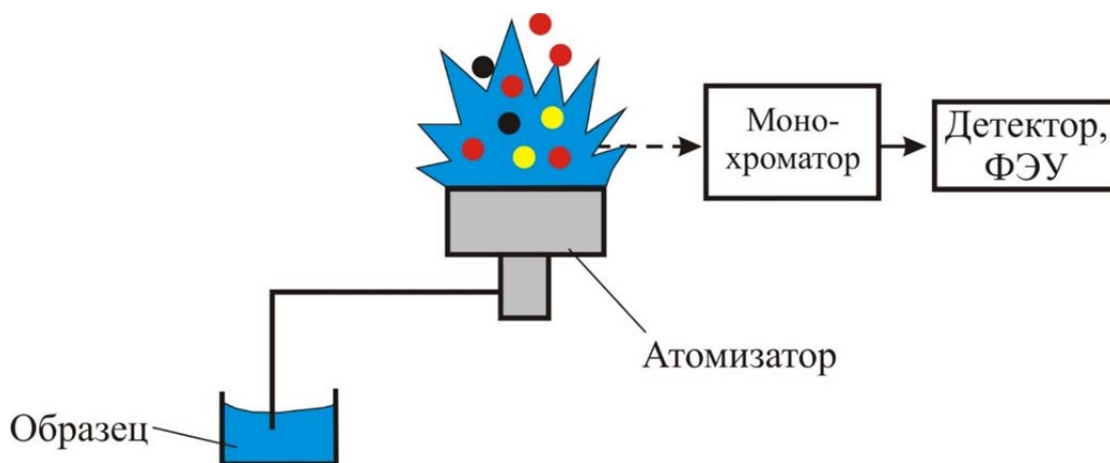


Рис. 9. Схема прибора для АЭС

Самой важной составляющей частью АЭ-спектрометра является **атомизатор**. Как упоминалось, в зависимости от используемого типа атомизатора в АЭ-спектрометрах может быть реализована пламенная фотометрия (FAES), искровая (дуговая) оптико-эмиссионная спектрометрия (OES) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ISP-AES). Рассмотрим каждый вариант подробнее.

Пламенная фотометрия. При использовании пламенного атомизатора образец (раствор) впрыскивается в пламя горелки. Пламя – это самый низкотемпературный атомизатор, применяемый в АЭС. Достижимые в пламени температуры оптимальны для определения наиболее легко атомизируемых и возбудимых элементов – щелочных и щелочноземельных металлов. Важное достоинство пламени как источника возбуждения – высокая стабильность и связанная с ней хорошая воспроизводимость результатов измерений. Главное ограничение применения пламенного анализатора – недостаточная способность вызывать эмиссию у многих элементов, необходимую для их определения. В табл. 3 приведены основные типы газовых смесей для получения пламени.

Таблица 3

Состав газовых смесей для получения пламени

Газовая смесь	T, °C	Возбуждаемые элементы
Метан–воздух	1800	Щелочные металлы
Ацетилен–воздух	2200	Щелочные и щелочноземельные металлы
Водород–кислород	2800	Тяжелые металлы, щелочные и щелочноземельные металлы
Ацетилен–кислород	3100	Cu, Mn, Ag, и др.
Ацетилен–N ₂ O	3200	Тяжелые металлы

Помимо количественного определения содержания элемента в пробе пламенная фотометрия позволяет производить качественную регистрацию элементов по цвету пламени (табл. 4, рис. 10).

Таблица 4

Примеры качественного определения элемента по цвету пламени

Окрашивание пламени	Соль металла
Золотисто-желтое	Натрий
Пунцово-красное	Литий
Фиолетовое	Калий, цезий
Красно-коричневое	Кальций
Темно-красное	Стронций
Желтовато-зеленое	Барий
Зеленое	Бораты, медь, таллий
Голубое	Свинец, мышьяк, сурьма, висмут, медь

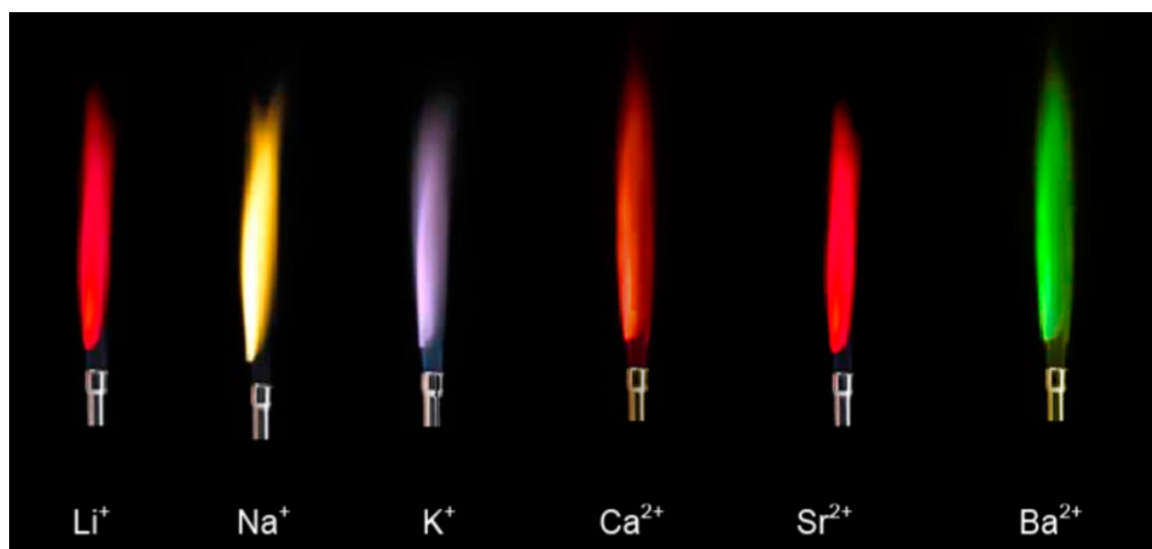


Рис. 10. Цвет пламени различных элементов

Искровая (дуговая) оптико-эмиссионная спектрометрия. В качестве возбуждения атомов используют дуговые и искровые разряды постоянного и переменного тока. Между парой электродов (как правило, угольных) пропускают электрический разряд. В углубление одного из электродов помещают твердый образец (рис. 11). Температура дугового разряда составляет 3000...7000 °С. Таких температур достаточно для атомизации и возбуждения большинства элементов, кроме наиболее трудновозбудимых неметаллов – галогенов.

Для большого числа элементов пределы обнаружения в дуговом разряде ниже, чем в пламени. Дуговые атомизаторы, в отличие от пла-

менных, не обладают высокой стабильностью работы, поэтому воспроизводимость результатов не велика.

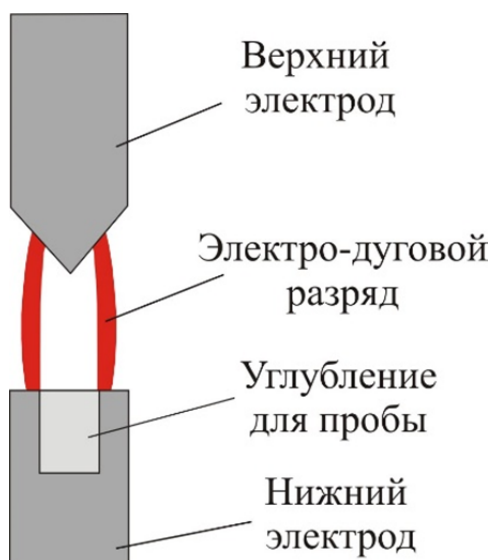


Рис. 11. Схема дугового атомизатора

Несмотря на это, дуговая АЭС востребована во многих отраслях промышленности, в том числе и в геологии. В рамках этой спектрометрии реализован полуколичественный (приближенно-количественный) эмиссионно-спектральный анализ (ПКЭСА). Этот метод имеет небольшую стоимость и является экспрессным, что обуславливает его частое использование.

АЭС реализована в двух вариантах. В первом пробу в виде тонко истертого порошка просыпают в дуговой разряд и определяют легколетучие элементы – Mo, Pb, Ag, As, P, Sb, Tl, Sn, Cu, Zn. Во втором – проба испаряется из канала угольного электрода. Регистрируются труднолетучие элементы – Ba, Be, Sc, Hf, Ti, Cr, W, Nb, V, Ct, La, Zr, Be, Ni, Sc. Минимальная навеска в первом варианте – 400 мг, во втором – 30 мг.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. В данном случае в качестве пламени используется плазменный разряд, возбуждаемый в токе аргона и поддерживаемый воздействием высокочастотного электромагнитного поля (~25 МГц), на ионизированный аргон. Атомизатор с индуктивно-связанной плазмой представляет собой горелку с аргоновой плазмой, которая инициирует искровым разрядом и стабилизируется высокочастотной индукционной катушкой. Проба распыляется в плазму и атомизируется (рис. 12). Температура аргоновой плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000...10 000 °С. При таких высоких температурах возбуждается большинство элементов, что определяет высокую чувствительность и минимизирует химические эффекты интерференции.

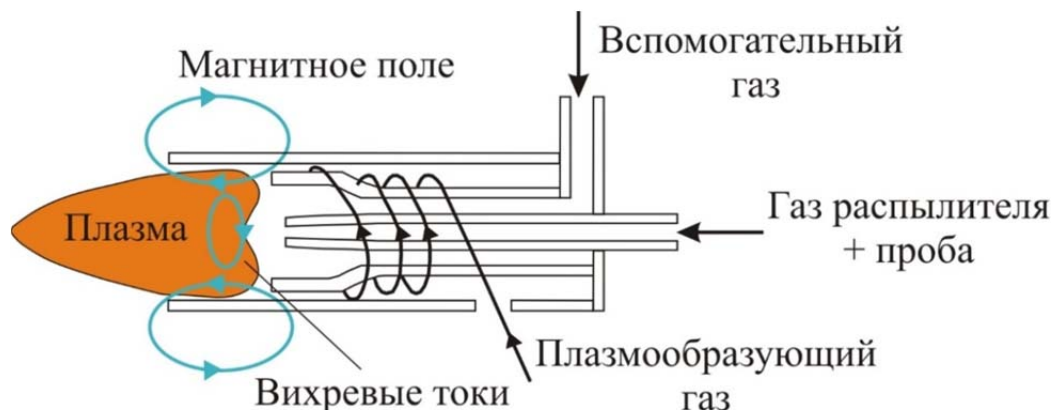


Рис. 12. Строение атомизатора (горелки)

Такой тип АЭС имеет ряд преимуществ:

- позволяет определять большое количество элементов одновременно;
- имеет высокую чувствительность (пределы обнаружения элементов на уровне 0,04...2 мкг/л);
- высокая производительность и скорость определения элементов.

Также метод имеет недостатки:

- более дорогой метод, чем ААС;
- линии некоторых элементов находятся в области линий других элементов (например, редкоземельные Dy, Eu, La, Ce);
- имеет место сильное наложение линий для таких элементов, как U, Am, Pu, Tc;
- имеет низкую чувствительность для галогенов.

Использование метода в геологии

АЭС часто используется в геологической практике. Она является универсальным методом анализа элементного состава веществ, находящихся в твердом, жидком и газообразном состояниях. С помощью него можно определять основные породообразующие элементы в различных рудах, а также кларковые содержания благородных, редких и других металлов [35, 36].

На первом этапе геохимических работ почти всегда предпочтение отдают ПКЭСА. Этим методом можно быстро и относительно недорого решать отдельные поисковые и геохимические задачи. Также он может быть эффективен как предшествующий для выбора оптимального количественного метода. Его используют для оценки состава матрицы, уровня содержания интересующих и мешающих элементов [5, 26, 50].

Пример 1. Определение химического состава минералов-спутников методом (ПКЭСА) для прогнозирования алмазоносных трубок. Научным коллективом [71] была разработана методика для анализа химиче-

ского состава минералов-спутников алмазов. Анализировался состав гранатов, пироксенов, хромшпинелидов, оливина, амфиболов, слюды, ильменита, рутила, муассанита и других минералов. Ценными для прогноза элементами были: Cr, Ti, Ni, Co, V, Mn, Nb, Sr, и Ba. Результаты соотносились с результатами других спектральных и микрозондовых анализов, что позволило обосновать целесообразность и эффективность использования относительно экспрессного и дешевого метода (ПКЭСА) для получения первичной информации о составе минералов, включая микропримесные элементы.

Пример 2. Определение элементов примесей в сульфидных минералах для выделения генераций. С помощью АЭС с индуктивно-связанной плазмой в работе [17] был определен состав элементов примесей в пирите, арсенопирите и пирротине золоторудного месторождения. Пробы для анализа представляли собой монофракции сульфидных минералов. Для проведения исследования не требовалось большой навески, что существенно упрощало подготовительную работу. Навеску растворяли в кислотах, а затем анализировали с использованием атомно-эмиссионного спектрометра.

Полученные результаты, в сочетании с другими данными (кристалломорфология, термоЭДС, микротвердость), были использованы для разделения сульфидных минералов по генерациям, которые соответствуют различным стадиям минералообразования.

2.3. Масс-спектрометрическая спектроскопия

Если проблему нельзя решить с помощью масс-спектрометрии, вероятно ее вообще ни к чему решать.

Фред Уоррен Маклафферти

Суть метода

Основоположником масс-спектрометрии является Джозеф Джон Томсон. Его исследования (1897) в лаборатории Кембриджского университета привели к открытию электрона и к созданию первого масс-спектрометра. Прибор был сконструирован им для изучения влияния электрического и магнитного полей на ионы, генерируемые в остаточном газе на катоде рентгеновской трубки. Было отмечено, что ионы движутся по параболическим траекториям, пропорциональным отношениям их массы к заряду. «За выдающиеся заслуги в теоретическом и экспериментальном изучении электропроводимости газов» в 1906 г. Томсон получил Нобелевскую премию по физике.

Масс-спектрометрия – метод исследования и анализа вещества, основанный на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы, и регистрации спектра масс образовавшихся ионов [24].

Масс-спектрометрия регистрирует непосредственно сами частицы вещества, в отличие от других аналитических спектральных методов (ААС, АЭС, ИК-Фурье, Раман-спектроскопия и др.), в которых происходит регистрация излучения или поглощения энергии молекулами или атомами.

Другими словами, сущность масс-спектрометрии сводится к переводу нейтральных частиц (атомов или молекул) в заряженные – ионы посредством ионизации с последующим разделением (с помощью электрического или магнитного поля) образовавшихся ионов в пространстве в соответствии с их массой. Измеряя электрический ток, образуемый направленно движущимися ионами, можно судить об изотопном, атомарном и молекулярном составе анализируемого вещества как на качественном уровне, так и на количественном. Иными словами, метод позволяет изучать элементный состав и характеристику вещества (пробы) на молекулярном уровне.

Прибор, осуществляющий эти измерения, называется *масс-спектрометр*. О нем речь пойдет ниже.

Результаты масс-спектрометрического анализа представляются в виде графика. По оси абсцисс откладывается соотношение масса/заряд (m/z), а по оси ординат – интенсивность, то есть относительное количество ионов данного вида. Интенсивность выражают в процентах к полному ионному току (суммарной интенсивности всех ионов в спектре) или к интенсивности максимального иона (рис. 13).

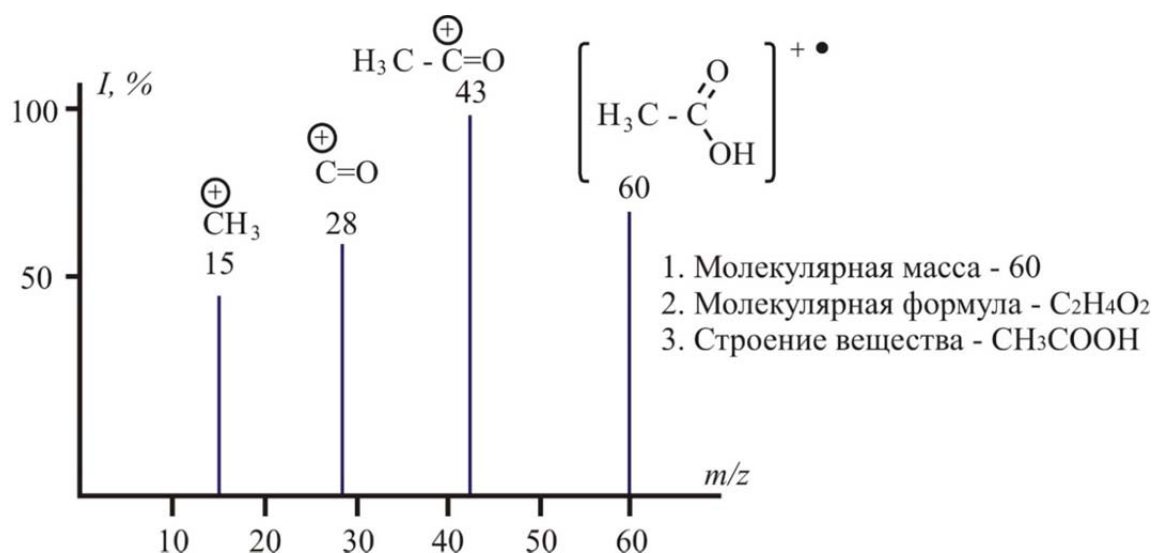


Рис. 13. Масс-спектр уксусной кислоты

Единицами размерности массы в масс-спектрометрии являются: углеродные единицы, атомные единицы массы, дальтоны. Поскольку по шкале абсцисс в масс-спектрах откладывается величина отношения массы к заряду, для обозначения этой единицы измерений используется термин «томсон» (Thomson, Th), но чаще – просто m/z (отношение массы к заряду). Полученный график – *масс-спектр* несет информацию о молекулярной массе вещества и его структуре. Таким образом, масс-спектр представляет собой совокупность данных об образующихся при определенных условиях ионизации в результате распада конкретного вещества ионах и их интенсивности. В качестве примера на рис. 13 приведен масс-спектр уксусной кислоты.

Аппаратное обеспечение

Любой масс-спектрометр состоит из основных блоков. На рис. 14 приведена принципиальная блок-схема прибора.

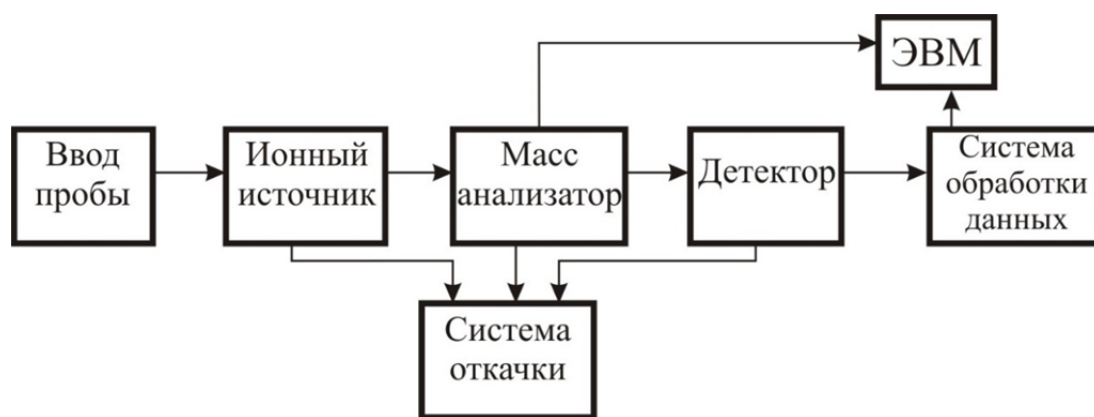


Рис. 14. Блок-схема масс-спектрометра

Как упоминалось выше, масс-спектрометрия – это совокупность трех отдельных процессов: ионизация пробы, разделение ионов по массам, детектирование ионов.

Процессу ионизации пробы предшествует **ввод пробы**. Он может осуществляться разными способами. *Непрямой способ* – пробу вводят в ионизатор в газообразном состоянии. Жидкие и твердые пробы испаряют при температурах около 500 °С в вакуумной камере. *Прямой способ* – используется для труднолетучих проб. Образец вводят в ионизатор с помощью штанги через систему шлюзовых камер. *Хроматографическое разделение* реализуется при совмещении хроматографа с масс-спектрометром. Анализируемое вещество поступает в масс-спектрометр в ходе разделения пробы в хроматографе (газовом, жидком).

Одним из важных элементов прибора является **ионный источник**, попадая в который, проба ионизируется. Существуют следующие способы ионизации пробы, а соответственно, и ионные источники:

1. *Электронный удар (ЭУ) или электронная ионизация.* Сперва пробу переводят в газообразное состояние, например, путем нагрева. Затем ее ионизируют бомбардировкой пучком электронов, который можно получить, нагревая, например, металлическую ленточку (катод). Процесс происходит в вакууме.

2. *Ионизация в ионно-молекулярных реакциях (химическая ионизация).* Источник ионов заполняется газом (метан, изобутан, аммиак) при повышенном давлении, который ионизируется все тем же электронным ударом. В результате большой популяции молекул в источнике начинают происходить ионно-молекулярные реакции, которые ведут к образованию ионов-реагентов. Они, в свою очередь, взаимодействуют с молекулами интересующего вещества, ведя к их ионизации. Анализуются только газообразные пробы.

3. *Электроспрей ионизация (ESI).* Жидкая проба смешивается с растворителем. Затем под давлением с огромной скоростью она вырывается вместе с коаксиально подаваемым разогретым газом (азотом) из узкого капилляра. В получаемой струе мелкодисперсного тумана с оболочек молекул срываются электроны, превращая их в ионы.

4. *Матричная лазерная десорбционная ионизация (МЛДИ (MALDI)).* На мишень наносят образец, смешанный со специально подобранной матрицей. Затем лазерный луч вырывает ионы с поверхности мишени. Далее происходит регистрация ионов и получение масс-спектра.

Рассмотренные выше четыре метода применяются для ионизации соединений, составляющих органическую материю. Перевести молекулы органики в ионы можно за счет относительно небольшой энергии. Для ионизации неорганических материалов (металлы, сплавы, горные породы и т. д.) необходима гораздо бóльшая энергия, так как связь атомов в твердом теле гораздо «прочнее». Следующие описанные ниже методы ионизации проб как раз активно используются в геологии.

5. *Индуктивно-связанная плазма (ИСП, ISP).* Это плазма, которая образуется внутри горелки, в результате сгорания аргона. Сама горелка помещена в индукционную катушку, так как аргон – инертный негорючий газ. При попадании атомов и молекул в плазму аргоновой горелки происходит моментальное их превращение в ионы. Если образец является твердым, его сперва растворяют, а затем распыляют в плазму в виде мельчайшей взвеси.

6. *Лазерная абляция.* В данном варианте исследуемое вещество превращается в газ в результате подачи мощного лазерного луча на небольшую поверхность. Лазерный луч «взрывает» кратер в подставленном под него кусочке материала, переводя небольшую его часть в газо-

образное состояние. Метод является неразрушающим, что очень удобно при изучении минеральных фаз в шлифах, полированных шлифах, кварцевых пластинках и других препаратах. Активно используется при исследовании состава газовой-жидких включений.

Следующим важным элементом в любом масс-спектрометре является **масс-анализатор**. Это устройство для разделения ионов в соответствии с отношением m/z . Масс-анализаторы бывают следующих типов:

1. *Магнитный масс-анализатор*. Для разделения ионов используется однородное магнитное поле, в котором происходит изменение траектории движения заряженной частицы согласно законам физики. А именно происходит искривление пути, причем «радиус кривизны» зависит от массы и заряда частицы (рис. 15).

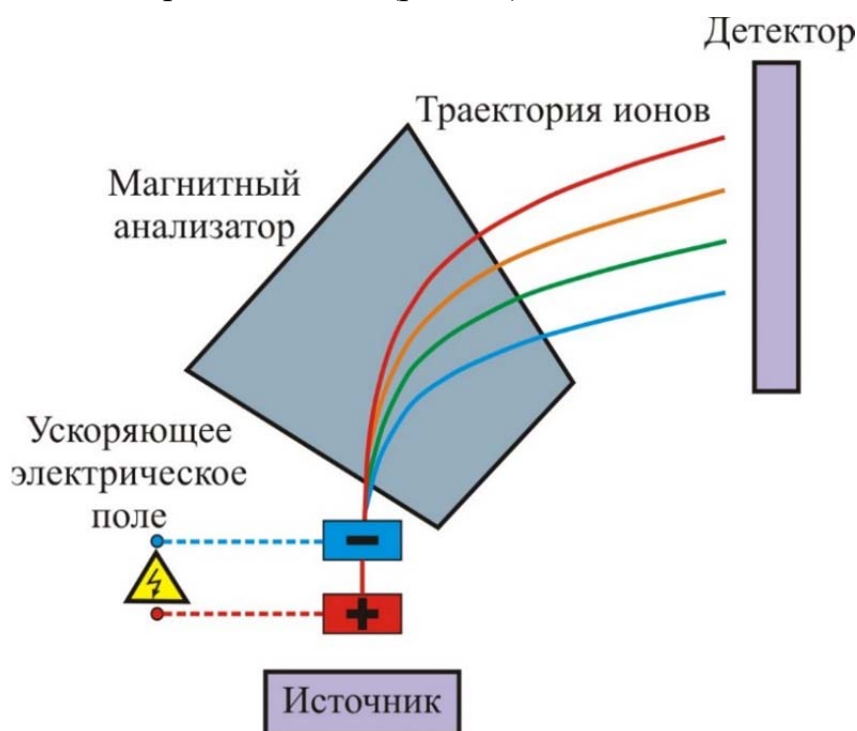


Рис. 15. Схема магнитного масс-анализатора

2. *Квадрупольный масс-анализатор*. В квадрупольном масс-анализаторе соотношение массы к заряду (m/z) определяется траекториями движения ионов, задаваемыми переменным электрическим полем.

Анализатор состоит из четырех стержней круглого или гиперболического сечения, расположенных параллельно (рис. 16). Ионы вводятся в анализатор небольшим ускоряющим напряжением, а под действием электрического поля колеблются относительно осей x и y . Каждый ион имеет свою собственную частоту, зависящую от массы. Через квадруполь пролетают лишь те частицы, частота которых находится в резонансе с радиочастотой квадруполья.

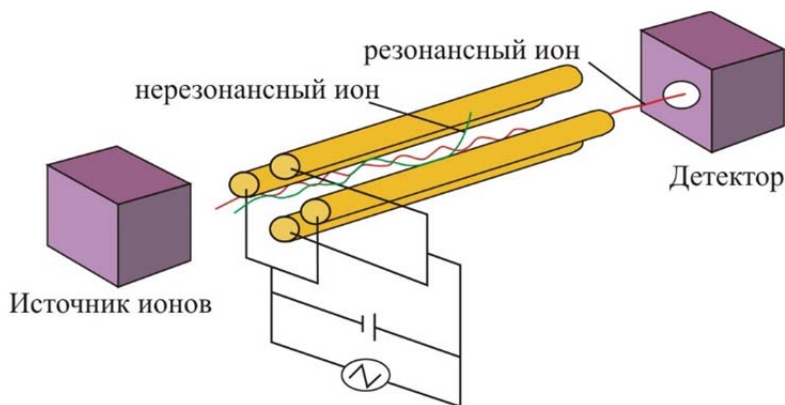


Рис. 16. Схема квадрупольного масс-спектрометра.
Красный ион остается в квадруполе и имеет стабильную радиочастотную траекторию, синий – не имеет стабильную траекторию и выбрасывается из квадруполя

3. *Времяпролетный масс-анализатор.* В основе работы времяпролетного анализатора масс лежит простой принцип: скорость разогнанных ионов обратно пропорциональна их массам.

Анализатором измеряется время, за которое частицы достигают детектора на известном расстоянии. Время зависит от соотношения массы к заряду частицы (более тяжелые частицы достигают детектора при низких скоростях). Время достижения ионом детектора можно рассчитать по формуле:

$$t = k \sqrt{\frac{m}{z}},$$

где t – время полета; m/z – отношения массы к заряду; k – константа, зависящая от инструментальных параметров и характеристик.

На рис. 17 представлена схема времяпролетного масс-анализатора.

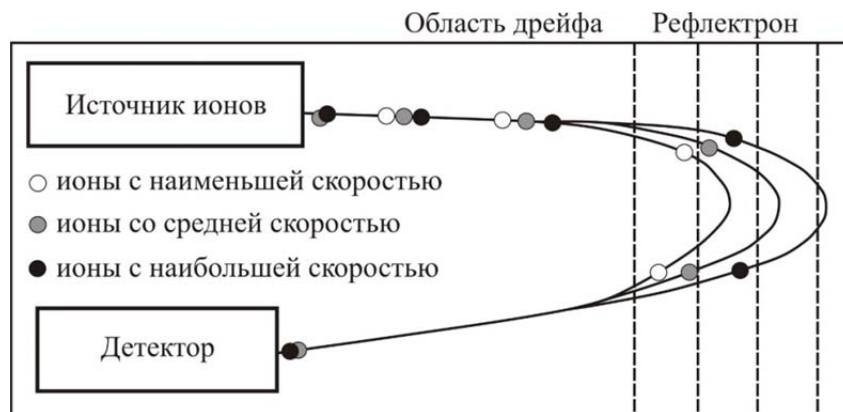


Рис. 17. Схема времяпролетного масс-анализатора

Третья важная деталь масс-спектрометра – **регистрирующее устройство (детектор)**. С помощью него определяют количество ионов

с данным m/z . В первых масс-спектрографах в качестве детектора применяли фотопластинку. Сейчас используются диодные вторично-электронные умножители. В них ион, попадая на первый диод, выбивает из него пучок электронов, которые, в свою очередь, попадая на следующий диод, выбивают из него еще большее количество электронов и т. д. Еще один вариант детектора – фотоумножитель. Он регистрирует свечение, возникающее при бомбардировке ионами люминофора. Также используются микроканальные умножители. Они представляют собой систему типа диодных матриц и коллекторов, собирающих все ионы, попавшие в данную точку пространства (коллекторы Фарадея). В современных масс-анализаторах регистрирующее устройство непосредственно связано с компьютером, который производит обработку результатов и управляет экспериментом [7].

Использование метода в геологии

Поскольку масс-спектрометрия является многогранной и имеет множество модификаций, использование ее в геологии очень востребовано. Она может применяться для решения как практических задач, так и фундаментальных.

Пример 1. Определение возраста отдельных геологических образцов, тел, месторождений. Изотопно-геохронологические исследования проводятся на масс-спектрометрах. Применяют следующие радиоактивные изотопы: ^{238}U , ^{235}U , ^{232}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{87}Rb , ^{14}C , ^3H .

В зависимости от того, изотоп какого элемента используется, выделяют следующие методы: *тритиевый, радиоуглеродный ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$), калий-аргоновый ($^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$), рубидий стронциевый ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), аргон-аргоновый ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) и др.* Выбор метода зависит от предполагаемого возраста исследуемого объекта и периода полураспада радиоактивных изотопов (табл. 5).

Таблица 5

Примеры периодов полураспада некоторых изотопов

Изотоп	Период полураспада
^{238}U	4,51 млрд лет
^{235}U	0,710 млрд лет
^{232}Th	13,9 млрд лет
^{40}K	1,30 млрд лет
^{14}C	5730 тыс. лет

Для наглядности можно обратиться к труду коллектива Института геологии, геофизики и минералогии СО РАН, г. Новосибирск [90]. Им было детально исследовано Cu-Mo-порфировое месторождение Эрдэнэтуин-Обо

(Северная Монголия). В ходе исследования методом $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -датирования было установлено, что формированию месторождения, генетически связанного с рудоносным порфировым комплексом, предшествовало развитие в районе многоимпульсного габбро-гранитоидного магматизма. Возраст гранитоидов – $258,6 \pm 3,3$ и $247 \pm 3,7$ млн лет. Возраст габброидов – $244,6 \pm 1,0$ и $239,3 \pm 1,4$. Рудоносный порфировый комплекс развивался полиритмично. Основное оруденение связано с порфировым магматизмом первого ($234,6 \pm 1,7$ млн лет) и второго ($225,3 \pm 1,0 \dots 220,3 \pm 5,8$ млн лет) ритмов. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -возраст серицита из рудно-метасоматических образований главного рудного этапа составляет $235,8 \pm 1,9$ млн лет.

Пример 2. Определение изотопных отношений элементов для решения генетических вопросов. При решении вопросов об источниках рудного вещества в различных эндогенных месторождениях часто используют изотопные отношения серы в сульфидах, кислорода и углерода в карбонатных минералах. Все исследования проводятся с применением масс-спектрометров (обычно газовых). Пробы для исследования представляют собой чистые монофракции минералов (пирит, арсенопирит, халькопирит и др.).

Например, при исследовании сульфидов многих золоторудных месторождений (рис. 18) было выявлено присутствие глубинного (мантийного) источника рудного вещества по результатам изотопных отношений серы. Значительный разброс изотопных отношений (Наталка, Дарасун, Сухой Лог) интерпретируется как смешение глубинного и породного источников.

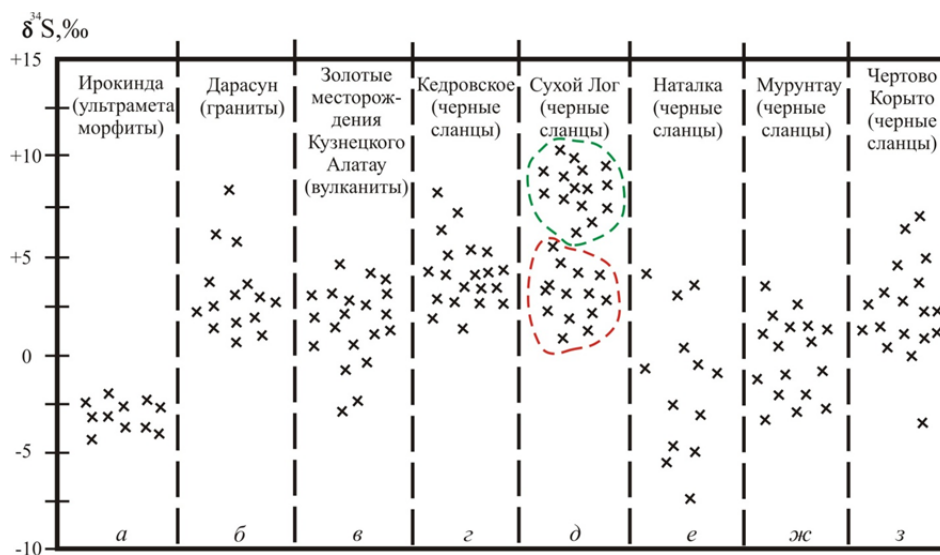


Рис. 18. Изотопные отношения серы сульфидов различных золоторудных месторождениях: а – по данным [33]; б – по данным [75]; в – по данным [27]; г – по данным [33]; д – по данным [33] (красный пунктир), [15] и [40] (зеленый пунктир); е – по данным [28]; ж – по данным [44]; з – по данным [48]

Пример 3. Изучение профиля коры выветривания. Масс-спектрометрический анализ был применен для уточнения зональности коры выветривания Ольховско-Чибижекского района и выявления ее геохимической специализации [63].

Пробы представляли собой кусочки пород, отобранные по вертикальному профилю. По соответствующей методике они были подготовлены для масс-спектрометрического анализа. На основании полученных данных был сделан вывод о развитии в районе кор выветривания каолинового и каолинит-гидрослюдистого типов. Оба типа характеризуются развитием полного профиля. В каждом из профилей выделяются зоны (дресвяно-щебенистая, монтмориллонит-гидрослюдистая и охристо-каолиновая) (рис. 19). Статистическая обработка результатов факторным анализом позволила выделить три устойчивые ассоциации петрогенных элементов (рис. 19).

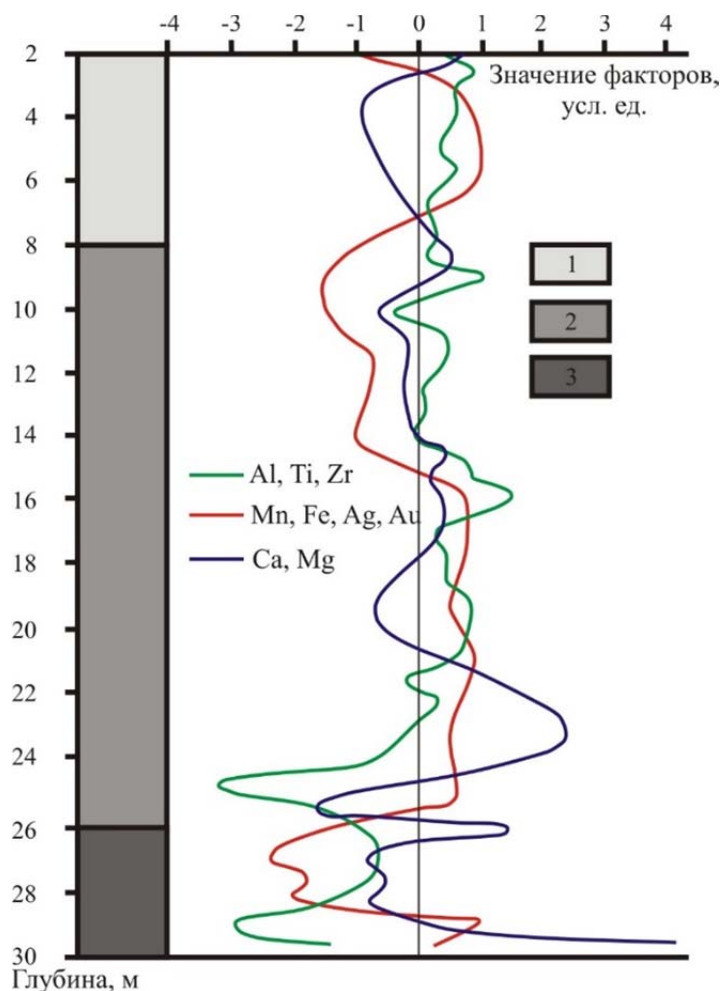


Рис. 19. Пространственные взаимоотношения ассоциаций петрогенных элементов по профилю коры выветривания. Зоны: 1 – дресвяно-щебенистая; 2 – монтмориллонит-гидрослюдистая; 3 – охристо-каолиновая [63]

2.4. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Суть метода

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия (общепринятое обозначение – XRF, РФА, РФС) – это метод для определения элементного состава в сплавах, металлах, минералах, горных породах, почвах, нефтепродуктах, основанный на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце.

Рентгеновские лучи являются частью электромагнитного спектра (рис. 1). Они находятся на высокоэнергетической стороне ультрафиолетового излучения и характеризуются энергией в килоэлектронвольтах или длиной волны в нанометрах.

Обычно РФА может определять элементы от натрия до урана в концентрациях от миллионных долей до высоких процентов в твердых веществах, жидкостях и порошках.

Как вы помните из курса школьной химии, стабильный атом любого элемента периодической системы состоит из ядра и вращающихся вокруг него электронов. Последние расположены на энергетических уровнях или оболочках. Различные энергетические уровни могут иметь различное число электронов. Когда первичный пучок, имеющий высокую энергию, сталкивается с атомом, он нарушает его равновесие. Электрон выбрасывается с нижнего энергетического уровня, и образуется вакантное место. Атом становится нестабильным. Для восстановления его стабильности электрон с более высокого энергетического уровня падает в образовавшееся вакантное место. В то время, когда электрон движется между двумя уровнями, возникает излучение вторичного рентгеновского луча (происходит высвобождение избыточной энергии) (рис. 20). Энергия излучаемого рентгеновского луча является характеристикой элемента. Это означает, что РФА обеспечивает информацию качественного характера. Однако РФА – также количественный метод.

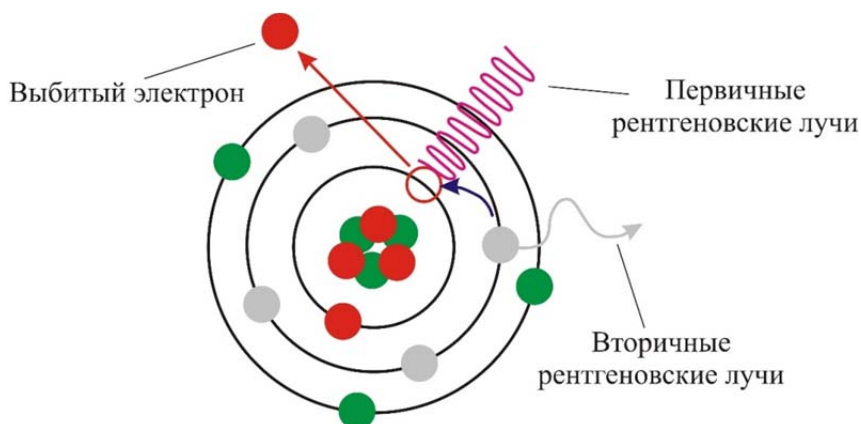


Рис. 20. Рентгенофлуоресцентный анализ

Длина волны испускаемого фотона связана с энергией формулой

$$E = E_1 - E_2 = hc / \lambda,$$

где E_1 и E_2 – энергии орбиталей, между которыми произошел переход электрона; h – постоянная Планка; c – скорость света; λ – длина волны испускаемого (вторичного) фотона.

Таким образом, длина волны флуоресценции является индивидуальной характеристикой каждого элемента и называется характеристической флуоресценцией. В то же время интенсивность (число фотонов, поступающих за единицу времени) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента. Это дает возможность элементного анализа вещества, а именно определение количества атомов каждого элемента, входящего в состав образца.

Электронные орбитали обозначаются K, L, M и т. д., где K – орбиталь, ближайшая к ядру. Орбитали, в свою очередь, имеют подуровни, обозначаемые s, p, d и f . 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. Основные электронные переходы приведены на рис. 21, *а*.

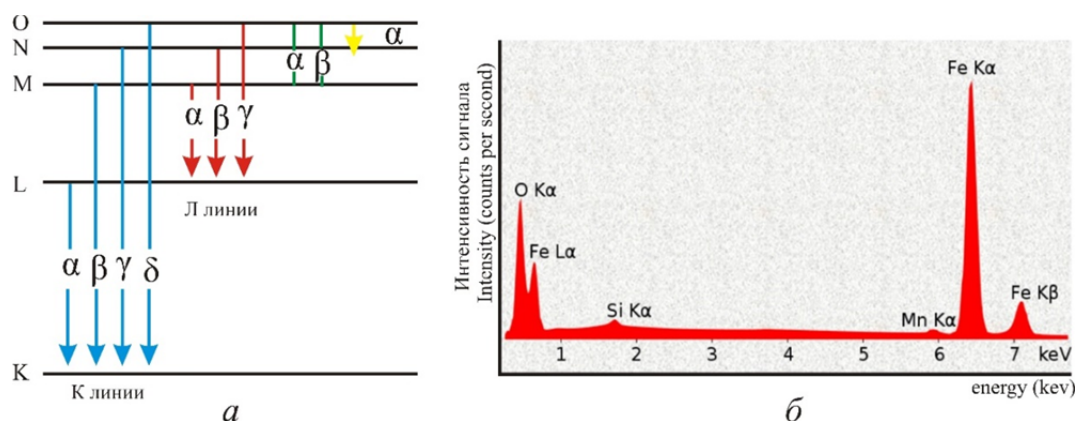


Рис. 21. Рентгенофлуоресцентный анализ: *а* – основные электронные переходы рентгеновской флуоресценции; *б* – рентгенофлуоресцентный спектр образца

Возможен целый набор переходов на электронную вакансию с внешних электронных оболочек. Например, на вакансию в K -оболочке могут перейти электроны с различных подуровней L, M и т. д., если они имеются у атома элемента. В результате спектр рентгеновской флуоресценции атомов одного элемента будет состоять из нескольких сигналов.

На рис. 21, *б*, приведен пример типичного спектра рентгеновской флуоресценции пробы, состоящей из атомов нескольких элементов: кислорода, кремния и железа. Как видно из графика, железо регистрируется по различным энергиям перехода.

Аппаратное обеспечение

Для получения рентгенофлуоресцентного спектра вещества используют РФ-анализаторы. Они бывают различных конструкций, размеров и имеют отличающиеся условия съемки. Их условно можно разделить на три группы:

- ручные РФ-анализаторы для экспрессного определения химического состава веществ (в основном это сплавы), работающие от аккумулятора (рис. 22, а);
- портативные переносные РФ-анализаторы для определения уже более широкого спектра элементов (применяются в полевых условиях, например, при документации канав с целью выделения значимых интервалов) (рис. 22, б);
- стационарные лабораторные РФ-анализаторы, работающие в условиях вакуума, что обеспечивает определение элементов от Na до U (рис. 22, в). Применяются во всех областях науки, в том числе и геологии.



Рис. 22. РФ-анализаторы

Все рентгенофлуоресцентные анализаторы состоят из **рентгеновской трубки**, которая служит для получения рентгеновских лучей, **детектора** для накопления сигнала и **электронно-вычислительного устройства** (рис. 23).

Первичные рентгеновские лучи генерируются источником и направляются в виде пучка на поверхность исследуемого образца (пробы). При попадании пучка на образец атомы производят вторичные рентгеновские лучи, которые собираются детектором и обрабатываются в электронно-вычислительном устройстве, чтобы сгенерировать спектр, показывающий пиковую интенсивность рентгеновских лучей в сопоставлении с их энергией. По пиковой энергии идентифицируется элемент. Пиковая площадь (интенсивность) является показателем количества элемента в образце. Затем эта информация используется для расчета элементного состава образца (пробы).

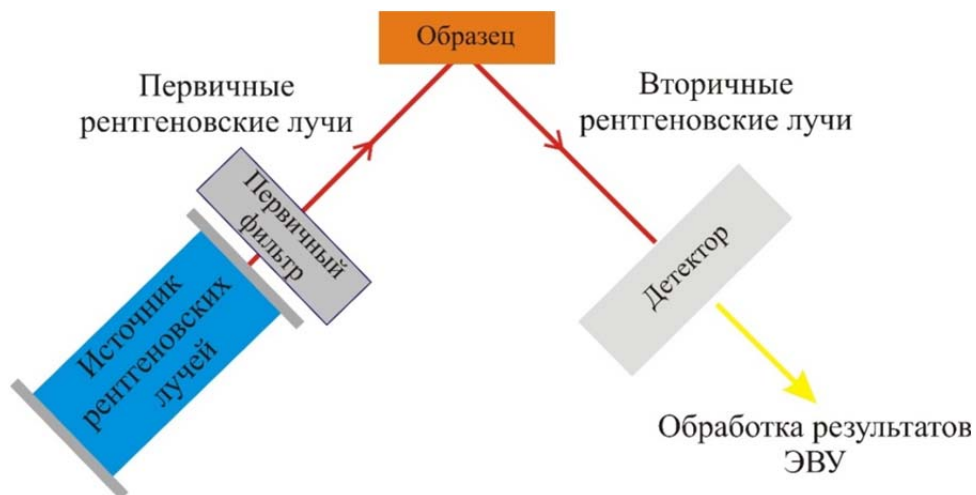


Рис. 23. Схема РФ-анализатора

Рентгеновские трубки бывают с родиевым, медным, молибденовым и серебряным анодом. Анод трубки выбирается в зависимости от типа задачи, для решения которой будет применяться данный прибор. Для разных групп элементов используются различные значения силы тока и напряжения на трубке. Для исследования лёгких элементов достаточно установить напряжение 10 кВ, для средних – 20...30 кВ, для тяжелых – 40...50 кВ.

Главной характеристикой **детектора** является спектральное разрешение. Чем оно выше, тем точнее спектрометр может «различить» фотоны от одного элемента от фотонов других. Существуют газонаполненные, сцинтилляционные и полупроводниковые твердотельные детекторы. В современных РФ-анализаторах наибольшее распространение получили последние. Их изготавливают из кристаллов германия или кремния, активированных литием. Принцип действия любого детектора основывается на преобразовании энергии вторичного (испущенного атомами образца) излучения в электрические импульсы определенной амплитуды.

В настоящее время существует два основных типа РФ-анализаторов:

- волнодисперсионный анализатор, в котором выделение характеристического излучения происходит с помощью кристалломонокроматоров, называется ВД РФС (WDXRF) и используется для точного количественного анализа и картирования элементов;
- энергодисперсионный анализатор, который используется как для качественного, так и для количественного анализа (определения валового содержания элементов в пробе вне зависимости от формы нахождения этого элемента в образце).

Особой подготовки РФА не требует, что существенно упрощает проведение исследований. Проба может представлять собой порошок или цельный образец.

Использование метода в геологии

В настоящее время РФА востребован на всех стадиях геолого-разведочных работ ввиду простоты его использования. Многие компании обеспечивают «геологов-полевиков» портативными переносными РФ-анализаторами с целью ведения качественной документации горных выработок и корректировки поисковых работ уже на полевом этапе. Также РФ-анализаторы востребованы в научно-исследовательских институтах. Там они применяются для изучения химического состава пород различного генезиса, отдельных минералов, природных сплавов.

Пример 1. Уточнение химического состава минералов шлиховых проб. Как известно, многие минералы являются минералами-спутниками при поисках месторождений. Например, для оценки их алмазности кимберлитовых тел исследователями используется информация о химическом составе, кристалломорфологии, цвете минералов-спутников. К спутникам относят: пироп, ильменит, хромдиопсид (клинопироксен) и форстерит (оливин) [29, 31, 84, 92]. В их химическом составе отражаются термодинамические условия образования пород, а особенности их элементного состава позволяют судить о перспективности алмазоносных трубок.

Авторами [96] с помощью РФ-анализатора был изучен химический состав ильменитов трубки им. В. Гриба (Архангельская алмазоносная провинция (ААП)) и трубки Мир (Якутская алмазоносная провинция (ЯАП)), оливина трубки Удачная (ЯАП) и хромдиопсида трубки им. В. Гриба (ААП).

Результаты показали, что для ильменита, хромдиопсида и оливина характерны повышенные содержания таких элементов, как магний и хром, что можно использовать как поисковый признак.

Пример 2. Определение химического состава горных пород. РФА нашел применение в обнаружении основных породообразующих элементов в твердых образцах.

В работе [3] приведены результаты разработанной методики рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в горных породах из навесок 110 и 50 мг. Авторами предложены способы подготовки образцов горных пород путем сплавления с метаборатом, тетраборатом лития и их смесью с добавлением раствора LiBr. В итоге на выходе получают стеклянные диски размером 10...12 мм, которые потом анализируют на рентгенофлуоресцентном спектрометре.

Оценка воспроизводимости подготовки проб для стандартных образцов горных пород ультраосновного, основного, среднего и кислого состава показала, что предлагаемые способы обеспечивают необходимую точность регистрации основных породообразующих элементов.

Правильность методики подтверждена сравнением результатов рентгенофлуоресцентного определения 10 основных породообразующих элементов в стандартных образцах с аттестованными значениями.

Также в работе [116] методом РФА были обнаружены основные породообразующие элементы (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , всего Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) в карбонатных породах. Было отмечено, что результаты анализа геохимических эталонных образцов согласуются с рекомендуемыми значениями.

Пример 3. Определение рудных элементов в уран-ванадиевых рудах. Количественный анализ рудных элементов в многокомпонентных рудах является сложной задачей для аналитической химии. Особенно трудности связаны с необходимостью проводить анализы в широком диапазоне содержаний от окологларковых значений до самых высоких концентраций, вплоть до практически мономинеральных руд.

Например, сложны для аналитического изучения уран-ванадиевые руды. В работе [8] была разработана и обоснована экспрессная методика рентгенофлуоресцентного анализа урана и ванадия на основе универсального уравнения стандарта-фона. Методика позволяет анализировать все руды и вмещающие породы с широким диапазоном содержаний определяемых и мешающих элементов.

2.5. Нейтронно-активационный анализ

Суть метода

Нейтронно-активационный анализ является чувствительным многоэлементным аналитическим методом для качественного и количественного анализа практически всех элементов.

Он основан на получении радиоактивных изотопов элементов, обладающих коротким периодом полураспада путем нейтронной бомбардировки (*нейронной активации*). НАА существенно отличается от других спектроскопических методов анализа в том, что он основан не на электронных, а на ядерных переходах [46].

С помощью НАА можно определять более 70 элементов. Исключение составляют легкие элементы: водород, гелий, литий, бериллий, бор, углерод, азот, кислород, фтор. Низким сечением активации обладают сера, кальций, свинец и некоторые другие элементы.

После облучения искусственные радиоактивные изотопы распадаются с испусканием частиц или гамма-лучей.

Для каждого элемента хорошо известны радиоактивное излучение и радиоактивный распад. Используя эту информацию, можно исследовать спектры излучения радиоактивного образца и определять в нём

концентрации элементов. Во время применения НАА не происходит разрушение образца, а продолжительность наведённой радиации обычно составляет от нескольких наносекунд до часов (реже дней).

Для облучения обычно используют тепловые (медленные) нейтроны с энергией 0,025 эВ, способные активировать почти все химические элементы, начиная с натрия. Преимуществом таких нейтронов является возможность вызывать только одну ядерную реакцию. Нейтрон захватывается ядром определяемого элемента, при этом происходит в основном n - и γ -реакции. Получается, изотоп того же элемента с атомной массой на единицу больше. Возникший при этом дочерний радиоизотоп обычно радиоактивен, и по его радиоактивности определяют нужный элемент.

При использовании быстрых нейтронов с энергией около 14 МэВ возможно уже протекание реакций с выделением протонов или α -частиц. Например, при поглощении нейтронов ядрами золота ^{197}Au в реакции $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ возникает радиоактивный изотоп золота ^{198}Au (рис. 24) с периодом полураспада 2,7 дня. При распаде ядра ^{198}Au выделяется энергия 1372,9 кэВ. Заканчивается реакция образованием стабильного изотопа ртути.

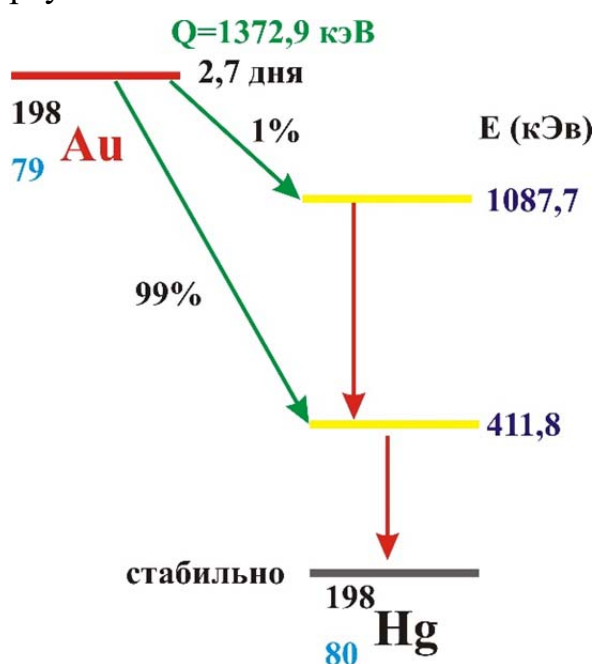


Рис. 24. Схема распада радиоактивного изотопа золота

Количество данного радиоактивного изотопа, образующегося в веществе при облучении нейтронами, прямо пропорционально количеству его стабильного предшественника и, следовательно, служит мерой содержания элемента в анализируемом объеме. Например, чем выше концентрация примесного золота, тем больше возникает радиоактивных ядер ^{198}Au .

Аппаратное обеспечение

Схему проведения НАА можно представить в виде последовательных действий (рис. 25).

Чтобы обеспечить выполнение этих действий, необходимы следующие элементы: источник элементарных частиц, спектрометрический детектор, ЭВМ для обработки результатов.

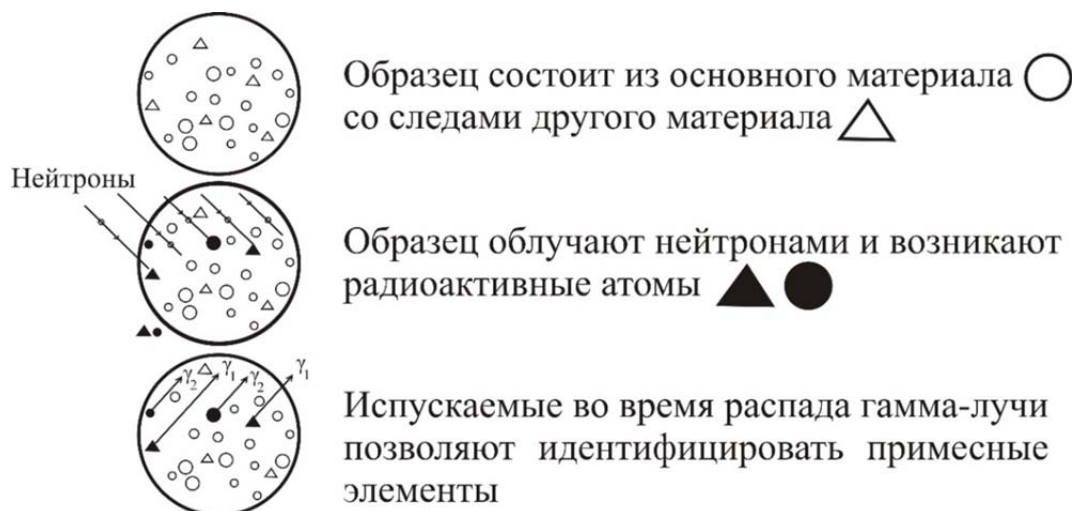


Рис. 25. Схема проведения НАА

Источником элементарных частиц (нейтронов) являются ядерные реакторы (поток до $10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$), генераторы нейтронов ($10^7 \dots 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$), нейтронные размножители ($10^7 \dots 10^9 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$), радиоактивные источники нейтронов ($10^5 \dots 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) (рис. 26).



Рис. 26. Нейтронные генераторы

Большинство **детекторов** предназначено для обнаружения, испускаемого гамма-излучения. Часто встречаемыми типами детекторов являются: газ-ионизирующие, сцинтилляционные и полупроводниковые. В сцинтилляционном типе используется радиационно-чувствительные

кристаллы, чаще всего йодид натрия, легированный таллием (NaI/Tl). Кристалл излучает свет при попадании на него гамма-фотонов. Детекторы такого типа имеют высокую чувствительность и стабильность.

После регистрации на детекторе спектра излучения и обработки результатов получают график (рис. 27) зависимости интенсивности излучения (по оси ординат) от количества энергии (по оси абсцисс).

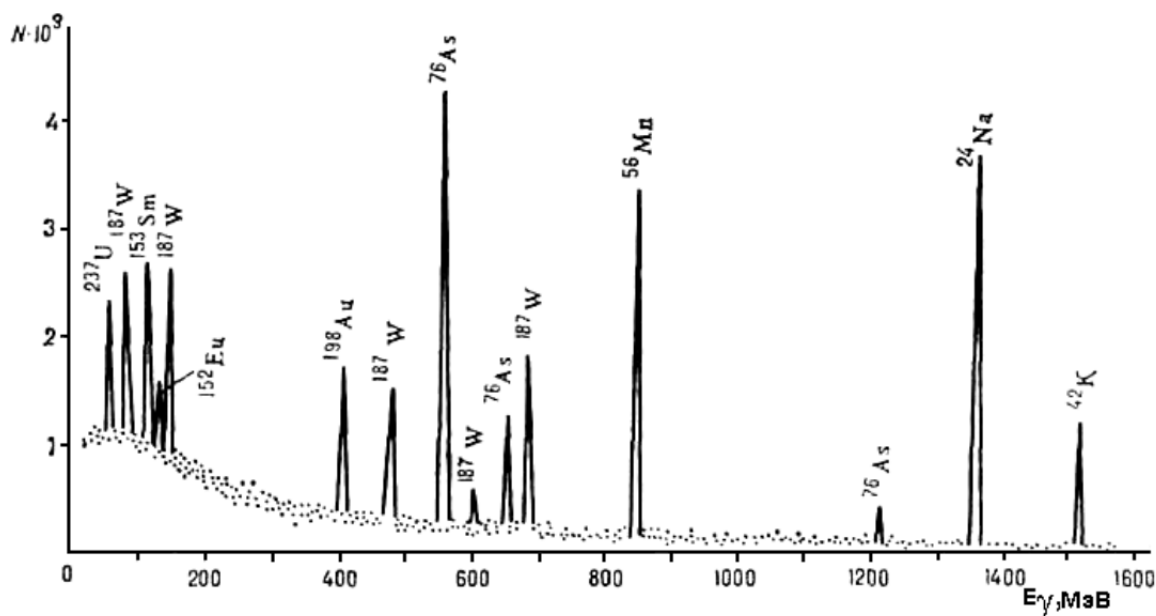


Рис. 27. Спектр гамма-излучения пробы с множеством ядерных реакций

Использование метода в геологии

Метод NAA позволяет решать обширный круг задач в области геологии при изучении горных пород и руд. С помощью него с высокой точностью и достоверностью определяют содержание редкоземельных элементов [107], золота [1, 37],

Пример 1. Определение содержания скандия в горных породах. Как известно, скандий (Sc) является редким элементом. Он присутствует в большинстве минералов редкоземельных элементов и в уране, но его добывают из этих руд только на нескольких заводах во всем мире.

В работе [65] была рассмотрена возможность нейтронного активационного определения скандия в горных породах с применением установок на базе мощных источников нейтронов. Обнаружение скандия по долгоживущему изотопу скандия (^{46}Sc) проводилось с применением установки на базе мощного сурьмяно-бериллиевого ($^{124}\text{Sb-Be}$) источника. Анализируемые образцы располагались в кольцевой щели между бериллием и графитом в полиэтиленовых ампулах, вмещающих от 15 до 150 г порошковой пробы. Измерение облученных образцов проводилось с помощью спектрометрической установки на базе полупроводникового

и сцинтилляционного детекторов. Выбор временных режимов анализа (времени активации, остывания и измерений) определяется необходимой чувствительностью, производительностью и зависит от состава проб. Проведено сопоставление результатов данных нейтронного активационного и химического анализов. Был достигнут предел обнаружения Sc $10^{-3} \dots 10^{-4} \%$.

Пример 2. Изучение химического состава углеводородов. В химической промышленности и энергетике часто применяют природные углеводороды. Это приводит к значительному потреблению сырой нефти и нефтепродуктов. В нефти содержится до 40 элементов, значение концентраций которых варьируются от 10^{-4} до $10^{-8} \%$ [94]. Углеводороды перерабатывают с применением химических катализаторов (Fe, Co, Ni, V, W, Mo, Pt, Pd), а некоторые элементы, содержащиеся в исходном сырье (N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te), являются каталитическими ядами. Их содержание может достигать от 10^{-9} до 0,5 %. Поэтому точная и достоверная оценка содержания «вредных» элементов в нефти дает возможность скорректировать процесс переработки нефти и сэкономить дорогостоящее сырье, к которому относятся, например, Pt и Pd. С этой задачей хорошо справляется метод NAA [34].

2.6. Электронно-зондовый микроанализ

Суть метода

Электронно-микронзондовый анализ (РСМА, ЕРМА) – это качественный и количественный метод неразрушающего элементного анализа микроразмерных объектов на поверхности материалов. Основной принцип работы заключается в бомбардировке микрообласти образца сфокусированным электронным пучком с энергией, равной 5...30 кэВ, и регистрации испускаемых элементами образца вторичных рентгеновских лучей. Поскольку получаемое вторичное рентгеновское излучение имеет определенные длины волн, характерные для излучающих элементов, состав образца можно идентифицировать с помощью детектора волновой дисперсии. Анализ имеет высокую чувствительность: измеряется атомная концентрация вплоть до уровня промилле от бора до плутония.

Суть метода заключается в сопоставлении интенсивности рентгеновского излучения исследуемого образца с интенсивностями соответствующего излучения полученных от стандартов известного состава при идентичных аналитических условиях. Содержание элемента рассчитывается из отношения интенсивностей рентгеновского сигнала на образце и стандарте с известной концентрацией определяемого элемента в последнем.

Преимущество электронно-зондового анализа заключается в том, что это не деструктивный вид анализа. Образец должен представлять собой плоский и тщательно отполированный фрагмент, напыленный токопроводящим покрытием. Неровная поверхность напрямую влияет на качество результатов, так как приводит к изменению степени поглощения электронного пучка и к уменьшению угла между поверхностью образца и центром детектора рентгеновских лучей.

Также на выход и интенсивность характеристического излучения влияет ряд других факторов, которые следует учитывать для получения наилучшего результата: потери части вторичного излучения при поглощении образцом, вторичная флуоресценция матрицы, влияние ускоряющего напряжения на степень возбуждения матрицы образца [115].

Аппаратура

Устройство РСМА полностью повторяет устройство сканирующего электронного микроскопа, так как метод является его разновидностью. Как правило, эти два метода могут быть совмещены на основе одного прибора.

Главный узел РСМА – колонна. В ней происходит формирование электронного пучка (рис. 28, 29). Из электронной пушки (источника электронов) вылетает поток частиц. Проходя через электромагнитные линзы, поток электронов фокусируется до нужного диаметра, а затем попадает на исследуемую поверхность (образец).

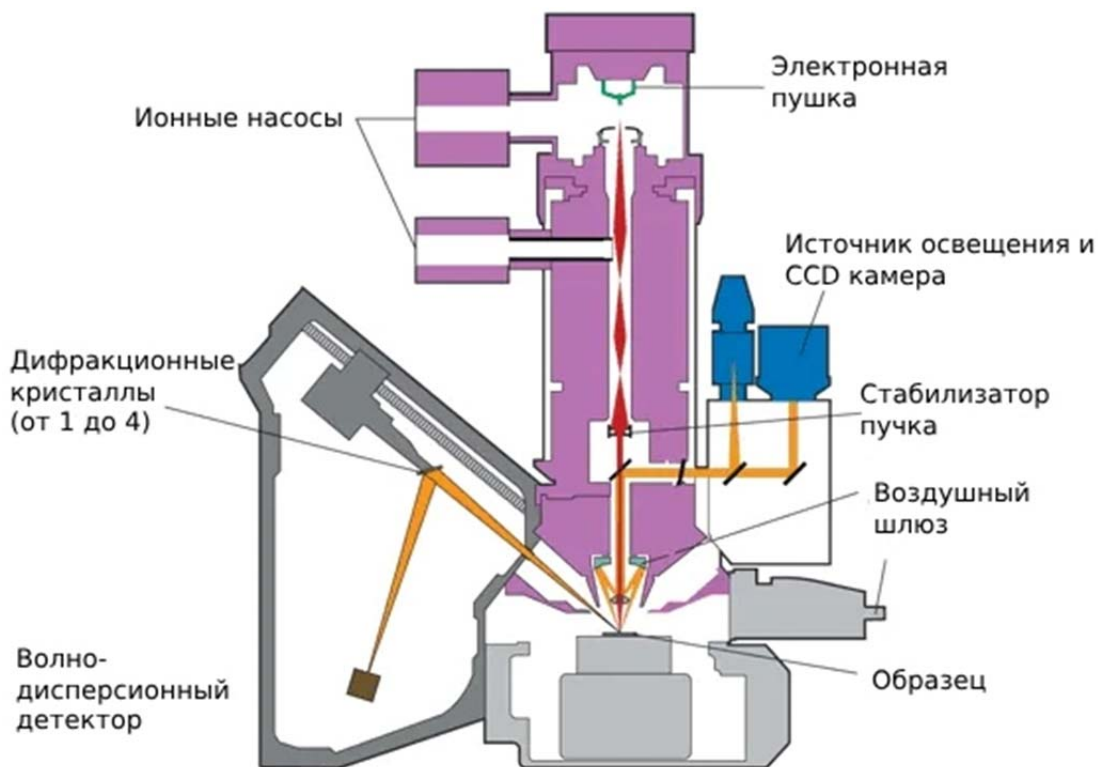


Рис. 28. Принципиальная схема микрозондового микроскопа

Для получения растрового изображения в приборе установлены отклоняющие катушки или конденсаторы. Внутри колонны обеспечивается состояние высокого вакуума. Это необходимо для правильного движения электронов. Откачка воздуха происходит поэтапно. Сперва при помощи роторных форвакуумных насосов производится первичная откачка, а затем окончательная с применением турбомолекулярного или диффузионно-паромаляного насосов.



Рис. 29. Микронзондовый микроскоп марки JEOL 8200 Electron Microprobe

После попадания пучка электронов на исследуемый образец получается сигнал, который собирается детекторами (детектор вторичных электронов, детектор отраженных электронов, рентгеновский спектрометр и другие). Они располагаются таким образом, чтобы сигнал собирался с малого телесного угла (40° к поверхности образца). Дополнительно в колонну могут быть оптические объективы. Они иногда необходимы для наблюдения за поверхностью образца или для регистрации катодоллюминесценции [67].

Использование метода в геологии

Как было указано выше, данный метод имеет высокую точность, что позволяет обнаруживать микропримеси элементов на более низком уровне. Ниже приведен пример использования количественного микронзондового анализа для определения примесей в сульфидах месторождения Хангалас (рис. 30). В ходе выполнения исследований были установлены закономерные изменения состава и содержания микроэлементов в пирите и арсенопирите в процессе их образования и преобразования. Например, как видно из диаграммы, содержание никеля в пиритах и ар-

сенопиритах разной генерации меняется, что указывает, по мнению автора [45], на особенности условий их образования.

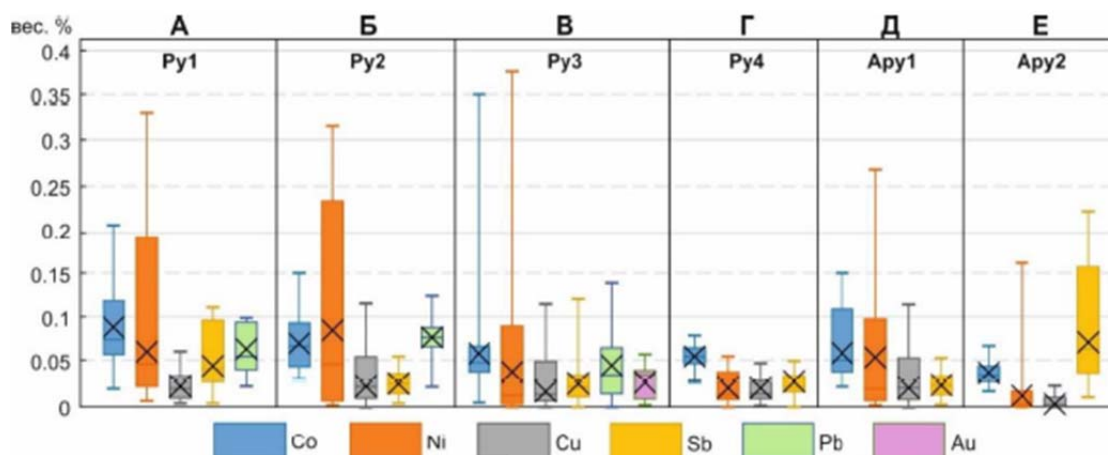


Рис. 30. Содержание микроэлементов по данным микронзондового анализа [45]. Границы прямоугольников – это первая и третья квартили, линия в середине прямоугольника – медиана. Нижняя граница линии показывает минимальное значение, верхняя – максимальное, крестик – среднее

Вопросы для самопроверки

1. На какие группы можно классифицировать лабораторные методы изучения минерального сырья?
2. Что такое электромагнитный спектр?
3. Как вы понимаете словосочетание «спектральный анализ»?
4. Какой метод можно использовать для проведения силикатного анализа горных пород?
5. В чем отличие между ААС и АЭС?
6. Где можно применить нейтронно-активационный анализ?
7. Какой метод можно применить для определения содержания золота в монофракции пирита?
8. Чем метод масс-спектропии отличается от ААС и АЭС?
9. Где можно применить метод лазерной абляции?
10. С помощью какого метода можно определить возраст горной породы?
11. В каких из перечисленных методах требуется перевод пробы в жидкое состояние?
12. В чем суть метода РФА?
13. В каких случаях удобно использовать электронно-зондовый микроанализ?
14. Что из себя представляет препарат для электронно-зондового микроанализа?

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ, ТОНКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИХ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА

Помимо изучения элементного состава проб в практике геолого-разведочных работ нередко прибегают к изучению особенностей минерального вещества, форм его нахождения в рудах, различных структурных модификаций одного химического соединения и т. д. Эта информация может быть положена в основу решения как фундаментальных, так и практических задач, а в ряде случаев без нее не обойтись вовсе.

На сегодняшний день востребованы:

- рентгеноструктурный анализ;
- электронная микроскопия;
- инфракрасная спектроскопия;
- метод комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопия);
- метод ядерного гамма-резонанса (Мёссбауэровская спектроскопия);
- ЯМР-спектроскопия;
- ЭПР-спектроскопия;
- термический анализ.

3.1. Рентгеноструктурный анализ

Суть метода

Как известно, рентгеновские лучи («икс-лучи») были открыты в 1895 г. Вильгельмом Конрадом Рёнтгеном. Им были описаны различные свойства этих лучей, в частности их большая проникающая способность, но природа рентгеновского излучения оказалась загадкой. Ее решение было найдено спустя 17 лет в историческом опыте немецкого физика Макса фон Лауэ. В нем пучок рентгеновских лучей был направлен на кристалл медного купороса (рис. 31).

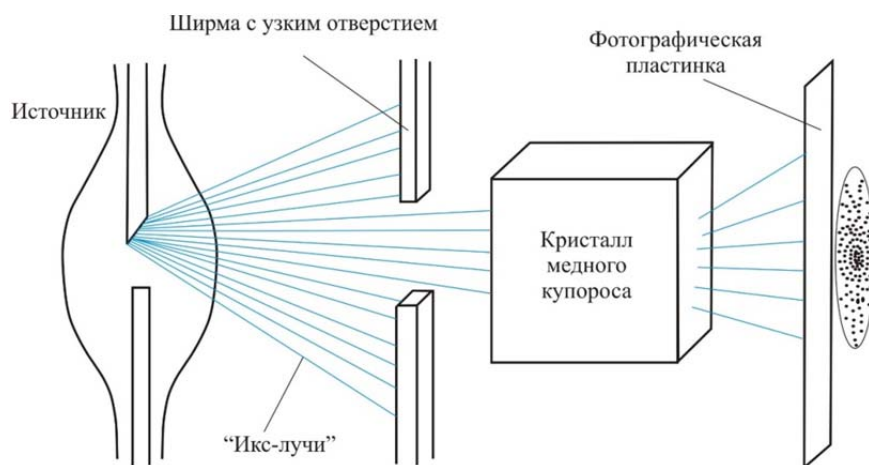


Рис. 31. Схема опыта Лауэ

Полагая, что «икс-лучи» имеют волновую природу, надеялись получить дифракционную картину отклонения лучей. Для регистрации отклонения рентгеновского луча в предполагаемых местах разместили фотопластинки, однако на пластинках перед кристаллом и сбоку от него дифракции не наблюдалось. Дифракционная картина была зарегистрирована на фотопластинке, расположенной за кристаллом. Она называется *лауэграмма*. Лауэграмма – дифракционное изображение неподвижного монокристалла, полученное с помощью рентгеновских лучей [77].

Опыт Лауэ позволил установить волновую природу рентгеновского излучения и доказать периодическое трехмерное расположение атомов в кристаллах, которые служат дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.

Большинство объектов неживой природы состоят из кристаллов. Во многих областях науки и техники используются как природные, так и искусственно выращенные кристаллы. Свойства кристаллов напрямую зависят от взаимного расположения в пространстве атомов или ионов, из которых они состоят. Взаимное расположение атомов и ионов определяет кристаллическую структуру вещества. Например, алмаз и графит состоят из атомов углерода. Расположенные по-разному в кристаллической решетке они придают эти двум минералам разные свойства. Изучение внутреннего строения кристаллов возможно только с помощью излучений, длина волны которых соизмерима с периодом кристаллической решетки. К таковым относятся поток электронов и нейтронов, а также рентгеновские лучи. Рентгеновские лучи имеют длину волны $1 \dots 2 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ – ангстрем), а размер атомов и период кристаллической решетки составляют 1 \AA .

Кристаллическую решетку можно представить как совокупность параллельных плоскостей, в которых расположены атомы с определенным межплоскостным расстоянием (d). Каждый атом при воздействии на него рентгеновскими лучами становится источником рассеянного излучения (рис. 32), имеющего ту же длину волны, что и первичное излучение. При этом возникает разность хода отраженных лучей. Интерференция возможна только при определенном угле падения волны: когда в разность хода лучей укладывается целое число длин волн.

Условие возникновения дифракционной картины, связывающее длину волны (λ), угол падения (θ) и межплоскостное расстояние (d), выражается **формулой Вульфа–Брэгга**:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta,$$

где n – порядок отражения.

Таким образом, метод РСА позволяет выявлять структурные характеристики: размер и форму элементарной ячейки, симметрию, межплоскостные расстояния.

Он основан на определении углов отражения и интенсивности рассеянного веществом рентгеновского излучения. Интенсивность зависит от плотности, характера заселения атомных плоскостей и атомных номеров элементов, входящих в состав вещества.

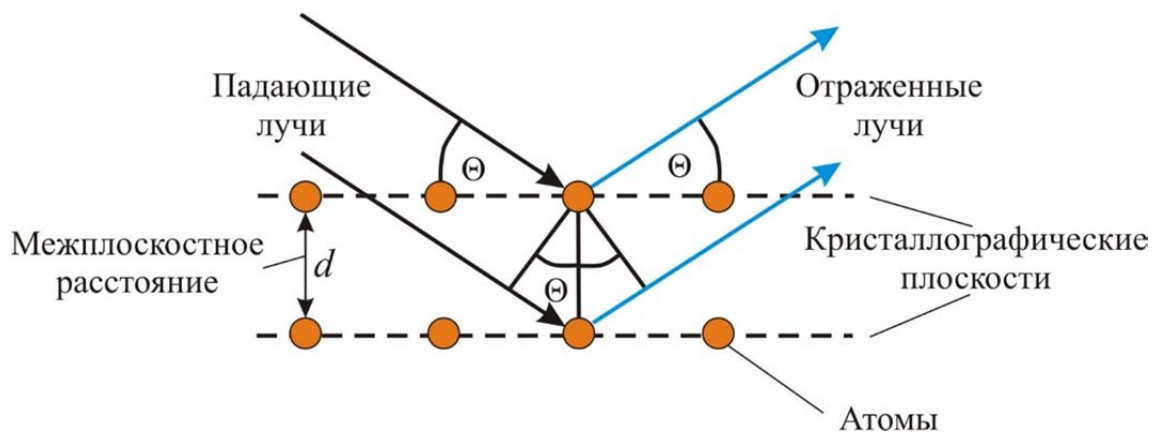


Рис. 32. Дифракция рентгеновских лучей в кристалле

Результаты рентгеноструктурного анализа представляют в виде графика (рис. 33), называемого рентгенограммой. По оси абсцисс – угол дифракции рентгеновских лучей (2θ) в градусах, по оси ординат – интенсивность отражения рентгеновских лучей (I) в условных единицах.

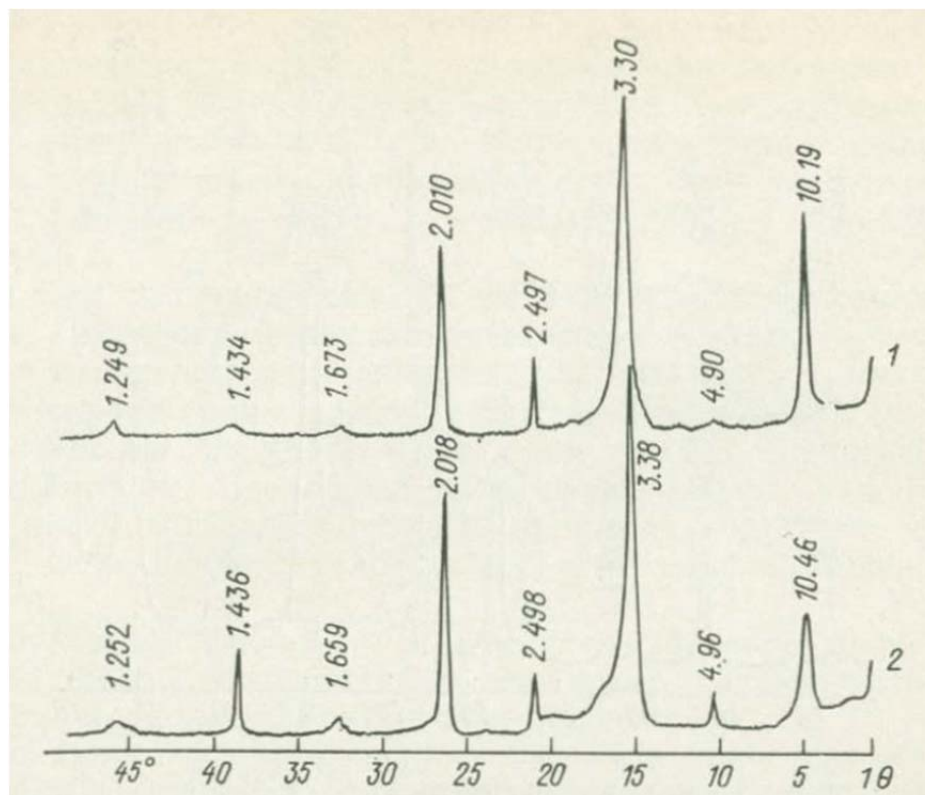


Рис. 33. Рентгенограмма Na-гидробиотита (1) в сравнении с Mg-гидробиотитом (2) [81]

Аппаратное обеспечение

Для регистрации квантов рентгеновского излучения используют рентгеновские дифрактометры (рис. 34). В основе работы прибора лежит получение рентгенограммы путем сканирования образца по углу θ (угол между плоскостью образца и первичным пучком). Для регистрации интенсивности дифрагированного луча счетчик должен повернуться на угол 2θ по отношению к первичному пучку.

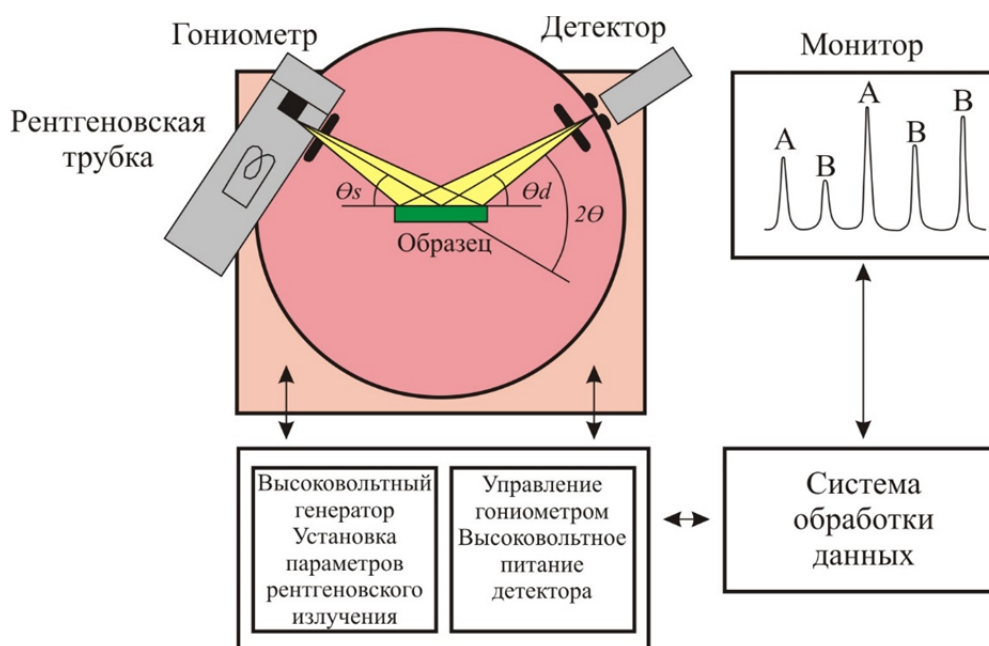


Рис. 34. Схема рентгеновского дифрактометра

Важным элементом дифрактометра является **гониометр**. Он необходим для вращения исследуемого образца и перемещения детектора рентгеновского излучения в режиме непрерывного и пошагового сканирования. На гониометре установлены рентгеновская трубка и детектор (счетчики импульсов). В блоке обработки данных происходит регистрация и обработка сигналов, поступающих с гониометра, генератора рентгеновского излучения, счетчика. Также контролируется напряжение, ток рентгеновской трубки и напряжение на детекторе. Основная обработка данных осуществляется с помощью программного обеспечения.

В качестве источников рентгеновских лучей используют **рентгеновские трубки**. Их конструкция может быть разной. Выбор той или иной трубки определяется условиями применения, предъявляемых к анализу. Рентгеновские трубки различают:

- 1) по способу вакуумирования: отпаянные или разборные;
- 2) способу получения потока электронов:
 - с термоэмиссионным (подогреваемым) катодом;
 - с автоэмиссионным (острийным) катодом;

- 3) размерам фокуса (области излучения на аноде): макрофокусные, острофокусные и микрофокусные;
- 4) типу охлаждения анода: с водяным, масляным, воздушным или радиационным охлаждением;
- 5) времени излучения: непрерывного действия или импульсные;
- 6) форме фокуса: кольцевой, круглой, линейчатой формы;
- 7) способу фокусировки электронов на анод: с электростатической, магнитной или электромагнитной фокусировкой.

Простейшая рентгеновская трубка представляет стеклянный вакуумированный баллон с впаянными электродами – катодом и анодом. Первый имеет вид накаливаемой проволочной вольфрамовой спирали, второй – массивной медной трубки (рис. 35).

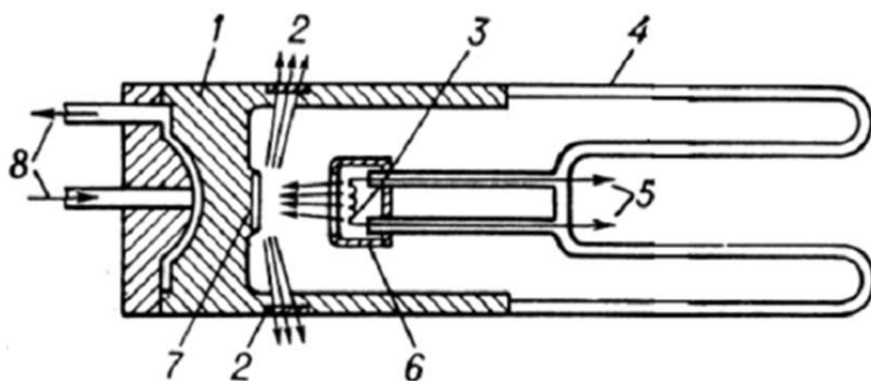


Рис. 35. Схема рентгеновской трубки дифрактометра:

1 – металлический анодный стакан; 2 – окна из бериллия для выхода рентгеновского излучения; 3 – термоэмиссионный катод; 4 – стеклянная колба, изолирующая анодную часть трубки от катодной; 5 – выводы катода, к которым подводится напряжение накала, а также высокое напряжение (относительно анода); 6 – электростатическая система фокусировки электронов; 7 – анод; 8 – патрубki для ввода и вывода проточной воды, охлаждающей анодный стакан [77]

Используются рентгеновские трубки с анодами из Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ag. Основными характеристиками рентгеновской трубки являются: предельно допустимое ускоряющее напряжение (от 1 до 500 кВ), электронный ток (от 0,01 мА до 1 А), удельная мощность, рассеиваемая анодом (от 10 до 104 Вт/мм²), общая потребляемая мощность (от 0,002 Вт до 60 кВт) и размеры фокуса (1 мкм...10 мм).

В настоящее время наиболее широко применяется ионизационный метод регистрации рентгеновского излучения, то есть использование для регистрации рассеянного излучения **счетчиков (детекторов)** ионизирующего излучения (счетчик Гейгера, сцинтилляционный счетчик, пропорциональный счетчик).

В каждый момент времени детектор регистрирует интенсивность рассеянного излучения в узком угловом интервале пучка излучений.

Для получения рентгенограмм обычно применяют метод Лауэ (неподвижного кристалла, облучаемого немонахроматическим излучением), метод вращения кристалла или метод порошкограмм (облучение спрессованного порошка монокроматическим излучением).

Методика расчета рентгенограмм детально описана в специальных руководствах [77]. Параметры элементарной ячейки исследуемых кристаллов, при расчёте рентгенограмм, определяются путём измерения межплоскостных расстояний, которые рассчитываются на основании измерений интенсивности отражений вблизи максимума дифракционных линий под углами, близкими к 90° .

Методы рентгеноструктурной съёмки монокристаллов позволяют изучать кристаллы размером до 0,1 мм, что даёт возможность получить информацию о параметрах элементарной ячейки кристаллов, её форме и симметрии.

Метод порошкограмм даёт возможность выяснить наличие в измельчённой пробе определённого кристаллического вещества.

Дифракционные особенности фазового состава минеральных проб принято характеризовать массовым коэффициентом поглощения рентгеновских лучей (μ).

Зависимость интенсивности дифракционного отражения анализируемой фазы (i) от её содержания в пробе определяется формулой (исключение составляют случаи, когда реальные структуры минералов искажены):

$$I_i = K_i C_i / \mu,$$

где I_i – интенсивность аналитического отражения минерала; C_i – его содержание в пробе; μ – массовый коэффициент поглощения пробы; K_i – коэффициент пропорциональности, определяемый структурными особенностями минерала.

Зафиксировать содержание всех раскристаллизованных фаз, обнаруживающих себя на дифрактограмме, можно только выше порога обнаружения, который составляет 0,5...3 % массы исследуемой пробы.

Использование метода в геологии

Рентгеноструктурный анализ применяется для изучения структуры минералов, выявления концентраций в них элементов-примесей и решения вопросов, связанных с исследованием фазового состава минералов и тонких минеральных смесей [77]. Выявленные тонкие особенности состава и структуры минералов все шире используются в поисковых и геологосъемочных работах. Только в последнее время эти результаты позволили выделить структурно-типomorphicные признаки ряда минералов, связанных с рудными и нерудными полезными ископаемыми. Среди них состав и структурное состояние полевых шпатов, отношение серы к мышьяку в ар-

сенопирите как индикатор продуктивности золоторудных и полиметаллических месторождений, определение структурно-химических особенностей пирротина, карбонатов, глинистых и других групп минералов [60] в целях геолого-экономической оценки различных месторождений минерального сырья.

Пример 1. Выделение различных структурных модификаций пирротина. В природе пирротин встречается в нескольких структурных модификациях. Наиболее распространены гексагональный, моноклинный пирротины и троилит. Модификации различаются по химическому составу, магнитным свойствам и структурным характеристикам. Содержание железа в моноклинном пирротине составляет 46,5...46,9 ат. %, гексагональном – 47,0...48,3 ат. %, троилите – 49,8...50,2 ат. %. По данным многих исследований в гидротермальных рудных месторождениях преимущественно развит моноклинный пирротин [25, 70, 85].

В работе [86] был изучен пирротин золоторудного месторождения Чертово. Результаты рентгеноструктурного анализа показали присутствие в рудах моноклинной и гексагональной модификаций минерала (рис. 36).

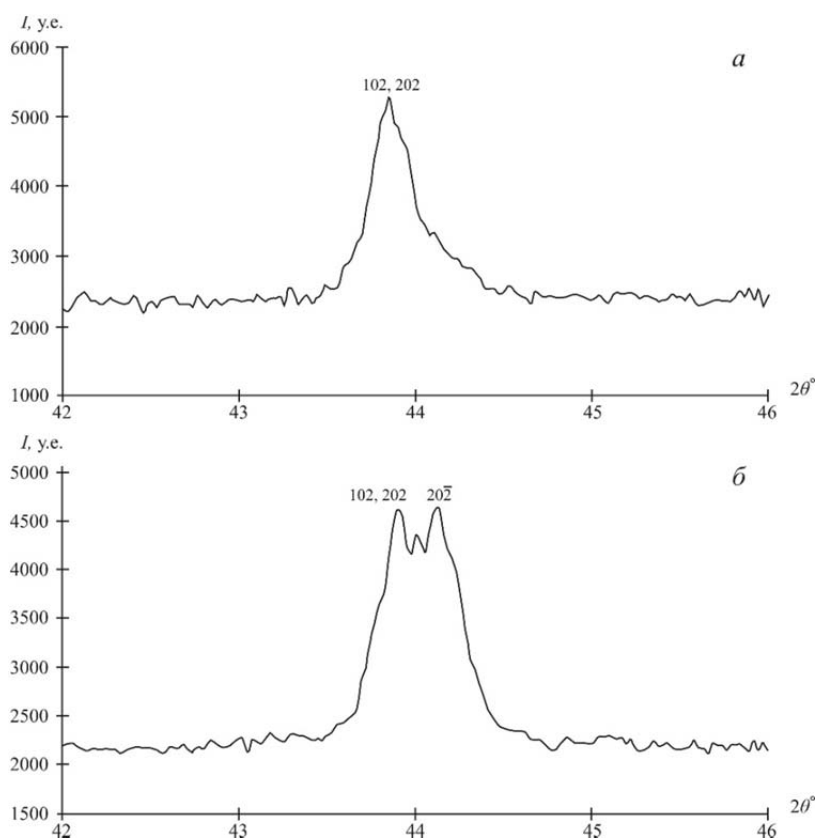


Рис. 36. Рентгенограммы пирротина:

а – гексагональный пирротин; б – смесь гексагонального и моноклинного пирротин (структурные модификации пирротина хорошо разделяются по углам отражения. У моноклинного пирротина двойной пик, у гексагонального – один при угле 2θ около 44°)

Обе модификации сосуществуют во всех генерациях пирротина в разных количественных соотношениях. В раннем пирротине число определений, соответствующих моноклинной и гексагональной модификациям, соответственно равно 29 и 71 %, в пирротине II – 40 и 60 %, пирротине III – 68 и 32 %. Другими словами, количество моноклинного пирротина увеличивается от ранней генерации к поздней.

При изучении разреза Бакчарского железорудного месторождения была диагностирована моноклинная модификация пирротина, дающая высокую намагниченность пород [83]. Наличие пирротина в рудах позволяет эффективно использовать методы скважинного магнитного каротажа для литологической дифференциации разрезов.

Пример 2. Определение состава полевых шпатов. Полевые шпаты являются весьма распространенной группой минералов в земной коре. Их объемное содержание в континентальной коре достигает 58 %. Широкая распространенность в породах различного генезиса определяет их большое значение в качестве объекта петрологических исследований. Состав большинства природных полевых шпатов соответствует области внутри треугольника с вершинами $K[AlSi_3O_8]$ – $Na[AlSi_3O_8]$ – $CaAl_2Si_2O_8$.

При рентгеноструктурном анализе наличие в пробе (несколько мас. %) щелочного полевого шпата может быть определено по присутствию на рентгенограмме рефлексов 040 и 002 в области углов 2θ , равных 27,48...28,04° при съемке на Cu (медном) излучении.

3.2. Электронная микроскопия

Суть метода

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ, SEM) является одним из наиболее универсальных инструментов, доступных для изучения и анализа морфологии микроструктуры и характеристик химического состава. Прибор функционирует точно так же, как и его оптические аналоги, за исключением того, что они используют сфокусированный пучок электронов вместо света для «изображения» образца и получения информации о его структуре и составе [78, 79].

При достаточном освещении невооруженный человеческий глаз может различить две точки, находящиеся друг от друга на расстоянии 0,2 мм. Если точки расположены ближе друг к другу, они будут отображаться как один объект. Это расстояние называется *разрешающей способностью* глаза. Аналогичным образом световые микроскопы используют видимый свет (400...700 нм) и оптические линзы для различия объектов, разделенных расстоянием не менее 200 нм. Электронные микроскопы способны к гораздо большему увеличению и обладают

большой разрешающей способностью, чем световой микроскоп, что позволяет им различать гораздо меньшие объекты на молекулярном и атомном уровнях. Чем меньше длина волны источника освещения, тем наилучшим разрешением обладает микроскоп. Однако световая микроскопия имела и продолжает иметь огромное значение для научных исследований.

Эрнст Руска и Макс Кнолль разработали первый электронный микроскоп в 1931 г. с разрешением 100 нм, а позже, добавив электромагнитные линзы, довели разрешение до 0,05 нм.

Общий принцип работы электронного микроскопа следующий [108]: катод генерирует пучок электронов, который испускается при нагревании из вольфрамовой проволоки (при вольфрамовом катоде), и ускоряется анодом в сторону образца. Полученный пучок проходит в вакуумной колонне через систему электромагнитных линз, которые фокусируют пучок и направляют вниз к образцу. Механизм отклоняющих катушек позволяет направлять луч таким образом, чтобы он сканировал поверхность образца в растровом виде. Когда падающий луч достигает поверхности образца, при взаимодействии с материалом образца генерируются сигналы, а именно:

- вторичные электроны (SE);
- обратно-отраженные электроны (BSE);
- оже-электроны;
- рентгеновское излучение;
- катодоллюминесценция.

Излучаемые сигналы улавливаются детекторами, преобразуются и отображаются в виде цифровых изображений на экране, по которым можно судить об элементном составе, структурных и морфологических особенностях образца.

При попадании и взаимодействии первичного пучка электронов с материалом образца электроны претерпевают рассеяние и поглощение с потерей энергии в материале образца, при этом область взаимодействия простирается вглубь поверхности в виде так называемой «груши возбуждения» (до 10 мкм) (рис. 37). Размер «груши возбуждения» зависит от изначальной энергии электрона, атомного номера образца и плотности образца. При этом генерируется ряд вторичных потоков электронов и излучений (обратное отражение/рассеяние электронов путем упругого рассеяния, излучение вторичных электронов, оже-электроны путем неупругого рассеяния и электромагнитное излучение (рентгеновские лучи и катодоллюминесценция)), каждое из которых может быть обнаружено соответствующими детекторами [101, 108].

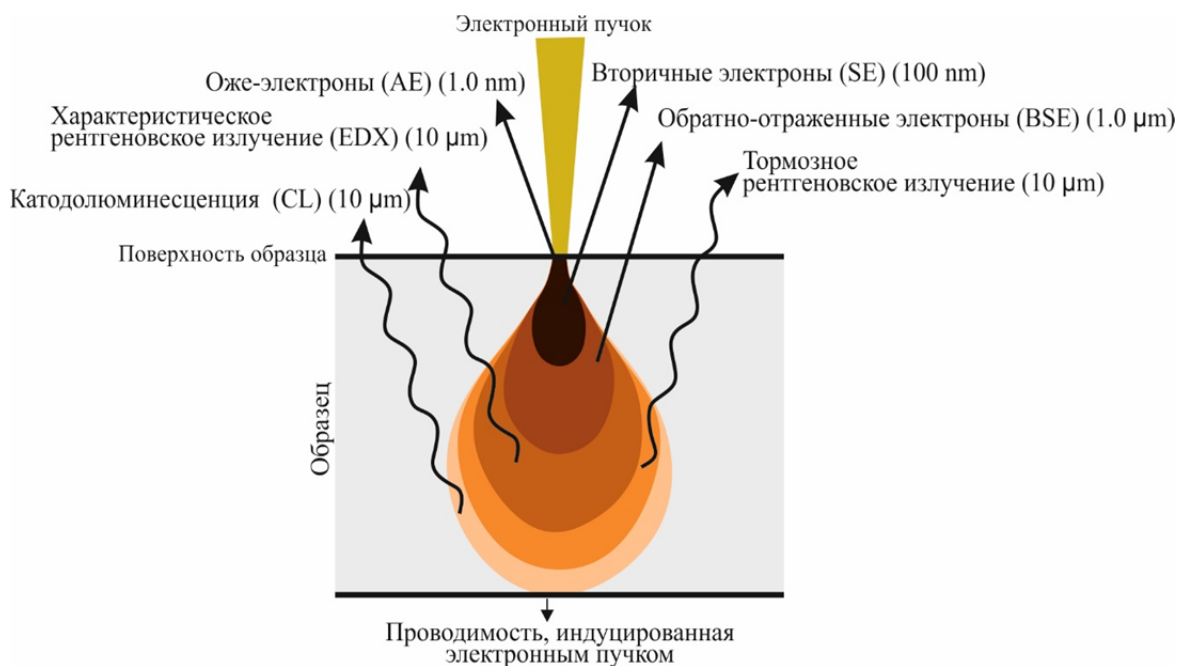


Рис. 37. Эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с образцом

Обратно-отраженные электроны – это электроны, которые упруго рассеиваются от материала образца. Они улавливаются специальным детектором и позволяют оценить *фазовый* или *композиционный состав* образца. Элементы с более высоким атомным номером испускают больше обратно рассеянных электронов и кажутся ярче, чем элементы с более низким номером. Обратно-отраженные электроны имеют разрешение на уровне 1000 нм и обладают высокой энергией.

Вторичные электроны используются в первую очередь для выявления морфологических особенностей образца и показывают так называемый *топографический контраст*. Они имеют разрешающую способность <10 нм и обладают низкой энергией. Количество вторичных электронов зависит от угла падения первичного пучка на образец и морфологии поверхности. Чем больше площадь испускания вторичных электронов, тем более светлый контраст будет иметь эта область на изображении.

Оже-электроны – это тип электронов низкой энергии, которые генерируются из верхнего слоя и несут информацию о химической природе (атомном составе) образца. Чаще всего этот вид спектроскопии используется в материаловедении для изучения распределения атомных элементов с более легкими номерами на поверхности образца.

Катодолуминесценция образуется, когда энергия падающих электронов преобразуется в видимый свет. Определенные типы соединений способны к катодолуминесценции и обнаруживаются специальными типами детекторов. Разрешение такое же, как у светового микроскопа.

При столкновении пучка электронов с атомами образца могут генерироваться два важных типа рентгеновского излучения: *тормозное рентгеновское излучение* и *характеристическое рентгеновское излучение*. Интенсивность высвобождаемой рентгеновской энергии зависит от того, насколько близко электрон подходит к ядру. Более близкие проходы сильнее замедляют электрон и дают рентгеновские лучи с более высокой энергией. Эти непрерывные рентгеновские лучи также известны как фоновое излучение.

При взаимодействии высокоэнергетических электронов первичного излучения с электронами образца может происходить выбивание электрона из внутренней оболочки атома образца. Удаление этого электрона временно ионизирует атом до тех пор, пока электрон из внешней оболочки не попадет в вакансию для стабилизации атома. Поскольку этот переход происходит с более высокого энергетического уровня, то выделяется определенное количество энергии, которое равно разнице в энергии между двумя оболочками. Каждый химический элемент генерирует уникальную серию пиков, спектр которых может быть использован для идентификации элементов и количественного анализа.

Аппаратура

На рис. 38 показана общая схема электронного микроскопа. Ниже приведено краткое описание основных рабочих узлов прибора.



Рис. 38. Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа

Электронная колонна – это место, где электронный пучок генерируется в вакууме, фокусируется до небольшого диаметра и сканируется по поверхности образца электромагнитными отклоняющими катушками. Нижняя часть колонны называется камерой.

Электронная пушка. Электронный пучок путем термоэмиссии испускается из электронной пушки, оснащенной катодом из вольфрамовой нити накала. Использование вольфрама обусловлено тем, что он имеет самую высокую температуру плавления и самое низкое давление паров из всех металлов. Другие типы электронных излучателей включают катоды из гексаборида лантана и полевые эмиссионные пушки, которые могут быть типа холодного катода с применением монокристаллических излучателей вольфрама или типа Шоттки с термическим усилением, с использованием излучателей из оксида циркония.

Конденсорные линзы. После того как луч проходит анод, на него воздействуют две конденсорные линзы, которые заставляют луч сходиться и проходить через фокальную точку. В сочетании с выбранным ускоряющим напряжением линзы конденсатора в первую очередь отвечают за определение интенсивности электронного пучка при его попадании на образец.

Апертура. Функция апертуры заключается в уменьшении и исключении посторонних электронов в линзах. Конечная апертура объектива, расположенная под сканирующими катушками, определяет диаметр или размер пятна луча на образце. Размер пятна на образце частично влияет на разрешение и глубину резкости. Уменьшение размера пятна позволит увеличить разрешение и глубину резкости при потере яркости.

Отклоняющая система. Изображения формируются путем расприворачивания электронного луча по образцу с помощью магнитных отклоняющих катушек. Стигматор (корректор астигматизма) расположенный в объективной линзе, использует магнитное поле для уменьшения aberrаций электронного луча – разницу в фокусном расстоянии для разных направлений в плоскости сканирования.

Камера расположена в нижней части колонны. Образцы монтируются и закрепляются на подставке, которая управляется угломером. На передней стороне камеры для образцов расположены ручные элементы управления для перемещения по оси x – y – z .

Детекторы электронов. Детекторы собирают сигнал, генерируемый при взаимодействии луча с образцом и преобразуют его в цифровое изображение. Соответственно, вторичные электроны собираются детектором вторичных электронов (как правило, это детектор Эверхарт–Торнли). Электроны обратного рассеяния регистрируются с помощью

твердотельного детектора электронов обратного рассеяния, а рентгеновский сигнал – энергодисперсионного (ЭДС) или волнодисперсионного (ВДС) детектора.

Вакуумная система. В колонне электронного микроскопа требуется вакуум, чтобы облегчить передачу сигналов электронов от образца к детектору для получения лучшего изображения. Вакуум создается масляным диффузионным насосом, поддерживаемым механическим насосом. В диффузионном насосе поток горячих паров масла ударяет и выталкивает молекулы воздуха к механическому насосу, который выталкивает их из системы. Для предварительного вакуумирования системы используются механический насос и клапанная система, поскольку диффузионный насос работает только после создания вакуума. Если колонна находится в среде, заполненной газом, электроны будут рассеиваться, сталкиваясь с молекулами воздуха, что приведет к снижению интенсивности и стабильности пучка.

Основные мировые производители электронных микроскопов: Carl Zeiss (Германия), Thermo Fisher Scientific (США), Hitachi (Япония), JEOL (Япония), Tescan (Чехия), DeLong Group (Чехия), KYKY (Китай), Nion Company (США), FOCUS GmbH (Германия), Сохем (Корея).

Геологические образцы для исследования на сканирующем электронном микроскопе должны проходить обязательную тщательную пробоподготовку: в зависимости от целей исследования они должны/могут иметь качественную полировку, не должны в своем составе иметь сильно магнитные минералы или дезинтегрированные частицы, для лучшего качества результатов должны быть напылены токопроводящим материалом (углеродом, золотом).

Использование метода в геологии

Электронная микроскопия имеет широкое применение в решении геологических задач. На сегодняшний день практически ни одна серьезная работа по изучению вещественного состава не обходится без привлечения этого метода. Ниже приведен пример использования электронной микроскопии для изучения морфологии и химического состава аллювиального золота Батуринского рудопроявления (г. Томск). Результаты СЭМ съемки показали, что золотины имеют каемчатую микроструктуру (светло-серый тон). Это обусловлено тем, что в процессе миграции от коренного источника золото претерпевало ряд экзогенных процессов, в результате чего часть серебра из верхней (поверхностной) зоны зерен выносилась, образуя более высокопробную «корку», чем ядерная часть зерна (темно-серый тон) (рис. 39). Результаты спектрального анализа приведены в табл. 6. Содержания – в мас. %.

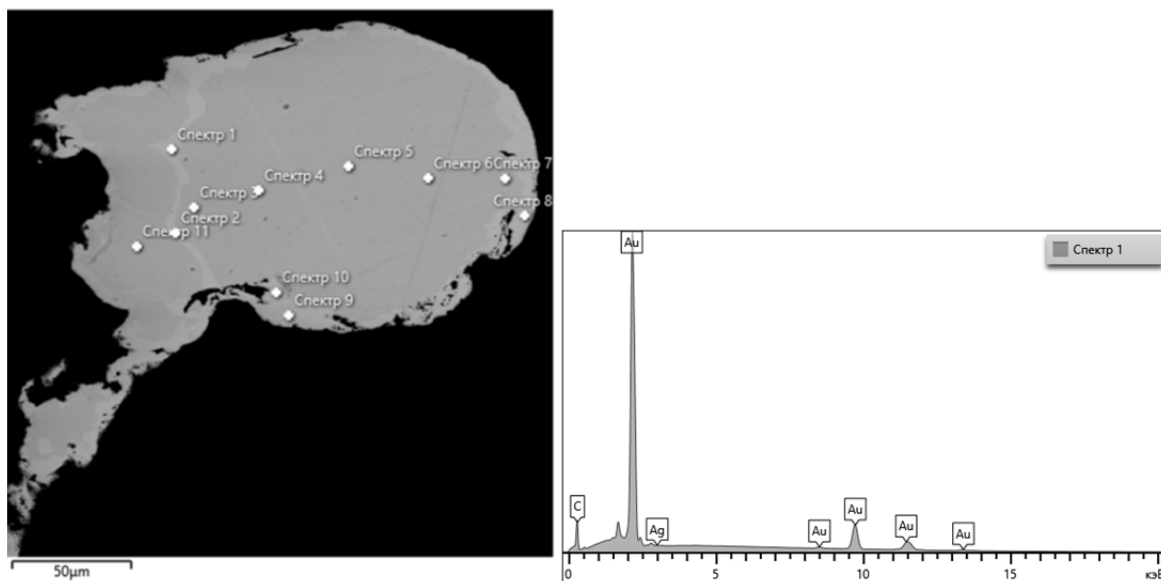


Рис. 39. Изображения зерна золота, полученное в обратно-отраженных электронах (слева) и вид спектра для метки 1 (справа)

Таблица 6

Результаты спектрального анализа, мас. %

Метка спектра	Ag	Au	Всего
Спектр 1	0,35	99,51	99,86
Спектр 2	0,35	98,73	99,08
Спектр 3	9,96	88,94	98,90
Спектр 4	9,91	89,05	98,96
Спектр 5	9,77	88,70	98,48
Спектр 6	9,62	88,86	98,48
Спектр 7	9,75	88,32	98,07
Спектр 8		98,67	98,67
Спектр 9		99,98	99,98
Спектр 10		99,29	99,29
Спектр 11	9,98	89,36	99,34

3.3. Инфракрасная спектроскопия

Суть метода

Уникальные свойства каждого минерала являются результатом строения его кристаллической структуры и химического состава. Инфракрасная спектроскопия – важный современный аналитический метод. Главное ее преимущество – возможность исследования любого образца, находящегося в любом состоянии.

Инфракрасные спектрометры стали доступны с 1940-х гг., однако весьма существенные достижения стали возможны после дополнения приборов возможностью математической обработки результатов (Фурье-преобразование). В таком типе приборов используются интерферометр и математический процесс преобразования Фурье. Это улучшило качество инфракрасных спектров и минимизировало время, необходимое для получения данных [89, 112].

Инфракрасная спектроскопия – это метод, основанный на колебаниях атомов молекул. Инфракрасный спектр обычно получают путем пропускания инфракрасного излучения через образец и фиксации того, какая часть падающего излучения поглощается при определенной энергии. Энергия, при которой появляется любой пик в спектре поглощения, соответствует частоте колебания связи в молекуле образца.

Область ИК разделена на три области: ближний, средний и дальний ИК (рис. 40). Средняя ИК-область (или фундаментальная) имеет наибольшее практическое применение для исследований в химии и геологии. Это область длин волн от $3 \dots 10^{-4}$ до $3 \dots 10^{-3}$ см ($400 \dots 4000$ см⁻¹).

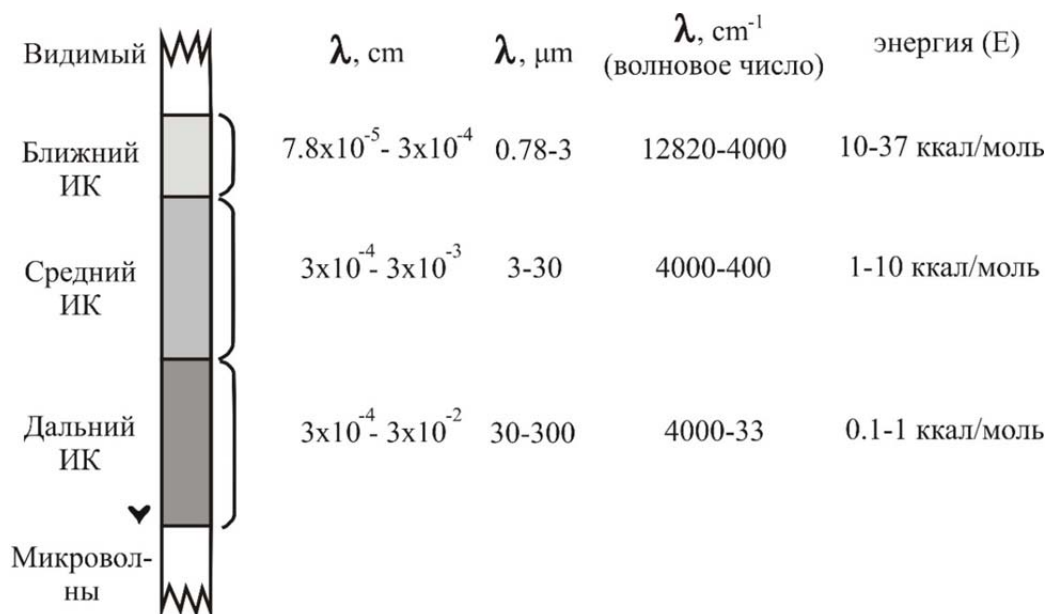


Рис. 40. ИК-диапазон электромагнитного спектра [89]

Волновое число является обратной величиной длины волны (см⁻¹):

$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

Инфракрасное излучение поглощается неорганическими молекулами и преобразуется в энергию молекулярного колебания. Когда энергия излучения соответствует энергии определенного молекулярного колебания, происходит поглощение. Типичный ИК-спектр (фрагмент) пока-

зан ниже (рис. 43). Волновое число, нанесенное на ось X , пропорционально энергии; следовательно, самые высокие энергетические колебания находятся слева. Процент пропускания (% T) нанесен на ось Y . Интенсивность полос также может быть выражена как поглощение (A). Поглощение – это десятичный логарифм обратной величины коэффициента пропускания.

Существует два типа молекулярных колебаний: валентные колебания и деформационные. Валентные колебания (плоскостные) сопровождаются изменением длины связи. Различают симметричные и асимметричные колебания (рис. 41). Деформационные колебания (межплоскостные) сопровождаются изменением угла между связями. Другими словами, длины связей и углы представляют средние позиции, вокруг которых колеблются атомы.

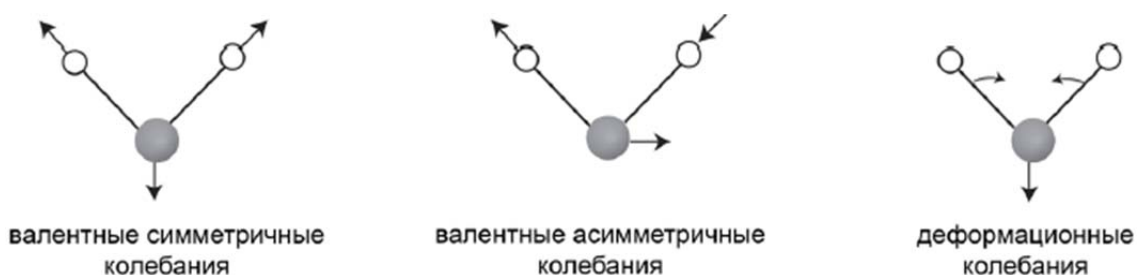


Рис. 41. Валентные и деформационные колебания H_2O [89]

Симметричное растяжение в ИК неактивно, потому что это колебание не вызывает изменения дипольного момента молекулы. Чтобы быть ИК-активным, колебания должны вызывать изменение дипольного момента молекулы. В общем чем больше изменение диполя в молекуле будет происходить при воздействии инфракрасного облучения, тем сильнее интенсивность полосы в ИК-спектре будет наблюдаться.

ИК-спектр дает информацию о структуре соединения. Исследуя колебательные спектры, можно установить пространственное строение молекул, охарактеризовать природу связи (полярность, поляризуемость, кратность).

Аппаратура

В основе действия Фурье-спектрометров лежит явление интерференции электромагнитного излучения. Для изготовления этих приборов используют интерферометры нескольких типов. Наибольшее распространение получил интерферометр Майкельсона (рис. 42). В этом приборе поток инфракрасного излучения от источника преобразуется в параллельный пучок и затем разделяется на два луча с помощью светоделителя. Один луч попадает на подвижное зеркало, второй – на неподвижное. Отраженные от зеркал лучи возвращаются тем же оптическим путем на светоделитель. Эти лучи интерферируют благодаря приобре-

тенной разности хода, а следовательно, и разности фаз, создаваемой подвижным зеркалом. В результате интерференции получается сложная интерференционная картина, являющаяся наложением интерферограмм, которые отвечают определенной разности хода и длине волны излучения. Объединенный световой поток проходит через образец и попадает на приемник излучения. Усиленный сигнал поступает на вход компьютера, который осуществляет Фурье-преобразование интерферограммы и получение спектра поглощения исследуемого образца [89].

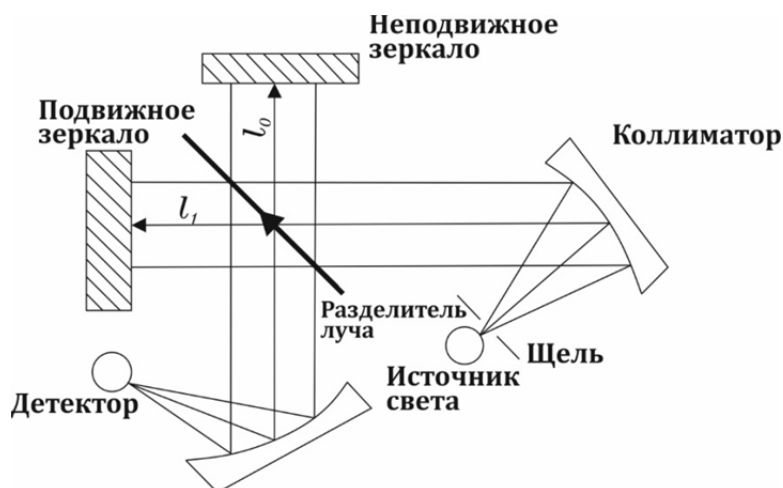


Рис. 42. Оптическая схема Фурье-спектрометра IR Prestige-21 [43]

Фурье-преобразование – это сложная вычислительная процедура, требующая специального компьютерного обеспечения. На сегодняшний день с развитием современных технологий создаются компактные быстродействующие компьютеры, которые успешно встраиваются в спектрометры и в итоге позволяют быстро получить и обработать спектр.

Регистрируемая интерферограмма представляет собой график. По оси ординат откладывается интенсивность сигнала ($T, \%$), а по оси абсцисс – разность хода пучков ($\nu, \text{см}^{-1}$) (рис. 43). Она является функцией энергии источника, видоизмененной поглощением образца. Спектральный интервал, который доступен для изучения, определяется используемым светоделителем.

Фурье-спектроскопия обладает рядом достоинств перед обычной спектроскопией [89, 112]:

- высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала;
- высокое разрешение (до $10 \dots 0,5 \text{ см}^{-1}$);
- высокая точность определения волновых чисел;
- возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен см^{-1} составляет $< 1 \text{ с}$).

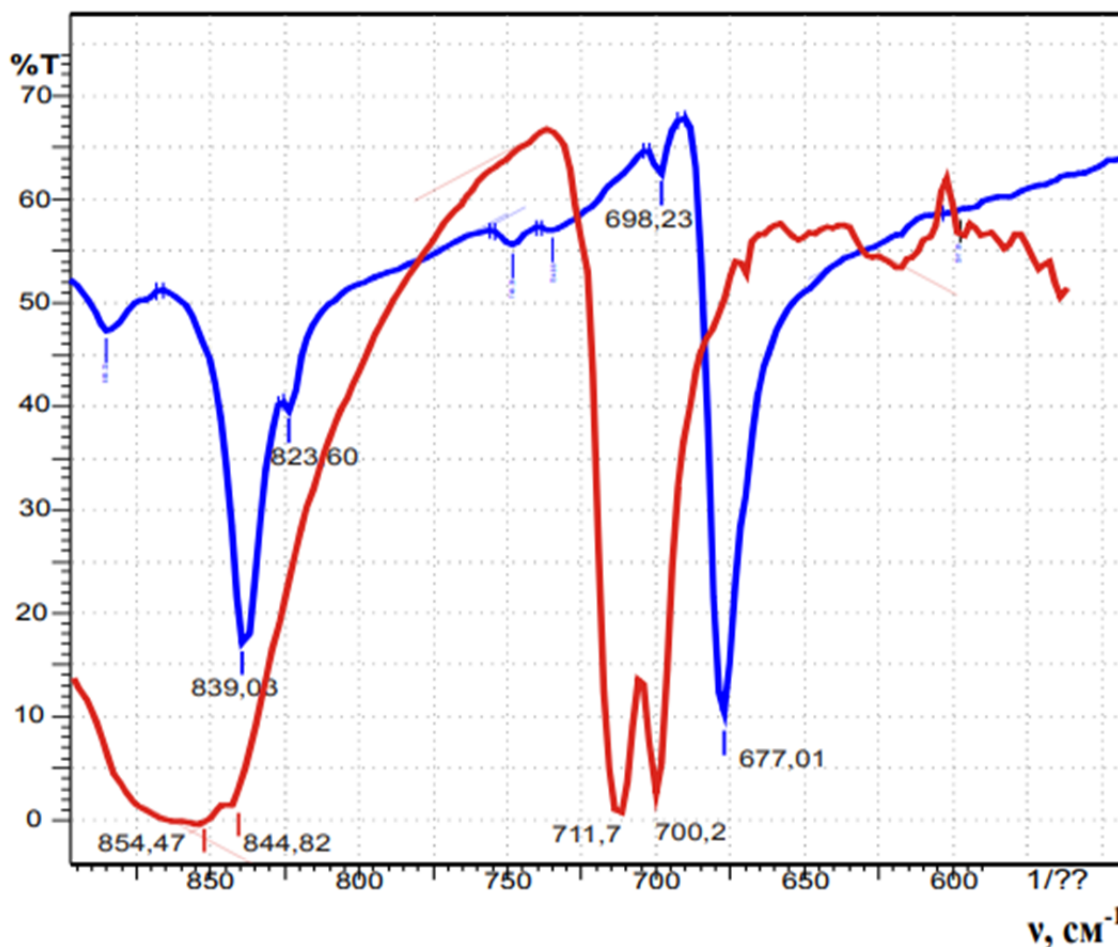


Рис. 43. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения арагонита (красный) и церуссита (синий)[43]

Качество инфракрасного спектра зависит от подготовки образца. Существуют разные способы подготовки, и их выбор зависит от характера материала и задачи исследования.

Рассмотрим наиболее часто применяемый способ – прессование таблеток с галогенидами щелочных металлов. Он является наиболее универсальным и заключается в перемешивании тонко истертого образца с 99 % KBr в агатовой ступке. Смесь прессуют с помощью специальной пресс-формы и получают прозрачную/полупрозрачную таблетку. Качество спектра напрямую зависит от степени истертости и однородности вещества (размер частиц должен быть в интервале 2...7 мкм, что сопоставимо с длиной волны ИК-излучения).

Наилучших результатов можно добиться использованием вакуумной пресс-формы. Это позволяет избавиться от включений воздуха в таблетке.

Для изготовления таблеток подойдет KBr для спектроскопии, или химически чистый калия бромид, но предварительно высушенный от воды.

Использование метода в геологии

Для качественного и количественного анализа минералов группы карбонатов наиболее эффективным методом считается метод инфракрасной спектроскопии. Все карбонатные минералы обнаруживают интенсивные широкие полосы поглощения в области $1400...1600\text{ см}^{-1}$. Обычно диагностика карбонатов производится в области спектра $670...730\text{ см}^{-1}$, где находятся интенсивные широкие полосы поглощения. Арагонит, стронцианит и церуссит обнаруживают в этой области дублет. В области $880...840\text{ см}^{-1}$ карбонаты характеризуются интенсивными узкими полосами поглощения. Полоса около $1100...1050\text{ см}^{-1}$ обнаруживается в спектрах ромбических карбонатов и может служить их диагностическим признаком. Однако появляющийся пик в области $1000...1100\text{ см}^{-1}$ может быть обусловлен как поглощением карбонатов, так и примесей, так как в этой области сильно поглощают силикаты [43].

В ИК-спектрах карбонатов, кристаллизующихся с образованием решетки типа решетки арагонита, при изменении содержания углерода в области $880...800\text{ см}^{-1}$ появляется тонкая структура полос поглощения (рис. 43). В спектрах кальцитовой и доломитовой групп слабый пик между 1100 и 1000 см^{-1} отсутствует и не появляется двойной пик [43].

Сопоставление ИК-спектров различных кристаллических модификаций карбонатов позволяет четко выделить и количественно оценить влияние на структуру этих спектров кристаллической структуры минерала.

3.4. Раман-спектроскопия (метод комбинационного рассеяния)

Суть метода

Спектроскопия комбинационного рассеяния строится на эффекте комбинационного рассеяния, который часто, особенно в западной литературе, называют эффект Рамана (Raman spectroscopy).

В целом рассеяние света – совокупность физических явлений (отражение, преломление, дифракция и др.), которые влияют на направление распространения света в веществе и могут изменять длину волны света.

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) – неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах веществ (твердых, жидких или газообразных), сопровождающееся заметным изменением частоты излучения.

Этот эффект был экспериментально подтвержден индийским физиком Чандрасекхара Венката Раман в 1928 г. и независимо группой ученых-физиков из МГУ (Ландсберг Григорий Самуилович, Мандельштам Леонид Исаакович) в том же 1928 г.

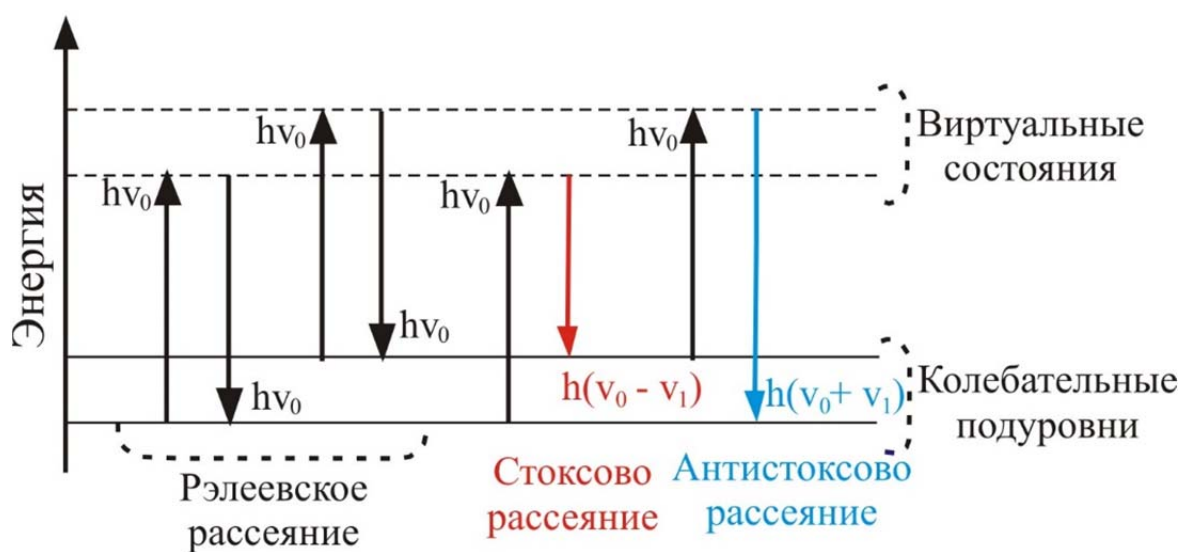
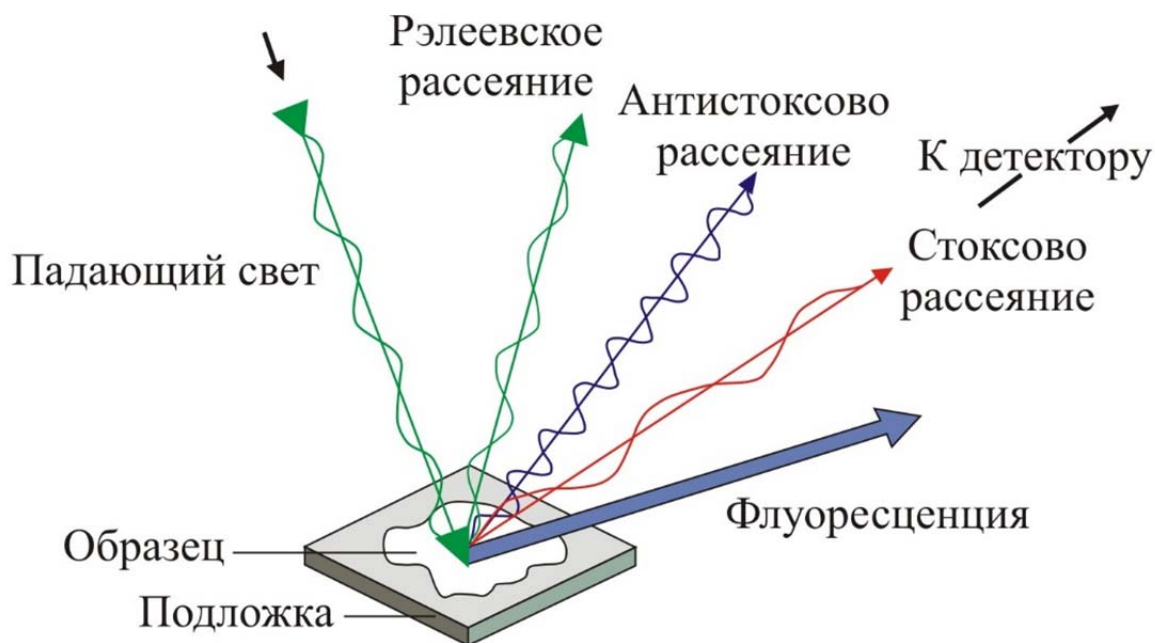


Рис. 44. Эффект комбинационного рассеяния

Суть эффекта состоит в том (рис. 44), что при облучении материала монохроматическим излучением, например светом от лазера определенной длины волны, можно зафиксировать не только рэлеевское рассеяние (упругое рассеяние) света, которое состоит в рассеянии света с той же частотой и длиной волны, с которой на него воздействуют, но и другой вид рассеяния – комбинационное. Оно уже характеризуется другой длиной волны. Если длина волны имеет большее значение, чем длина волны лазера, то это *стоксово рассеяние*, если имеет меньшее значение – *антистоксово рассеяние*. Оба эффекта присутствуют одновременно, но так как ин-

тенсивность антистоксового рассеяния очень мала, приборы настроены на регистрацию только стоксового рассеяния.

Изменение длины волны или частоты падающего излучения и рассеянного излучения соответствует частотам, на которых могут колебаться молекулярные связи в образце. Таким образом, спектр комбинационного рассеяния представляет собой зависимость частоты сдвига от базовой частоты лазера и количества зарегистрированных фотонов (рис. 45). Частота сдвига выражается в см^{-1} .

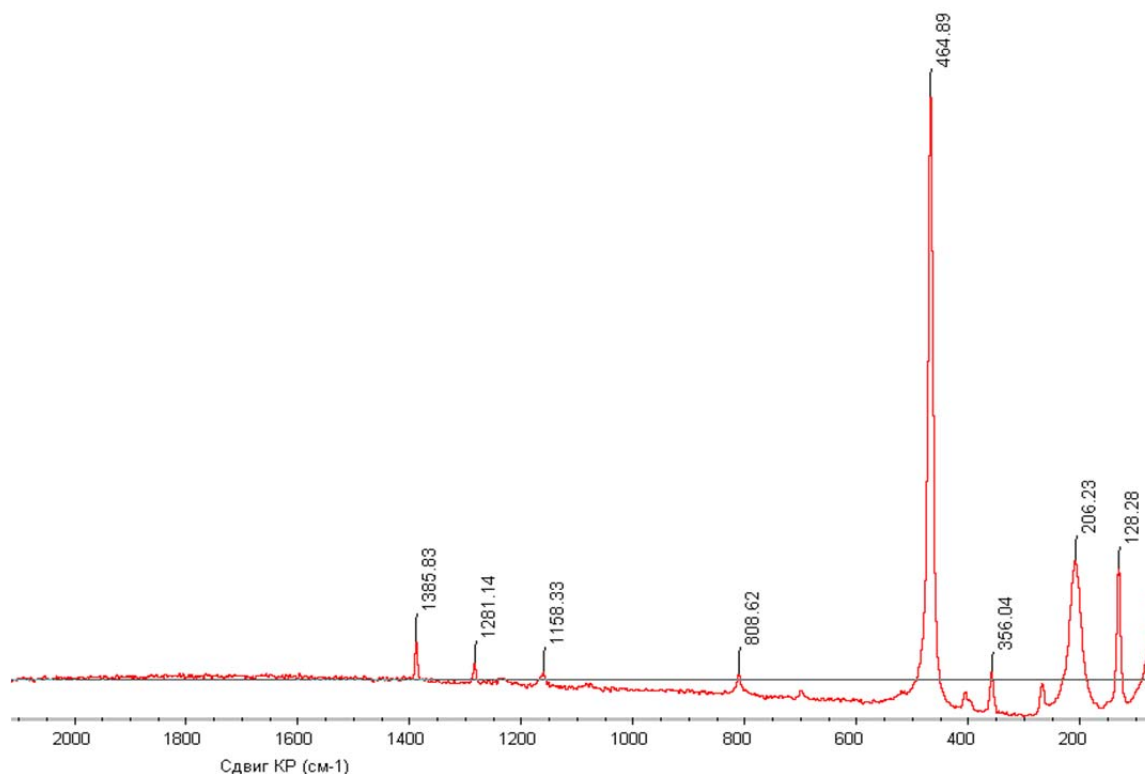


Рис. 45. Раман-спектр

Данным методом можно исследовать кристаллические материалы (минералы), органические соединения, аморфный углеродный материал. Если исследуемый материал обладает хорошей электронной проводимостью (например, серебро, медь и другие элементы и их сплавы), то у него очень сильное рэлеевское рассеяние. Изучение таких материалов методом КР не дает результата, так как очень трудно зарегистрировать спектр КР из-за рэлеевского излучения.

Аппаратное обеспечение

Прибор состоит из нескольких элементов (рис. 46):

1. **Источник излучения** – лазер. Лазеры бывают разными (газовые, жидкостные, твердотельные, полупроводниковые, волоконные). Все они характеризуются определенной длиной волны и выходной мощностью

(табл. 7), а также имеют ряд преимуществ в зависимости от поставленных задач.

2. **Оптическая система.** Она необходима для направления пучка лазера в исследуемую область образца. На сегодняшний день во многих приборах можно совместить проходящий и отраженный свет.

3. **Оптические фильтры.** Их задача – убрать из рассеянного света рэлеевскую составляющую, то есть длину лазера.

4. **Устройство для получения спектрального разрешения** (для разложения всего рассеянного света в спектр). На пути движения рассеянного света ставится *дифракционная решетка* или *оптическая призма*, или возможно использование *Фурье-оптики*. Приборы с Фурье-оптикой сложнее и дороже, но они обладают более высокой скоростью съемки и обработки.

5. **Детектор** для фиксирования и записи сигнала. Обычно используется *CCD-матрица*, сопряженная с компьютером, где производится запись сигнала, анализ, его обработка и визуализация полученного результата.

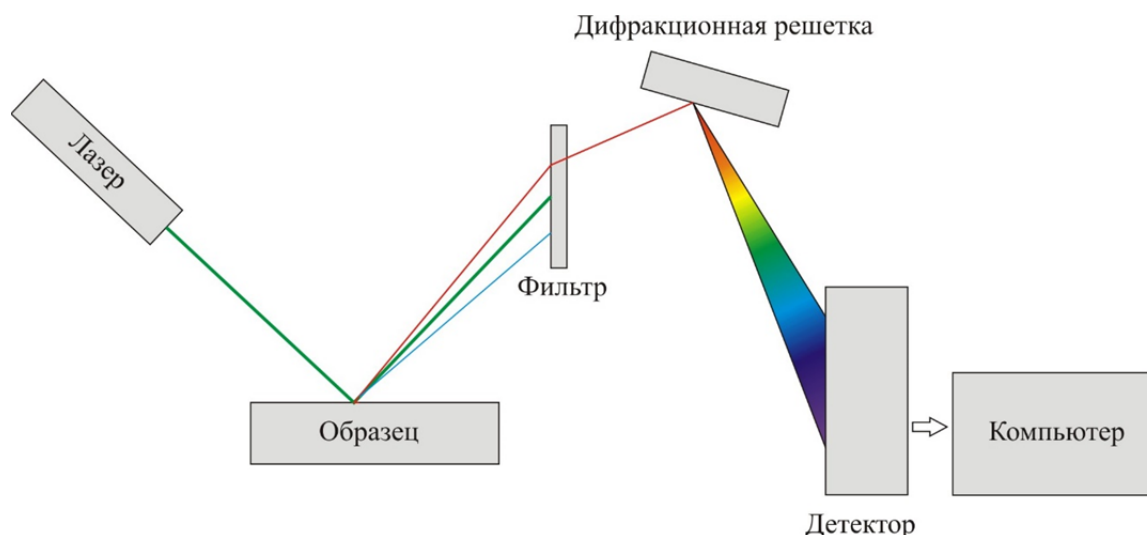


Рис. 46. Схема КР-спектрометра

Таблица 7

Характеристика некоторых лазеров, используемых в КР-спектрометрах

Тип лазера	Длина волны, нм	Максимальная выходная мощность, Вт
Аргоновый	488 и 514,5	от 2 до 10 Вт, но у самых мощных эта величина может достигать 150 Вт
Криптоновый	530,9 и 647,1	от 0,2 до 1,5 Вт
Гелий-неоновый	633	Обычно от 0,5 до 20 мВт. Может достигать 100 мВт
Иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом	1064	До 10 кВт

Использование метода в геологии

Неразрушающий характер метода Рамановской спектроскопии, а также возможность проводить исследования микронных по размеру объектов, позволяет решать различные задачи в кристаллографии (определение симметрии кристалла, состава, структурных параметров, природы дефектов и изоморфных замещений [4, 42]), термобарометрии [30, 100, 103, 109]. Кроме того, метод успешно применяется при диагностике флюидных и твердофазных включений в минералах [105, 106, 117].

Применение Рамановской спектроскопии вместе с другими методами дает возможность более полно охарактеризовать изучаемые минералы [99, 113]. Особенно интересные результаты при этом получаются при комплексном исследовании минералов, для которых выявлен одинаковый мотив кристаллической структуры, состоящих из химически близких элементов и объединенных в одну группу [102, 104, 110, 111, 114].

Пример 1. Определение состава флюидных включений. При исследовании руд Бараньевского эпитеермального золоторудного месторождения (Камчатка) было установлено, что в газовой фазе некоторых флюидных включений содержится углекислота (CO_2) (рис. 47) [97].

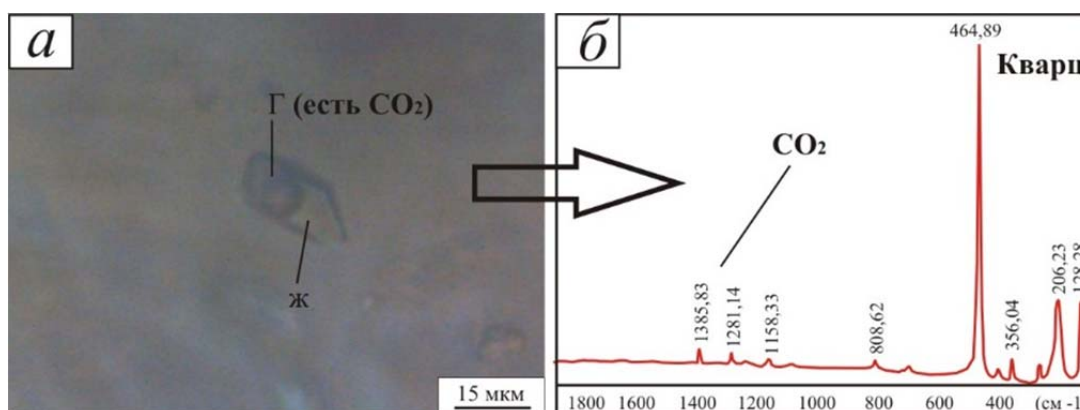


Рис. 47. Пример использования Раман-спектроскопии при изучении флюидных включений:

а – двухфазное включение; б – результат исследования газовой фазы методом Раман-спектроскопии; Г – газообразная фаза; Ж – жидкая фаза

В месторождении Чертово Корято (Патомское нагорье) с помощью Раман-спектрометра были обнаружены флюидные включения, содержащие в своем составе газовую смесь метана, азота и углекислоты [18]. Причем соотношения газов в разных включениях были различны, что, вероятно, свидетельствует о эволюции рудообразующего флюида в процессе формирования месторождения.

Пример 2. Диагностика минералов. Метод комбинационного рассеяния успешно используется для диагностики минералов в образцах, полированных и петрографических шлифах. Например, минерал оливин

((Mg, Fe)₂[SiO₄]), как известно, образует непрерывный изоморфный ряд, крайними членами которого являются форстерит – Mg₂[SiO₄] и фаялит – Fe₂[SiO₄] [16]. Рамановские спектры крайних членов отличаются (рис. 48), что позволяет использовать этот метод для более детальной диагностики.

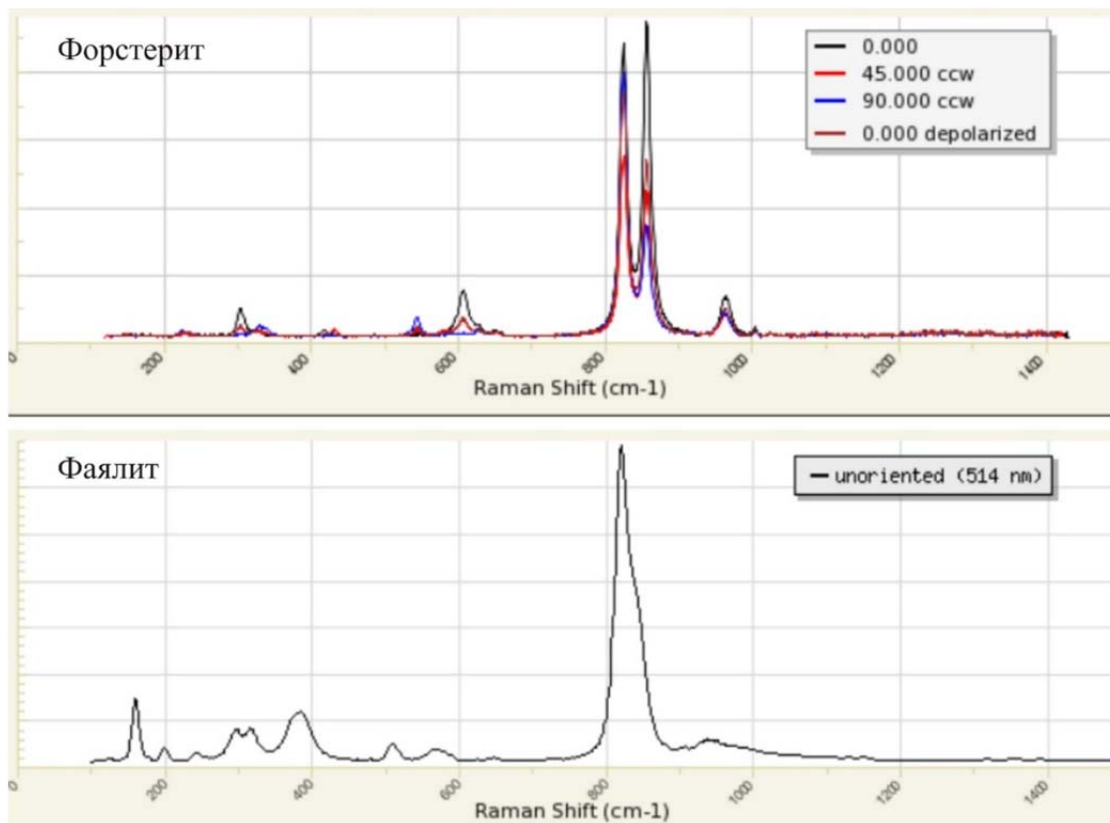


Рис. 48. Рамановские спектры форстерита и фаялита (лазер с длиной волны 514 нм)

В настоящее время накоплена информация о рамановских спектрах многих минералов, в том числе и редких. В открытом доступе в Интернете есть минералогическая база данных рамановских спектров (<https://rruff.info/>).

3.5. Мёссбауэровская спектроскопия (метод ядерного гамма-резонанса)

Суть метода

Метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР) основан на явлении испускания и поглощения гамма-квантов (γ -квант – коротковолновое рентгеновское излучение) атомными ядрами в твёрдых телах, не сопровождающимся изменением колебательного состояния твёрдого тела.

Явление было открыто в 1958 г. немецким физиком Р. Мёссбауэром и названо эффектом Мёссбауэра (метод Мёссбауэровской спектроскопии).

Эффект Мёссбауэра (от англ. *Mössbauer effect*) – явление резонансного поглощения гамма-квантов атомными ядрами без потери энергии на отдачу импульса.

Эффект Мёссбауэра, а соответственно, и его применение тесно связаны с одним фактом: явление действует не на все химические элементы периодической таблицы и существенно только для некоторых **изотопов** веществ.

Перед тем как перейти к объяснению сути метода, давайте вспомним, что такое «изотопы». Известно, что любой отдельно взятый атом электро нейтрален (в ядре положительных протонов столько же, сколько в оболочке электронов). Однако ядро содержит еще и нейтроны, частицы без заряда. Если изменить их число в ядре, электронейтральность не нарушится, однако свойства такого атома изменятся. Кроме того, бывает, что более тяжелый изотоп радиоактивен и склонен распадаться, тогда как обычное вещество вполне устойчиво. Например, атом свинца (порядковый номер 82) состоит из положительно заряженного ядра (+82), внутри которого есть 82 протона и 125 нейтронов, а вокруг по шести орбитам движутся 82 электрона. Его атомная масса равна 207 (82 + 125). Если изменится количество нейтронов в ядре, то появятся такие изотопы свинца, как ^{204}Pb (свинец-204), ^{206}Pb (свинец-206), и ^{208}Pb (свинец-208).

Сущность метода заключается в том, что в качестве резонансных систем используются ядра изотопов, атомы которых связаны между собой в кристаллической решетке. Переход ядра из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием γ -кванта.

Ядра атомов могут находиться в основном и возбужденном состояниях. Переход ядра из одного состояния в другое сопровождается либо поглощением, либо испусканием гамма-кванта коротковолнового рентгеновского излучения (рис. 49, а).

Энергия гамма-кванта определяется разностью энергий между основным и возбужденным состояниями ядра атома (E_T), энергией отдачи ядра и доплеровским сдвигом, вызванным поступательным движением ядра:

$$E_{\text{испускания}} = E_T - R \pm D \quad (\text{энергия гамма-квантов, испускаемых источником});$$

$$E_{\text{поглощения}} = E_T + R \pm D \quad (\text{энергия гамма-квантов, поглощаемых образцом}).$$

Условие резонанса достигается тогда, когда испускаемый возбужденным ядром гамма-квант будет поглощен ядром, находящимся в основном состоянии:

$$E_{\text{испускания}} \approx E_{\text{поглощения}}.$$

Графически такое условие можно представить в виде области перекрывания площадей кривых распределения по энергиям испускаемых и

поглощаемых квантов (рис. 49, б). Вероятность резонансного процесса возрастает, если ядро-излучатель и ядро-поглотитель фиксированы в жесткой кристаллической решетке. В этом случае при поглощении фотона энергия отдачи превращается в энергию колебаний кристаллической решетки, то есть отдачу испытывает все твердое тело. Принимая во внимание, что масса тела бесконечно велика по сравнению с массой отдельного атома, энергия отдачи становится пренебрежимо малой ($R \sim 10^{-4}$ эВ).

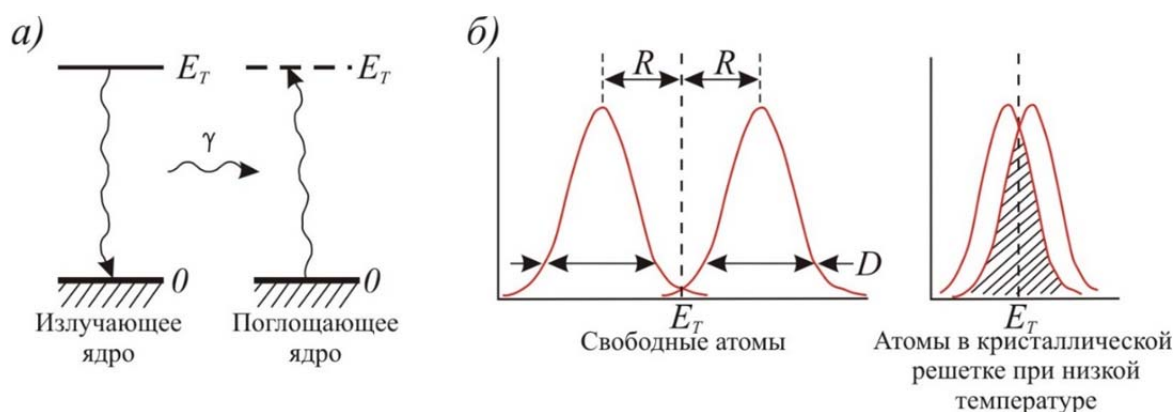


Рис. 49. Эффект Мёссбауэра:

а – схема поглощения гамма-кванта;

б – распределение испускаемых и поглощаемых гамма-квантов по энергиям;

E_T – энергия ядра атома; R – энергия отдачи ядра; D – доплеровский сдвиг

Эффект резонанса, как правило, наблюдается только в твердом теле для ядер стабильных изотопов (на 2019 г. эффект известен у 87 изотопов 46 элементов), наиболее широкое применение среди которых нашли Fe^{57} и Sn^{119} . Измерения вероятности эффекта Мёссбауэра и ее зависимости от температуры позволяют получить сведения об особенностях взаимодействия атомов в твердых телах и колебаниях кристаллической решетки. Благодаря этому мёссбауэровский эффект широко применяется как метод исследования твердых тел.

Иначе эффект Мёссбауэра можно объяснить следующим образом. Имеется ядро атома, которое излучает γ -квант (излучающее ядро), и то, которое поглощает это излучение (поглощающее ядро). При испускании γ -кванта испускающее ядро испытывает «некоторую» отдачу, которая характеризуется импульсом. Поскольку испускающее ядро «сидит» в кристаллической решетке очень прочно, оно не получает отдачи индивидуально, а получает отдачу вся кристаллическая решетка. Это, в свою очередь, приводит к колебательным движениям решетки (фононные колебания). Этого колебания можно избежать, существенно охладив образец (что и было сделано Рудольфом Мёссбауэром в его опыте). Далее движущийся γ -квант достигает поглощающего ядра и, соответственно, поглощается им, но это происходит не всегда. В ряде случаев (для опре-

деленных веществ) при поглощении может возникнуть тоже отдача с возникновением фоновых колебаний кристаллической решетки, в которой находится поглощающее ядро. Суть метода ЯГР заключается в изучении энергии (ее количественной характеристики), которая идет на возбуждение фононного спектра.

Эффект имеет существенно квантово-механическую природу и наблюдается в кристаллических, аморфных и порошкообразных веществах.

Аппаратное обеспечение

Для реализации ЯГР используют мёссбауэровский спектрометр, функциональная схема которого представлена на рис. 50.

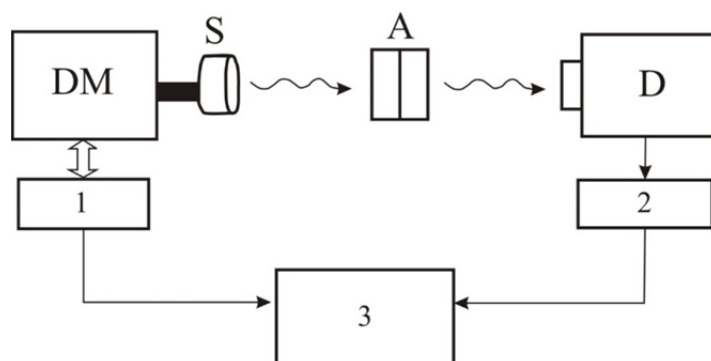


Рис. 50. Функциональная схема мёссбауэровского спектрометра: DM – доплеровский модулятор; S – Мёссбауэровский источник; A – поглотитель (исследуемый образец); D – детектор; 1 – блок управления доплеровским модулятором; 2 – спектрометрический тракт; 3 – система для накопления информации

Сканирующее устройство производит развертку спектра по частоте. Это дает возможность точно определять частоты поглощения образцом. В реальных кристаллах обычно нарушается условие резонанса, так как энергетические уровни ядер изотопов могут смещаться и расщепляться вследствие электронно-ядерных взаимодействий. Поэтому для наблюдения резонанса необходимо модулировать энергию квантов. Для этого используется взаимное перемещение источника излучения и поглощающего образца, чтобы доплеровское смещение компенсировало химический сдвиг. Поскольку образец часто приходится охлаждать для «замораживания» колебаний решетки, перемещают источник с помощью двигателя. Смещение изменяется в зависимости от времени по квазипараболической кривой. Затем выходной сигнал от счетчика Гейгера (детектора) поступает в одноканальный анализатор, потом – в многоканальный. Последний фиксирует сигналы в каждой точке возвратно-поступательного движения и суммирует их в каждом канале по многим циклам движения источника. Для получения качественного спектра требуется время от нескольких минут до нескольких часов.

Мёссбауэровский спектр – это зависимость интенсивности γ -излучения, прошедшего через поглотитель, от скорости движения источника или поглотителя (рис. 51). Интенсивность резонансных линий спектра, их положение на оси скоростей, сверхтонкая структура и другие параметры позволяют судить об особенностях кристаллической структуры минералов.

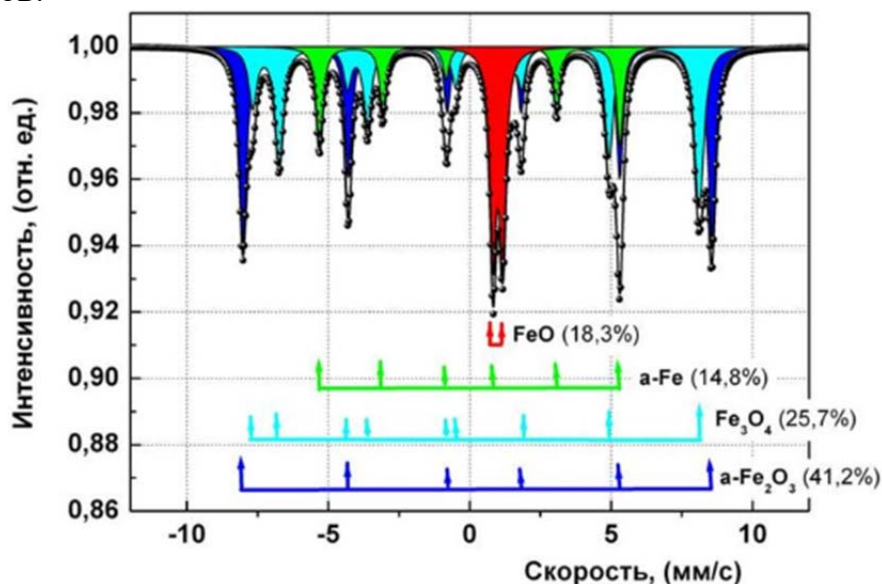


Рис. 51. Мёссбауэровский спектр железной руды [52]

Использование метода в геологии

ЯГР-спектроскопия позволяет решать следующие задачи: определение степени окисления и координационного числа атомов железа в минералах; изучение изоморфизма в минералах; исследование магнитной структуры минералов и их фазовых магнитных переходов; изучение особенностей кристаллической структуры минералов; определение фазового состава железосодержащих руд и пород [71].

Метод ядерного гамма-резонанса активно применяется в геологии и минералогии, что подтверждается публикациями [10, 41, 57, 62, 66].

Особенно хочется отметить труды коллектива Института геологии имени академика Н.П. Юшкина. Им Мёссбауэровская спектроскопия использовалась:

- для определения природы ожелезнения глинистых отложений [58];
- диагностики и оценки качества тонкодисперсных пигментных руд [58, 59];
- изучения особенностей структурного состояния железа в продуктах выветривания горных пород на месторождениях различных полезных ископаемых [20, 52–54, 87];
- уточнения структурного состояния примесных ионов железа в прените, мантийном литиево-алюминиевом турмалине, алабандине [55, 56, 88].

Для наглядности рассмотрим два примера.

Пример 1. Изучение форм накопления железа в рудах различных месторождений. В работе [61] с использованием метода ЯГР были проанализированы баритовые руды и продукты их переработки. Определены формы нахождения железа в породах и железосодержащие минералы. Поскольку последние являются вредной примесью для баритового сырья, метод весьма востребован для разработки схемы технологического обогащения.

Аналогична ситуация с фосфоритовыми рудами [41]. С помощью метода ЯГР можно судить о валентности ионов железа в определенной структурной позиции каждой из минеральных фаз, о степени искажения кристаллической решетки и о магнитной упорядоченности атомных спинов. Различные комбинации этих параметров позволяют идентифицировать железосодержащие минералы в сложных природных смесях.

Пример 2. Диагностика и оценка качества тонкодисперсных пигментных руд. Был детально изучен состав трех типов тонкодисперсных пигментных руд: образец 101 – охры желтые; образец 110103 – охры коричневые; образец 031902 – беляк малиновый. По результатам ЯГР выявлены три контрастно различающихся типа ЯГР-спектров (рис. 52).

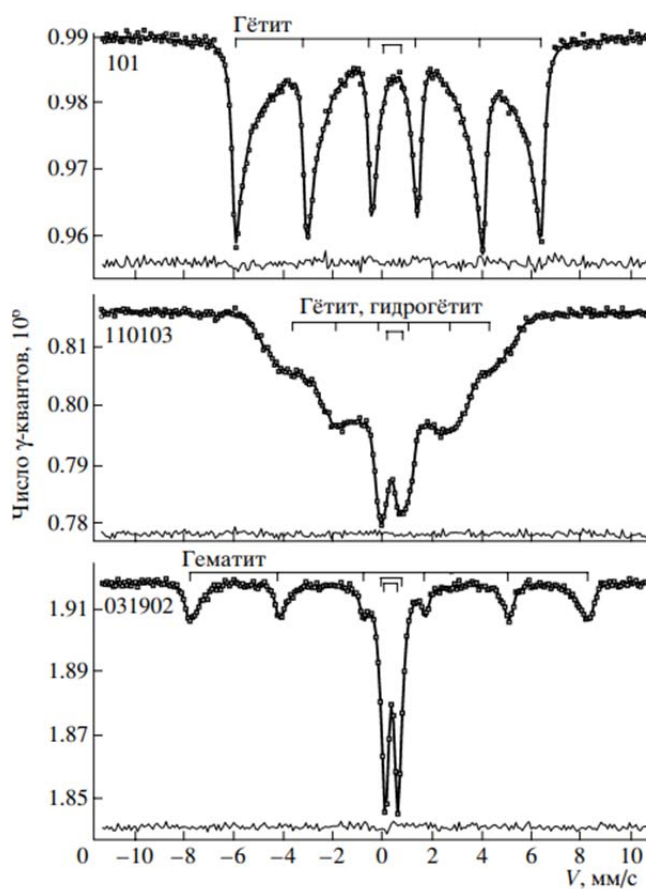


Рис. 52. Мёссбауэровские спектры основных разновидностей природных пигментов

Каждый спектр соответствует своему определенному минеральному составу. Желтые охры состоят преимущественно из окристаллизованных частиц гётита. Кроме него также отмечается присутствие сильно диспергированного полуаморфного гидрогётита (асимметричный уширенный компонент спектра).

Коричневые охры по составу соответствуют плохо окристаллизованному мелко- и ультрадисперсному гётиту (95 %). Остальное железо находится в составе мезонаноразмерной суперпарамагнитной фазы гётита-гидрогётита.

Для охр цветных беляков характерен гематитовый состав, но также отмечается присутствие двухкомпонентной смеси (ультрадисперсная супермагнитная фаза гётита-гидрогётита и слюдистые железистые минералы).

3.6. ЯМР-спектроскопия (метод ядерно-магнитного резонанса)

Суть метода

ЯМР-спектроскопия – вид спектроскопии, который регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер с суммарным **спином**, отличным от нуля, вызываемые длинноволновым радиочастотным излучением [14].

История становления и развития метода ЯМР началась еще в 1922 г. Отто Штерн вместе с Вальтером Герлахом (немецкие физики) экспериментально подтвердили наличие собственного магнитного момента у ядер и электронов. Они совместно провели опыт, который был в будущем назван экспериментом Штерна–Герлаха (рис. 53).

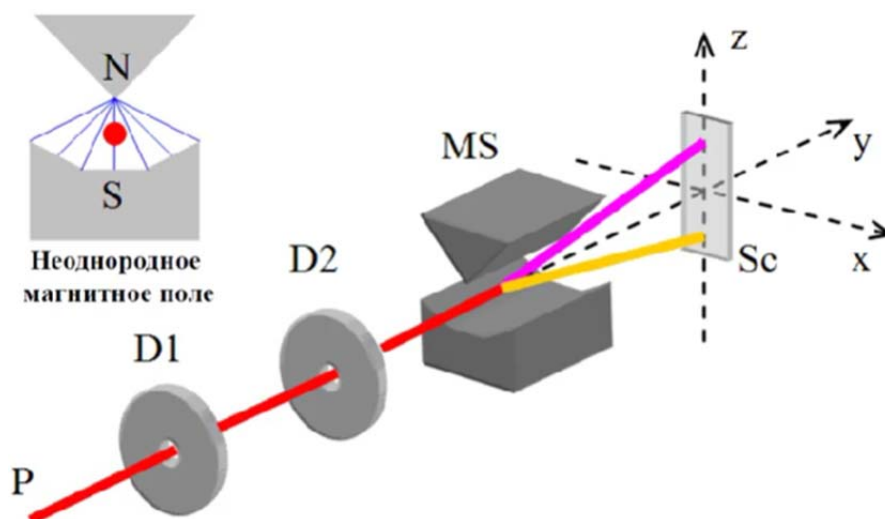


Рис. 53. Схема эксперимента Штерна–Герлаха:

P – источник неполяризованных квантовых объектов с фиксированной энергией и спином ($1/2$); *D1* и *D2* – коллиматор; *MS* – магнит; *Sc* – детектирующий экран

Из источника P через коллиматоры (коллиматор – это устройство для направленного движения света, частиц и т. д.) поступали частицы. В качестве таковых выступали атомы серебра, так как на внешнем энергетическом уровне Ag имеется один неспаренный электрон, что позволяло определить его спин. Частицы проходили через магнит, который создавал неоднородное поле и попадали на детектирующий экран (Sc). Поскольку магнитное поле было неоднородным, пролетающие атомы серебра отклонялись от заданной траектории и попадали не в центр экрана, а либо в верхнюю часть (розовая линия), либо в нижнюю (желтая линия).

Представление о том, что электрон и атомные ядра обладают собственными магнитными моментами, было введено в физику Вольфгангом Паули (австро-швейцарский физик-теоретик) спустя три года после эксперимента.

Позже, в 1938 г., Исидор Айзек Раби (американский физик) открыл явления ЯМР в магнитных пучках.

В 1946 г. Феликс Блох (Стэндфордский университет) и Эдвард Миллз (Гарвардский университет) независимо друг от друга зарегистрировали ЯМР в жидкостях (вода) и твердых телах (парафин).

Спин (от англ. *spin* – вращение, вращаться) – собственный момент импульса элементарных частиц или атомных ядер, имеющий квантовую природу и не связанный с движением (перемещением или вращением) частицы или ядра как целого.

Для понимания понятия «спин» можно привести следующую аналогию (рис. 54, *a*). Если представить человека, то понятно, что его тело определенным образом ориентировано в пространстве (ноги на поверхности, а голова над поверхностью). Это состояние человека можно условно назвать спином, то есть некой стандартной ориентацией в пространстве стоящего человека. Если представить человека, находящимся на планете (рис. 54, *b*), то на него будет действовать сила гравитации (белые стрелки), ориентируя его определенным образом, следовательно, в различных частях планеты его «спин» (ориентация) будет различным.

У элементарных частиц такая ситуация невозможна в силу законов квантовой механики. У частиц, в отличие от человека, ограничено количество возможных состояний до **двух**, то есть они могут располагаться только на двух полюсах «Земли» (рис. 54, *в*). Соответственно, такие частицы обладают только двумя возможными вариантами спина (ориентации) – $+1/2$ и $-1/2$ (ориентация по вектору напряженности магнитного поля или против него).

Как известно, ядро атома состоит из конкретного числа протонов и нейтронов. Каждый из них обладает определенным значением спина ($+1/2$ или $-1/2$). Отдельно для протонов и нейтронов должен реализовыв-

ваться принцип Паули (*два и более тождественных протона или нейтрона не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии*). В результате этого ядра атомов могут иметь суммарный спин (I), отличный от 0 и $1/2$.

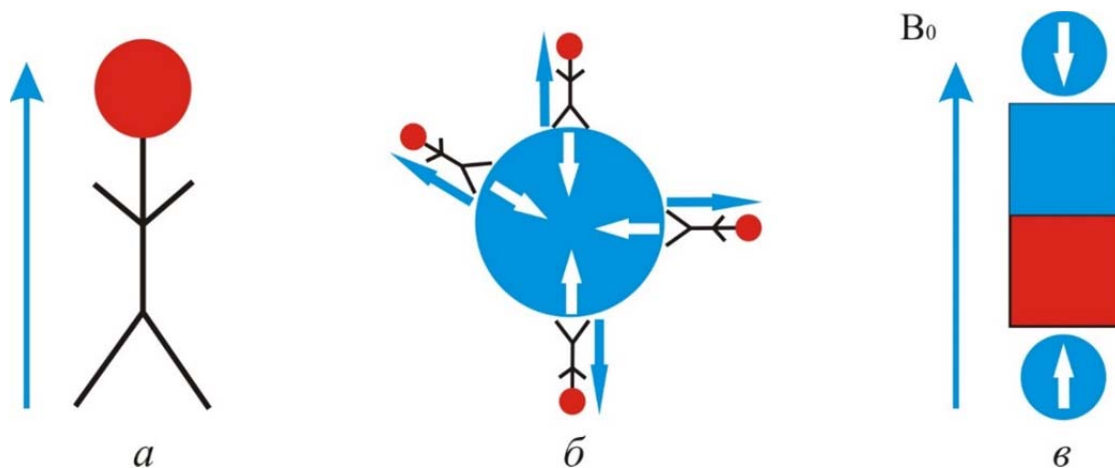


Рис. 54. Иллюстрация к понятию «спин»

Если суммарный спин ядра **не равен нулю**, то такие ядра обладают магнитным моментом и могут ориентироваться в магнитном поле подобно маленьким магнитам.

Спиновое квантовое число ядра (I) определяется числом протонов и нейтронов в нем. Существует эмпирическое правило:

- 1) $I = 0$ – для ядер с четным числом протонов и нейтронов;
- 2) $I =$ **целым числам (1, 2, 3, 4, 5, 6)** – для ядер с нечетными числами и протонов и нейтронов;
- 3) $I =$ **полуцелым числам (1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2)** – для ядер с четными числами протонов и нечетными числами нейтронов и наоборот.

В табл. 8 приведены примеры определения спина ядра.

Таблица 8

Примеры определения спина ядра

Атом	Количество протонов (p) и нейтронов (n)	Число I
${}^1\text{H}^1$ (протий)	$1p$	$1/2$
${}^2\text{H}^1$ (дейтерий)	$1n, 1p$	1
${}^3\text{H}^1$ (тригий)	$2n, 1p$	$1/2$
${}^4\text{He}^2$	$2n, 2p$	0
${}^{12}\text{C}^6$	$6n, 6p$	0
${}^{13}\text{C}^6$	$7n, 6p$	$1/2$

Примечание. В таблице приведены самые простые примеры. Спин может принимать значения не только «0», « $1/2$ » и «1». Спиновое число может быть целым (1, 2, 3, 4, 5, 6) или дробным ($3/2$, $5/2$ и т. д.).

Завершая обзор о понятии спина, спинового числа и магнитного момента ядра, подведем итог. Для удобства основные важные моменты вынесены в табл. 9.

Таблица 9

Сводные данные

Число протонов (p, Z)	Массовое число ($p + n$)	Число нейтронов ($n = A - Z$)	Спиновое квантовое число (I)	Пример
Четный	Четное	Четное	$I = 0$	$^{12}\text{C}^6, ^{16}\text{O}^8$
Четный	Нечетное	Нечетное	$I = 1/2$	$^{13}\text{C}^6$
Нечетный	Нечетное	Четное	$I = 1/2$	$^1\text{H}^1, ^{15}\text{N}^7$
Нечетный	Четное	Нечетное	$I = 1 (I > 1/2)$	$^{14}\text{N}^7, ^2\text{D}^1$

Примечание. Z – порядковый номер; A – атомная масса (массовое число).

Ядра с $I = 0$ не дают сигналов в ЯМР ($^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}, ^{28}\text{Si} \dots$).

Ядра с $I = 1/2$ называются **диполярными** (являются магнитными) и дают хороший сигнал ЯМР ($^1\text{H}, ^3\text{He}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}, ^{57}\text{Fe}, ^{77}\text{Se}, ^{89}\text{Y}, ^{103}\text{Rh}, ^{107}\text{Ag}, ^{109}\text{Ag}, ^{111}\text{Cd}, ^{113}\text{Cd}, ^{117}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn}, ^{123}\text{Te}, ^{125}\text{Te}, ^{129}\text{Xe}, ^{181}\text{W}, ^{187}\text{Os}, ^{195}\text{Pt}, ^{199}\text{Hg}, ^{203}\text{Tl}, ^{205}\text{Tl}, ^{207}\text{Pb}, ^{169}\text{Tm}, ^{171}\text{Yb}$).

Ядра с $I > 1/2$ называются **квадрупольными** и дают плохой сигнал ЯМР.

Далее речь пойдет о диполярных ядрах.

Такие ядра можно представить в виде обычного магнита, обладающего двумя полюсами. В отсутствии внешнего магнитного поля ядра атомов ориентированы произвольно (рис. 55, *а*). У представленной системы имеется один усредненный уровень энергии, принимаемый за **базовый**.

Если рассматриваемую систему внести в сильное внешнее магнитное поле (B_0), то произойдет ориентация ядер либо **параллельно** внешнему магнитному полю («по полю»), либо **антипараллельно** («против поля»), то есть возникает система ядерных спиновых энергетических уровней (рис. 55, *б*). Число таких уровней (N) задается уравнением « $N = 2I + 1$ » и для диполярных ядер равно **2** ($N = 2 \cdot 1/2 + 1$). Эти уровни называются α - и β -уровни. Таким образом спин определяет число возможных (разрешенных) ориентаций магнитного момента во внешнем магнитном поле. Разница в энергии этих двух уровней (ΔE) характеризует энергию, которую необходимо затратить при переходе с **нижнего** (ориентация спина по полю) на **верхний** (ориентацию спина против поля) уровень (рис. 55, *в*). Заселенность уровня β меньше уровня α . Эта разница незначительна, но если заселенность уровней была одинаковой, то не наблюдался бы эффект ЯМР.

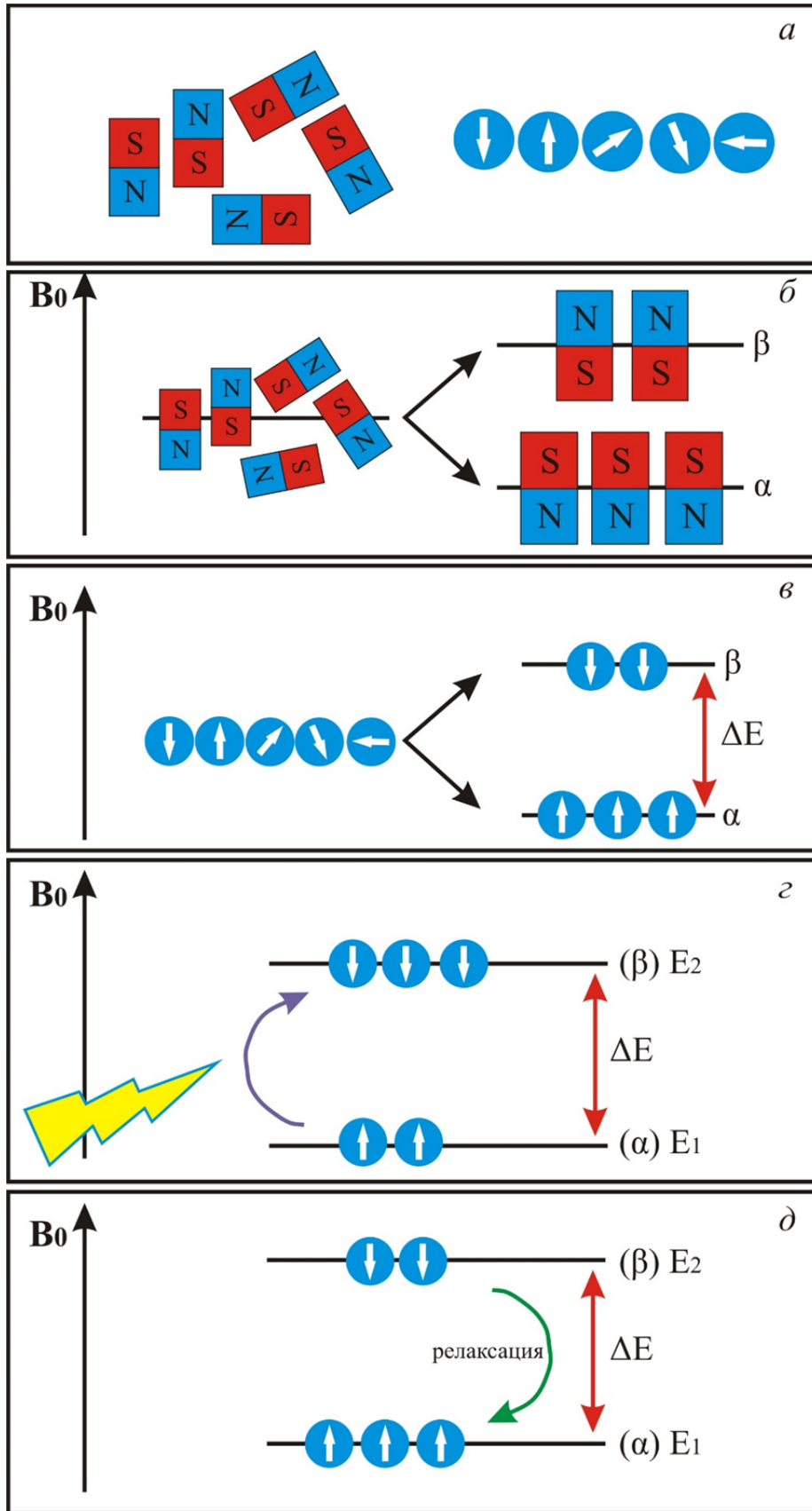


Рис. 55. Ядерно-магнитный резонанс

Если воздействовать на ориентированные в магнитном поле ядра электромагнитным излучением с энергией (ΔE), то будет происходить переход на верхний энергетический уровень, то есть будет возникать **ядерный резонанс**. Величина такой энергии соответствует **радиодиапазону** 0,3...10 м (рис. 1). Факт поглощения кванта радиоизлучения можно зафиксировать и записать ЯМР-спектр. В ходе этого растет заселенность уровня β (рис. 55, *з*). Состояние повышенной заселенности β -уровня является **неустойчивым**. Когда заселенность уровней α и β сравняется, необходимо прервать облучение радиочастотным диапазоном и зафиксировать сигнал безызлучательного перехода обратно на α -уровень (рис. 55, *д*). Это явление называется **релаксацией** (отмечено зеленой стрелкой).

ЯМР-спектр представляет собой (рис. 56) зависимость интегральной интенсивности сигнала (по шкале Y) от величины химического сдвига (по шкале X). Химический сдвиг измеряется в относительных единицах, называемых «миллионными долями» (м. д.).

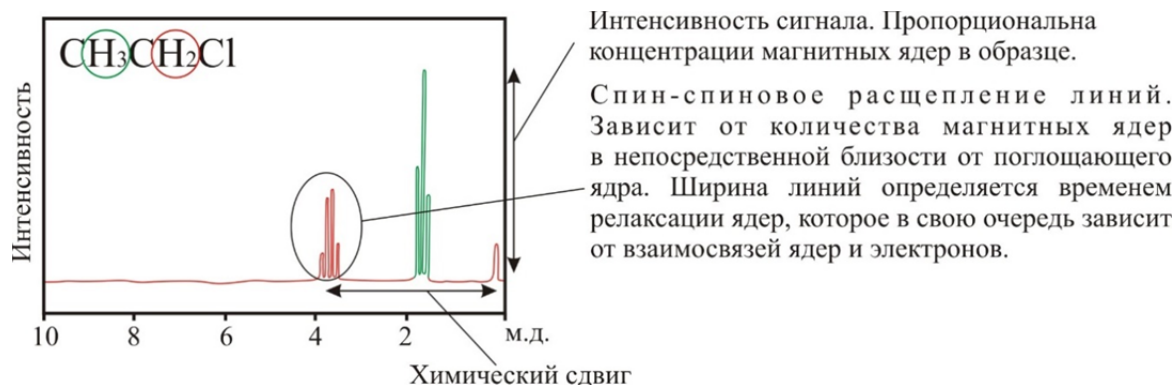


Рис. 56. ЯМР-спектр хлорэтана (C_2H_5Cl)

Подводя итоги основ метода ЯМР, можно отметить следующие важные моменты:

- явление ЯМР наблюдается только для ядер с ненулевым спином и наиболее выражено для дипольных ядер;
- в условиях отсутствия внешнего магнитного поля дипольные ядра в веществе ориентированы хаотично;
- при воздействии сильного магнитного поля происходит направленная ориентация ядер либо по вектору напряженности магнитного поля (уровень α , меньшая энергия, большая заселенность) или против (уровень β , большая энергия, меньшая заселенность);
- если на ориентированные в магнитном поле ядра направить радиоизлучение определенной резонансной частоты, будут происходить переходы с уровня α на уровень β (с поглощением энергии) и наоборот (с испусканием энергии), при этом заселенность β -уровня возрастает;

- энергия перехода будет равна энергии кванта радиочастотного излучения. При помощи детектора такое поглощение энергии на резонансной частоте можно зафиксировать и получить ЯМР-спектр.

Аппаратное обеспечение

Прибор, с помощью которого регистрируют ЯМР называется ЯМР-спектрометр. Самыми первыми были приборы с непрерывной разверткой радиочастоты или магнитного поля. Сейчас такие уже не выпускают и работают на приборах с Фурье-преобразованием. Упрощенная схема первых ЯМР-спектрометров представлена на рис. 57.

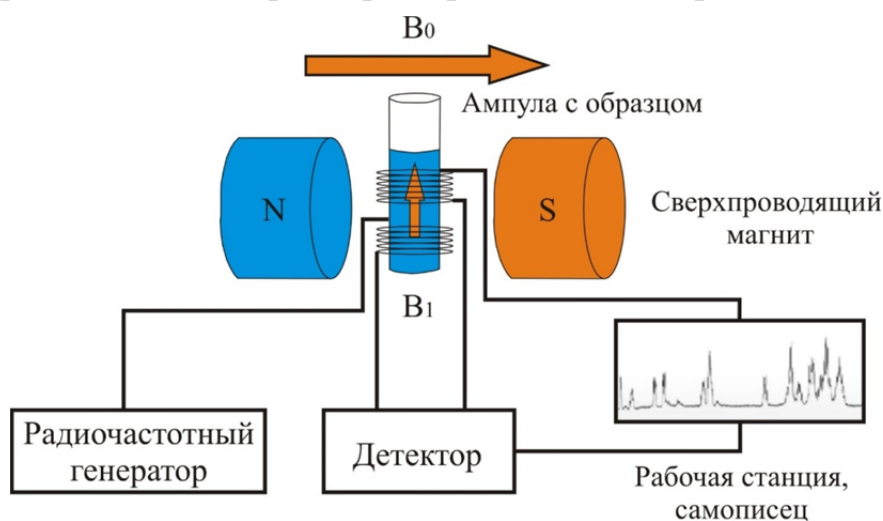


Рис. 57. Схема ЯМР-спектрометра с непрерывной разверткой радиочастоты или магнитного поля

Прибор состоит из **магнита**, который создает постоянное магнитное поле, так называемой шахты, в которую помещают **ампулу с образцом**. Вокруг ампулы имеются катушки для облучения образца в радиочастотном диапазоне. Для генерации радиочастот имеется **радиочастотный генератор** и **детектор**, который регистрирует, какое излучение прошло сквозь образец. На выходе есть рабочая станция (компьютер) для регистрации ЯМР-спектра и обработки результатов.

Образец помещают в стеклянную ампулу, вращающуюся в магнитном поле. Ампулу охватывает катушка, в которую при соответствующей величине индукции магнитного поля подается переменный ток определенной частоты (например, при регистрации ^1H -ЯМР-спектров величина индукции – 1,41 Тл, частота – 60 Гц, причем детектор настраивают на ту же частоту). Частоту генератора поддерживают постоянной, а магнитное поле постепенно изменяют до достижения резонанса для каждой группы сигналов – и в результате получают спектр. Можно изменять и частоту генератора при постоянном магнитном поле – с тем же результатом.

Такой тип приборов можно использовать для регистрации ЯМР-спектров (^1H , ^{19}F , ^{31}P). Для ядер ^{13}C данные приборы были не эффективны из-за низкой чувствительности и анализ занимал длительное время.

Более современными считаются импульсные ЯМР-спектрометры с Фурье-преобразованием. В них магнитное поле, в которое помещен образец, постоянно. Обычно используют сильные поля, создаваемые сверхпроводящими магнитами (это обуславливает высокую стоимость таких приборов).

Образец подвергается не длительному непрерывному облучению, а воздействию **кратковременного мощного радиочастотного прямоугольного импульса**, повторяющегося через определенные промежутки времени (обычно чуть меньше времени релаксации). Продолжительность импульса очень мала (1...50 мкс), что в соответствии с принципом неопределенности приводит к тому, что фактически импульс генерирует радиочастотное поле в широком диапазоне, возбуждая **одновременные резонанс всех ядер** данного типа.

По завершении импульса индуцированная намагниченность ядер быстро исчезает вследствие релаксации и восстанавливается обычное распределение. Процесс этого восстановления называется «спадом свободной индукции» (ССИ) и описывается большим числом затухающих синусоидных кривых во временной шкале, каждая из которых соответствует некой резонансной частоте.

Линия ССИ представляет собой набор гармонических функций, которые можно анализировать с помощью ЭВМ на базе математической операции, называемой Фурье-преобразованием. На выходе возникает обычная спектральная картина – зависимость поглощения радиочастотного излучения образцом от частоты.

Многokrратно повторяя эту процедуру, получают усредненный спектр. В результате с использованием Фурье-спектроскопии ЯМР можно регистрировать спектры ядер ^{13}C (и других ядер с низким природным содержанием), к тому же существенно сокращается время обычного эксперимента, а получаемый спектр становится значительно информативнее.

Для генерации высокочастотного магнитного поля требуется приложение большой силы тока. При таких условиях соленоид бы расплавился. Поэтому для снижения сопротивления его помещают в условия очень низких температур, при которых возникает сверхпроводимость. Для создания таких условий используется трехслойная рубашка (рис. 58): внешний слой вакуумирован, второй слой наполнен жидким азотом ($-196\text{ }^\circ\text{C}$), внутренний слой – жидким гелием ($-269\text{ }^\circ\text{C}$), температура которого близка к точке абсолютного нуля.

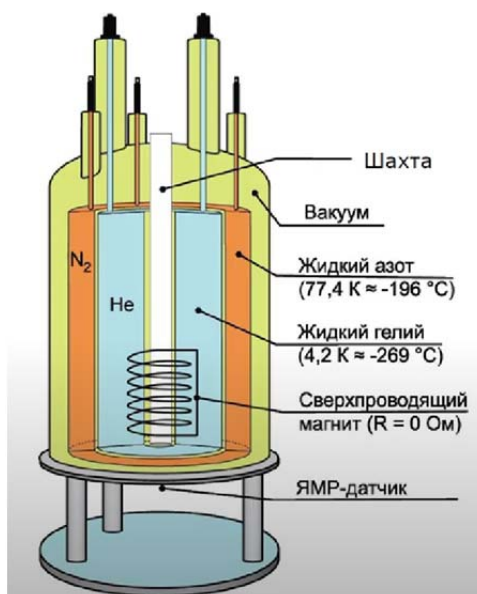


Рис. 58. «Трехслойная рубашка»

Также важно остановиться на требованиях к образцам для исследования и посуде. Для получения качественного спектра ЯМР необходимо соблюдать следующие требования:

- анализируемый образец должен растворяться в соответствующем дейтерорастворителе (в нем не содержатся протоны);
- раствор с образцом не должен содержать взвешенных частиц;
- ампула для образца должна быть однородна и не содержать загрязнений, дефектов (разводы, отпечатки пальцев);
- высота столба жидкости в ампуле должна находиться не ниже требуемого уровня;
- для анализа необходимо 3...5 мг образца для ^1H -ЯМР, 20...30 мг для ^{13}C -ЯМР, 10...15 мг для ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{11}B .

В большинстве случаев ЯМР-спектр можно получить только в растворе, однако существует техника, позволяющая регистрировать ЯМР-спектры твердых образцов – **твердотельные ЯМР-спектры**.

Для этого необходимо вращать образец с высокой угловой скоростью (2...40 кГц, более 60 000 об/мин) под определенным углом $\Theta = 54,7^\circ$, который называется магическим (*техника Magic Angel Spinning – MAS*). В этом случае можно избавиться от возмущающих взаимодействий между фиксированными ядрами в кристаллической решетке. Разрешение таких спектров, как правило, составляет несколько Гц (менее чем ЯМР-спектр раствора). Впервые твердотельные ЯМР-спектры были получены в 1945 г. на парафине.

MAS-ЯМР представляет собой некую насадку (рис. 59), расположенную под определенным углом. Она состоит из ротора и статора. Ро-

тор обычно изготовлен из циркония диаметром от 1,3 до 7 мм. Вокруг него помещена РЧ-катушка (радиочастотная катушка).

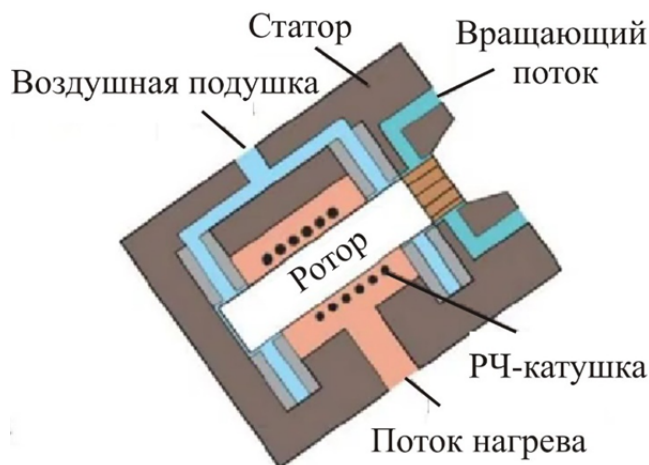


Рис. 59. Схема MAS-ЯМР

Использование метода в геологии

Метод ЯМР получил широкое распространение в нефтяной геологии, а именно в скважинной геофизике, как каротаж ЯМР. Впервые такого рода исследования провели в 1960 г.

При реализации каротажа ЯМР удастся получить такие важные параметры, как плотность содержания ядер водорода во флюиде, время релаксации ядер водорода и другие параметры. Правильная интерпретация результатов дает информацию о составе и количестве флюидов (нефти), содержащихся в поровом пространстве пород коллекторов, позволяет оценить пористости, размер пор и проницаемости пород коллекторов, флюидонасыщенность пластов [6, 69, 80].

Например, в работе [95] была показана эффективность использования этого метода для выявления свободного и связанного флюида в нефтенасыщенном пласте (Среднеитурское месторождение, Западно-Сибирская нефтегазоносная провинция). В основу исследований было положено явление релаксации протонов. Измерения ЯМР фиксируют затухающие сигналы спинового эха, порождаемые ядрами водорода. Эти ядра могут относиться к молекулам с различной степенью подвижности, а значит, иметь разное время поперечной релаксации. Наименее подвижные ядра, относящиеся к химически связанному флюиду (вода, связанная глинами, адсорбированные углеводороды), имеют малые значения этой величины. Более подвижные ядра, относящиеся к свободному флюиду (флюид насыщающий крупные поры коллектора), имеют большее время поперечной релаксации. С помощью дополнительных преобразований был получен график, отражающий зависимость сигнала ЯМР от времени релаксации, что связано с размерами пор (рис. 60).

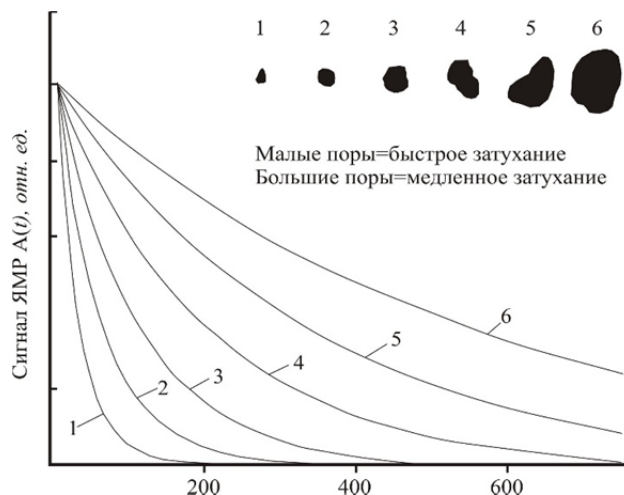


Рис. 60. Сигнал ЯМР от пор различных размеров

Из графиков (на рис. 61), полученных в результате обработки данных ЯМК, следует, что в интервале продуктивного пласта (2793...2808 м) содержится свободный флюид (то есть активный) и связанный (то есть трудноизвлекаемый). Доля свободного флюида составляет 37 % от общей пористости, а связанного – 63 %, причем в интервале с наилучшими коллекторскими свойствами (2798...2802,9 м) эти величины равны соответственно 62 и 38 %.

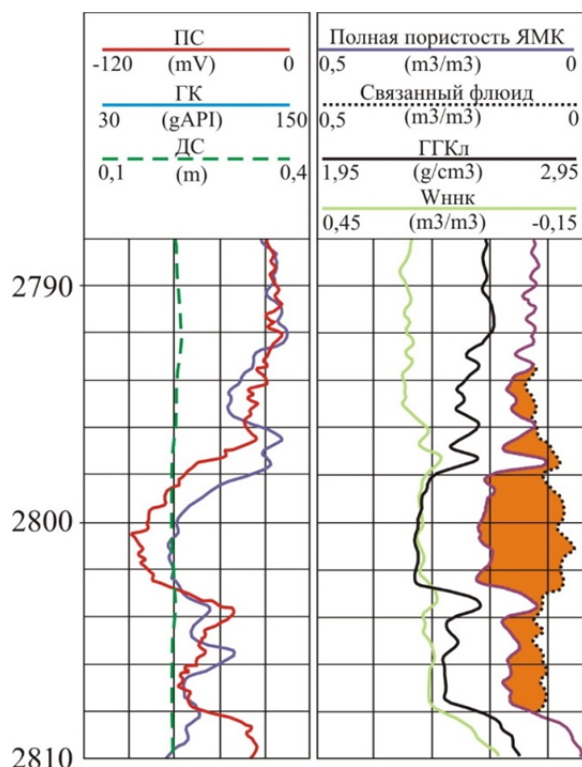


Рис. 61. Результаты исследования песчано-глинистого разреза Среднеитерского месторождения (в интервале 2793...2808 м пласт нефтенасыщен); во второй колонке оранжевым цветом отмечен свободный флюид

3.7. ЭПР-спектроскопия (метод электронно-парамагнитного резонанса)

Суть метода

Электронный парамагнитный резонанс – спектроскопический метод исследования **парамагнитных частиц** в жидкой и твердой фазах. Один из прямых методов обнаружения и идентификации (изучения строения) свободных радикалов и комплексов металлов переменной валентности, имеющих неспаренный электрон на молекулярной орбитали. В основе метода лежит явление резонансного поглощения электромагнитного излучения неспаренными электронами, помещенными в магнитное поле [2].

Парамагнитными частицами могут быть атомы и молекулы, как правило, с нечётным числом электронов (например, атомы азота и водорода, молекулы NO); радикалы свободные (например, CH_3); ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками (например, ионы переходных элементов); центры окраски в кристаллах; примесные атомы (например, доноры в полупроводниках); электроны проводимости в металлах и полупроводниках [21, 76].

Явление ЭПР было открыто Е.К. Завойским в Казанском университете в 1944 г. Им было замечено, что кристалл CuCl_2 , помещенный в постоянное магнитное поле поглощает волны в микроволновом диапазоне.

Электрон в атоме участвует в двух видах движения:

- орбитальном (l) – вокруг ядра атома;
- спиновом (s) – вокруг собственной оси.

Каждый вид движения можно охарактеризовать двумя моментами: механическим (P), отражающим движение материальной частицы, и магнитным (μ), отражающим движение заряженной частицы.

Между этими моментами существует связь:

$$\mu / P = -eh / 4\pi m = \beta \text{ (константа – магнетон Бора),}$$

где μ – магнитный момент; P – механический момент; e – заряд электрона; h – постоянная Планка; m – масса электрона

Поскольку орбитальный магнитный момент намного меньше спинового момента, общее значение суммарного магнитного момента будет определяться только вкладом спинового магнитного момента. Таким образом, **величина общего магнитного момента (μ_j)** системы будет характеризоваться выражением

$$\mu_j \sim -g \cdot e / 2m \cdot h / 2\pi \cdot S = -g\beta S,$$

где g – коэффициент, показывающий вклад орбитального и спинового моментов в суммарный момент; β – магнетон Бора; S – спиновое квантовое число.

В отсутствие внешнего магнитного поля все механические спиновые моменты электрона ориентированы случайным образом (рис. 62, а) и имеют практически одинаковую энергию (E_0) (рис. 62, б). В присутствии внешнего магнитного поля они могут быть ориентированы только двумя способами: **по полю** или **против поля** (рис. 62, а). Их энергии изменяются, а энергетический уровень расщепляется на два (рис. 62, б).

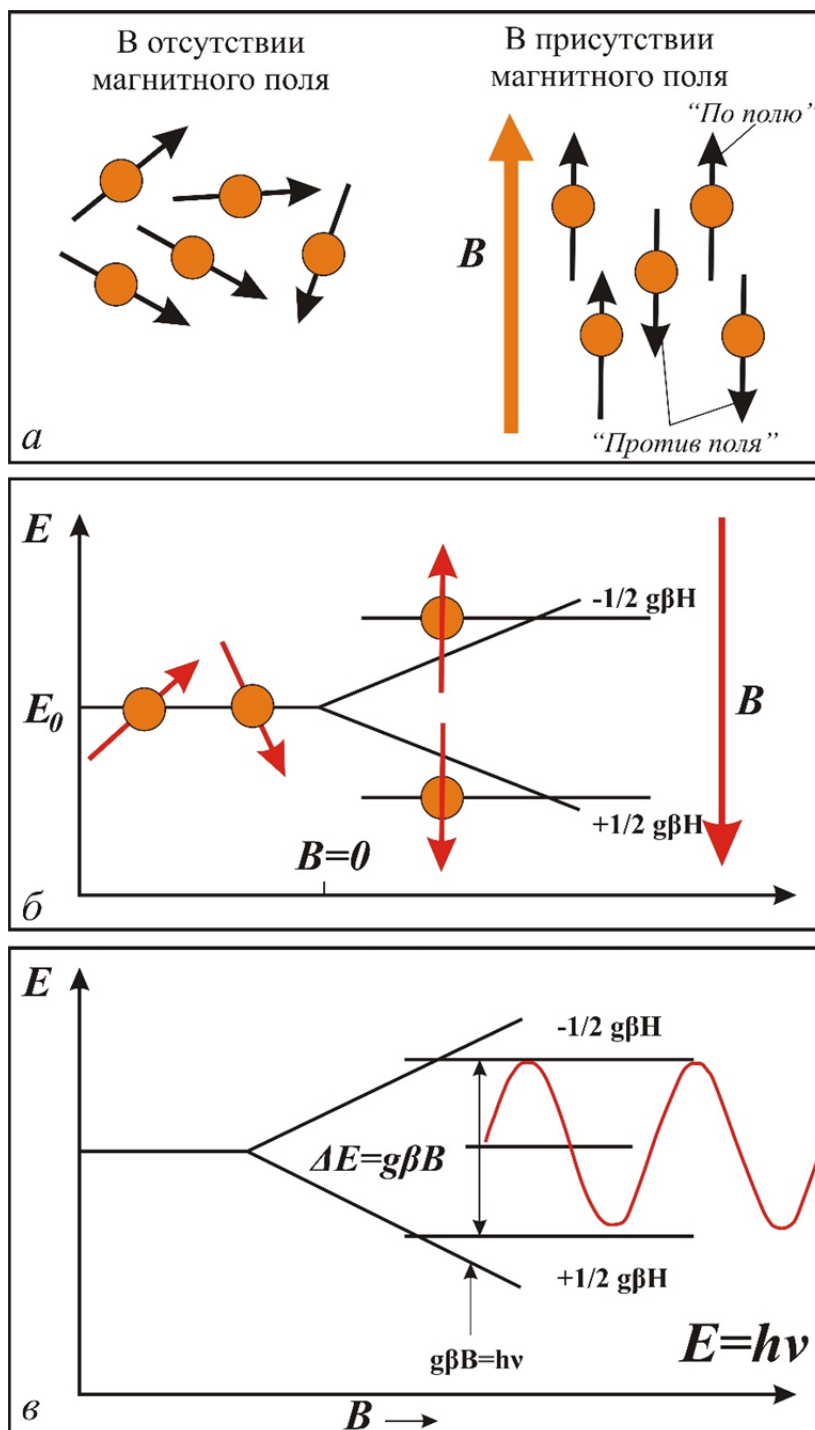


Рис. 62. Электронпарамагнитный резонанс

Система, где электроны распределены между двумя энергетическими уровнями, может поглощать электромагнитное излучение. При определенных значениях величины энергии падающего кванта ($h\nu$) будут происходить переходы электронов между уровнями (рис. 62, в).

Поглощение возникнет при условии равенства энергий поглощаемого кванта и энергии перехода между уровнями, то есть когда $h\nu = g\beta B$. Это выражение называется *основным уравнением магнитного резонанса*.

Энергия электрона в магнитном поле будет равна:

$$E = \mu \cdot B \cdot \cos(\mu, B),$$

где μ – суммарный магнитный момент электрона; B – напряженность магнитного поля; $\cos(\mu, B)$ – угол между векторами μ и B (обычно равно 1 или -1);

В конечном счете энергия электрона в магнитном поле будет равна:

$$E = \pm 1/2 g\beta B,$$

где B – напряженность магнитного поля.

ЭПР-спектры представляют собой зависимость «поглощения» от напряженности магнитного поля (рис. 63). Следует оговориться, что в результате усиления сигнала ЭПР, что необходимо по техническим причинам, получается не сама величина поглощения (A), а первая производная поглощения по полю (dA/dB , где A – поглощение, B – напряженность магнитного поля). Величина напряженности магнитного поля в ЭПР-методе может измеряться в теслах (Тл) или Гауссах (Гс) (1 Тл = 10000 Гс).

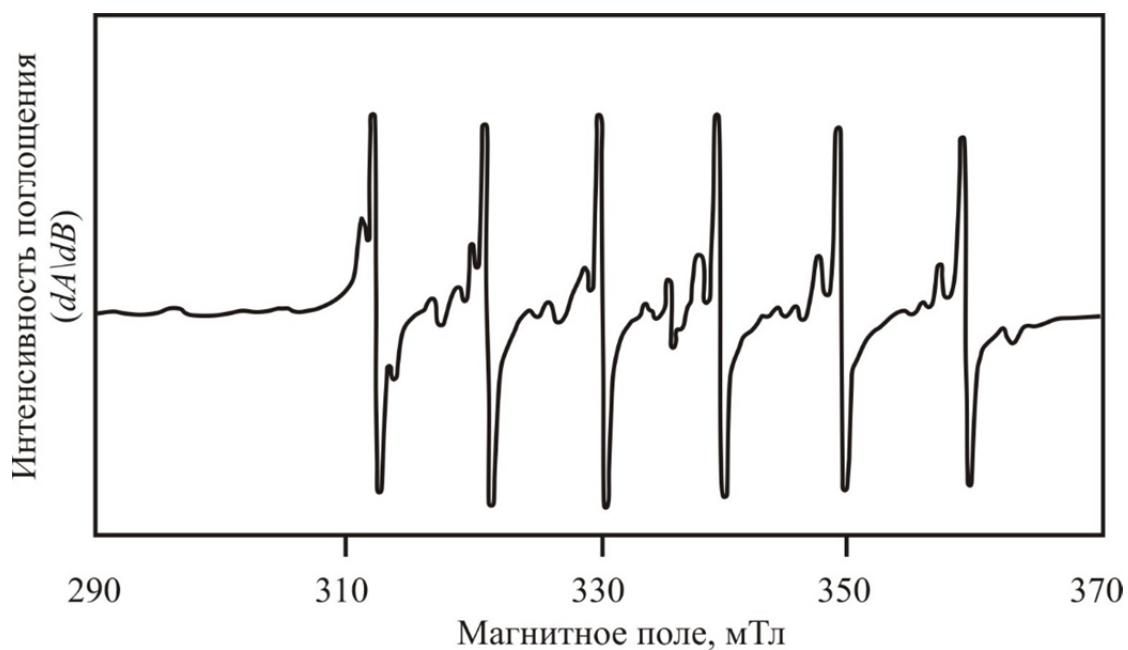


Рис. 63. ЭПР-спектр ионов марганца Mn^{2+} доломитовой породы [68]

Аппаратное обеспечение

Устройство для получения ЭПР-спектра называется ЭПР-спектрометр. Он измеряет поглощение электромагнитного излучения образцом, который помещен в магнитное поле [21]. Упрощенная схема прибора представлен на рис. 64. ЭПР-спектрометр состоит: из генератора сверхвысокочастотного излучения (СВЧ), волновода, аттенюатора, резонатора, циркулятора, детектора так называемой магнитной части и устройства для обработки результатов.

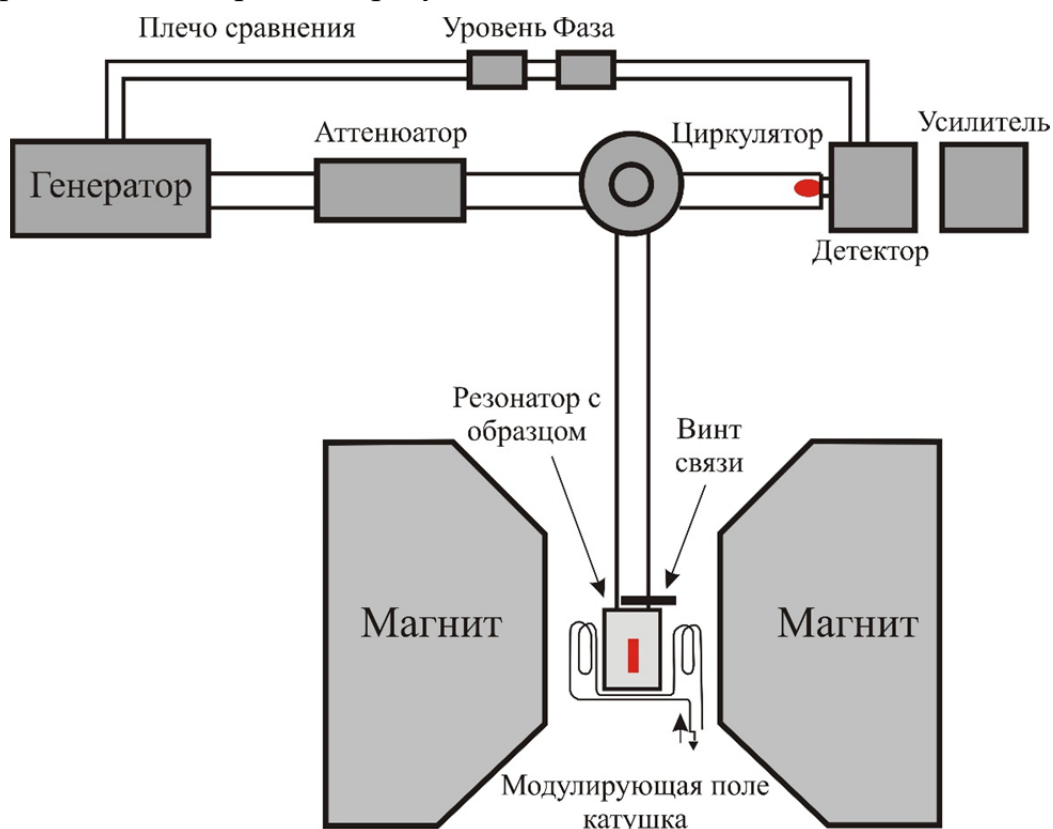


Рис. 64. Упрощенная схема ЭПР-спектрометра

Источник СВЧ излучения. Ранее применялись специальные радиолампы, называемые – *клистроны*. В настоящее время во всех приборах установлен генератор на основе миниатюрного полупроводникового устройства – *диода Ганна*. Он может генерировать микроволновые колебания в относительно узком диапазоне частот, не более 5 % от центральной частоты, поэтому для расширения доступного частотного диапазона в приборе установлены два генераторных диода, вместе покрывающих полосу частот от 9,2 до 10,1 ГГц. Этого достаточно для настройки генератора на собственную частоту рабочего резонатора спектрометра практически с любым установленным в него образцом.

От генератора СВЧ-излучение подводится к установленному в резонатор образцу по **волноводу** – полой трубе прямоугольного сечения с

размерами, соответствующим длине волны передаваемого излучения (около 3 см). Для пользователя волновод выглядит как «саксофон», один конец которого прикручен к боковой стенке СВЧ, а на другом конце закреплен резонатор. Поскольку необходимо регулировать уровень СВЧ при настройке и в период работы, в приборе предусмотрен **аттенюатор**, содержащий поглощающий элемент.

Центральным элементом прибора является **резонатор**, в котором формируется детектируемый сигнал от образца. В спектрометре резонатор выполняет три функции: формирует требуемое пространственное распределение СВЧ-поля, его усиление, превращает сигнал парамагнитного поглощения образца в отраженную СВЧ-волну.

Потоки падающего на резонатор излучения от генератора и содержащий полезный сигнал поток отраженного от резонатора излучения проходят по одному и тому же волноводу. Чтобы отделить отраженный сигнал и направить его на детектор, используют устройство, называемое **циркулятором**.

В качестве **детектора** обычно применяют полупроводниковый диод, на котором выделяется напряжение, пропорциональное падающей на него мощности СВЧ. На детектор от генератора подается часть генерируемого излучения по дополнительному тракту (плечо сравнения). Это необходимо для правильной работы детектора, а именно смещения выводящего его в рабочую точку (мощность–напряжение).

Для приложения постоянного внешнего магнитного поля в спектрометре используется **электромагнит** с ферромагнитным ярмом. Магнитное поле создается пропусканием через катушку магнита тока от отдельного мощного источника питания.

При поглощении образцом электромагнитного излучения с помощью катушки моделирующей магнитное поле происходит модуляция поглощенного сигнала, который отражается образцом и попадает на детектор. Затем этот сигнал усиливается (с помощью усилителя) и после попадает на записывающее устройство.

Использование метода в геологии

Поскольку метод ЭПР-спектроскопии является чувствительным к свободным радикалам, он нашел применение во многих областях науки, в том числе и в геологии. Его используют при датировании, изучении углеродистого вещества [21, 23], карбонатных пород-коллекторов [68], каменных углей всего ряда метаморфизма [47, 51, 98], а также нефти на любой стадии ее переработки.

Пример 1. Прогнозирование продуктивности нефтяного пласта. С использованием магниторезонансной спектроскопии разработан ме-

год прогнозирования продуктивности скважин по распределению ионов Mn^{2+} в керне. Метод основан на установленном факте повышенного содержания Mn^{2+} в породах-коллекторах нефти относительно его фоновых значений в остальных породах [49]. Для анализа требуется подбор образцов керна с разных глубин. Измерения можно проводить в полевых условиях на малогабаритном ЭПР-спектрометре. Разработанный метод позволяет:

- прогнозировать наличие залежей нефти в разрезах скважин по экстремальным значениям содержания Mn^{2+} в образцах пород;
- определять гидродинамическую связь и дебит между продуктивными залежами на стадиях разведки и разбуривки нефтяных месторождений по содержанию V^{4+} в нефти.

Пример 2. Датирование эффузивных и интрузивных пород. Датирование эффузивных и интрузивных пород Центрального Кавказа методом ЭПР-спектроскопии кварца применено для восстановления хронологии извержений вулкана Эльбрус и определения геодинамических характеристик Эльджуртинского и Сангутидонского гранитных массивов [13]. Большое количество отобранных проб позволило впервые осуществить масштабное применение методики ЭПР-датирования по кварцу к вулканическому объекту. Впервые с помощью метода ЭПР-датирования установлены возрасты основных циклов и этапов развития вулкана Эльбрус и существенно уточнена история его развития. Геохимические особенности кварца подтверждают корректность выделения циклов активности вулкана Эльбрус.

Метод ЭПР применен также для определения скоростей поднятия Эльджуртинского и Сангутидонского гранитных массивов и скорости образования долины реки Баксан.

3.8. Термический анализ

Суть метода

Термический анализ, иначе – термография, служит для изучения свойств веществ и процессов, происходящих в нем при нагревании или охлаждении по заданной программе [94]. Сам метод используется во многих областях науки: в химии, почвоведении, геологии, гидротехнике, металлургии, фармацевтической, пищевой и других промышленности. Объектами исследования являются разнообразные вещества: минералы, горные породы, соли, почвы, металлы, сплавы, цемент, керамика и многое другое.

Метод зародился во Франции. А. Ле Шателье получил первые кривые нагревания для известняков и минералов глин (1886–1887). Основоположником термического анализа в России является академик Н.С. Курнаков.

В термическом анализе есть два основных метода: дифференциально-термический анализ (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГА), а также совмещенный метод дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГ).

Дифференциально-термический анализ позволяет выявлять и исследовать фазовые превращения и химические реакции, которые возникают при нагревании или охлаждении исследуемого вещества. При выполнении исследования получают кривую ДТА. По оси ординат – разность температур (Δt) между исследуемым веществом и термическим эталоном, по оси абсцисс – значения температур (T , °С). Если при нагревании вещество не испытывает превращений, то $\Delta t = 0$. Кривая ДТА имеет вид прямой линии и называется *нулевой линией* (рис. 65).

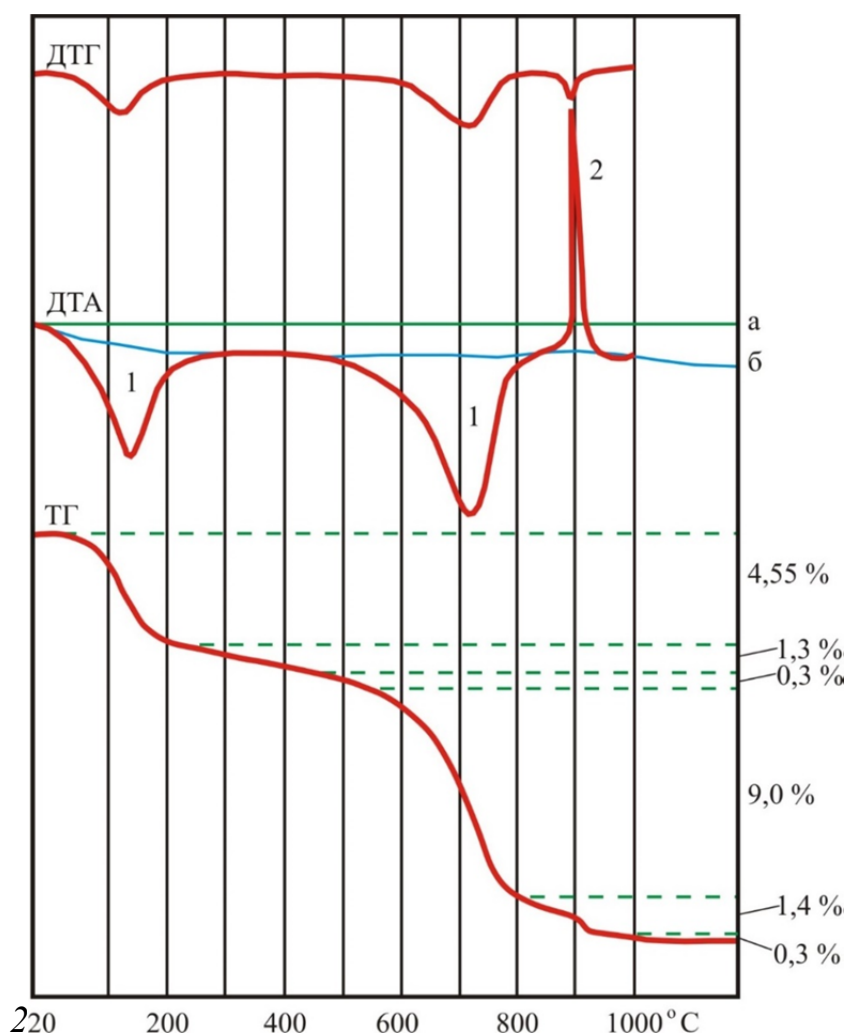


Рис. 65. Термограммы серпентина:

ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая;
 ДТА – дифференциальная кривая нагревания; ТГ – кривая изменения массы;
 а – нулевая линия; б – базисная линия; 1 – эндотермический эффект;
 2 – экзотермический эффект

Если вещество имеет отличные теплофизические свойства от эталона, то кривая ДТА при записи может отклониться от нулевого положения вверх или вниз, а потом происходит регистрация кривой параллельно оси абсцисс или под некоторым углом к ней. Такая линия называется *базисной линией* (рис. 65). Если же в процессе нагревания в образце произойдет фазовое превращение или химическое изменение, которое сопровождается поглощением или выделением тепла, то возникнет разность температур между образцом и эталоном. Величина этой разницы пропорциональна количеству выделенного или поглощенного тепла. Это называется *термическим эффектом*. На кривой ДТА это будет отражаться отклонением относительно базовой линии. Если кривая отклоняется ниже базисной линии, то возникает *эндотермический эффект*, обусловленный поглощением тепла. Если выше базисной линии – *экзотермический эффект*, обусловленный выделением тепла. Первый эффект иногда обозначают знаком (–), второй – (+).

В каждом веществе при его нагревании до определенной температуры обязательно должно произойти хотя бы одно превращение, например испарение, возгонка, плавление. Они будут сопровождаться термическим эффектом. Почти все вещества *термоактивны*. *Термоинертными* называют те вещества, у которых не происходит каких-либо превращений, а кривая ДТА при этом не имеет термических эффектов [74].

При исследовании геологических образцов в качестве термического эталона термоинертного вещества в интервале температур 20...1400 °С обычно используют α -Al₂O₃ или MgO. Иногда могут применять предварительно прогретые каолинит, слюду и другие минералы.

При процессе нагревания каждое вещество в определенном интервале температур имеет свою индивидуальную кривую ДТА. Поэтому по термограмме можно получить качественную характеристику исследуемого вещества. При этом ряд исследователей [11, 74] по площади и высоте пика делают оценку количества вещества в образце.

Термогравиметрический анализ дает возможность устанавливать, какие изменения массы (уменьшение или увеличение) возникают при нагревании образца в заданном интервале температур, и измерять их величину. Результатом такого анализа является термогравиметрическая кривая – кривая ТГ. Она представляет собой зависимость изменения массы вещества от времени или температуры (рис. 65). Обычно анализ проводят в сочетании с ДТА.

Одновременно с ДТА применяется метод *дифференциально-термогравиметрического анализа* (дифференциально-термовесового) ДТГ. Он направлен на исследование процессов, протекающих в изучаемом объекте и обуславливающих изменение массы последнего. Получа-

емая кривая ДТГ (рис. 65) регистрирует скорость изменения массы вещества как функцию от времени или температуру внешней среды. Кривая является производной от обычной кривой ТГ.

Кривая ДТГ способствует интерпретации обычной простой термовесовой кривой (ТГ). Она дает возможность получать верные данные в тех случаях, когда две и более реакции, связанные с потерей массы вещества, идут близко по времени или частично перекрывают друг друга. Быстро сменяющие друг друга процессы на кривой ТГ накладываются, а на ДТГ резко разделяются. Реализовать метод ДТГ можно с использованием специально прибора *дериватографа*.

Аппаратное обеспечение

Развитие и востребованность термического анализа во многих областях науки привели к созданию различных приборов, позволяющих выполнять исследования в этой области. В настоящее время изучать поведение веществ возможно в интервале температур от -190 до $+2700\dots3000$ °С, изменяя скорость нагрева при этом от $0,1$ до 300 °С/мин. При этом регистрировать термические кривые стало возможным в газовой среде, в вакууме, под давлением и т. д.

Принципиальная схема прибора для дифференциально-термического анализ представлена на рис. 66.

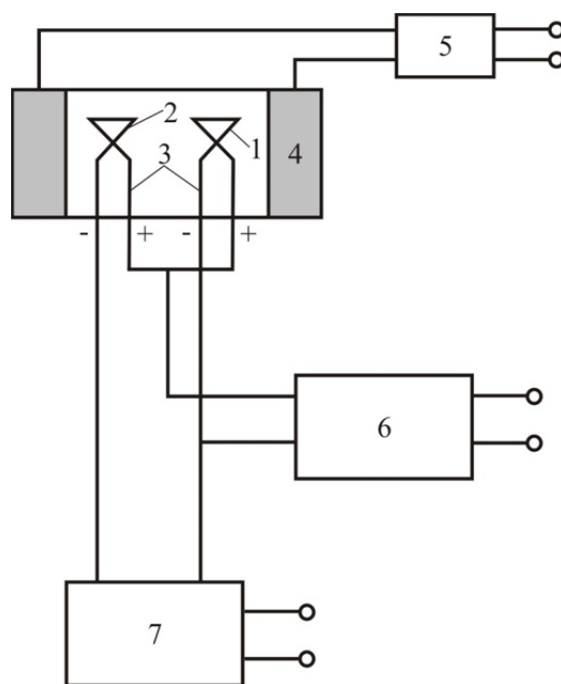


Рис. 66. Принципиальная схема установки для ДТА:

*1 – исследуемый образец; 2 – эталонный образец (термоинертный Al_2O_3);
3 – термопары; 4 – печь; 5 – устройство для регулировки скорости нагрева печи;
6 – прибор для фиксирования температуры исследуемого образца; 7 – прибор для фиксирования разности температур между эталонным и исследуемым образцами*

Прибор состоит из печи с различными нагревательными элементами (инфракрасным излучением, высокочастотным генератором, элементом сопротивления и др.). Скорость нагрева печи должна обязательно регулироваться. В печи в специальные тигли помещают исследуемый образец и эталонный. Выбор материала тигля зависит от температуры исследования и от природы самого образца. Тигли могут изготавливаться из керамического материала, металла, нержавеющей стали, плавленного кварца, стекла, циркония, бериллия, графита и других веществ. Устройство для измерения температуры обычно представляют собой термопары, термисторы, элементы сопротивления. При более высокотемпературных исследованиях применяют оптические пирометры. Современные приборы управляются через программное обеспечение, позволяющее отслеживать температуру образца, разницу между температурой образца и эталоном, скорость нагрева печи и другие параметры. На выходе получают кривую ДТА.

Поскольку последнее время востребован комплексный подход к изучению вещества в термическом анализе, наиболее востребованным стал метод *дифференциально-термогравиметрического анализа*. Для получения ДТГ используют прибор дериватограф (рис. 67). Главной отличительной чертой этого прибора является наличие весов 5, которые позволяют с высокой точностью фиксировать изменение массы исследуемого образца.

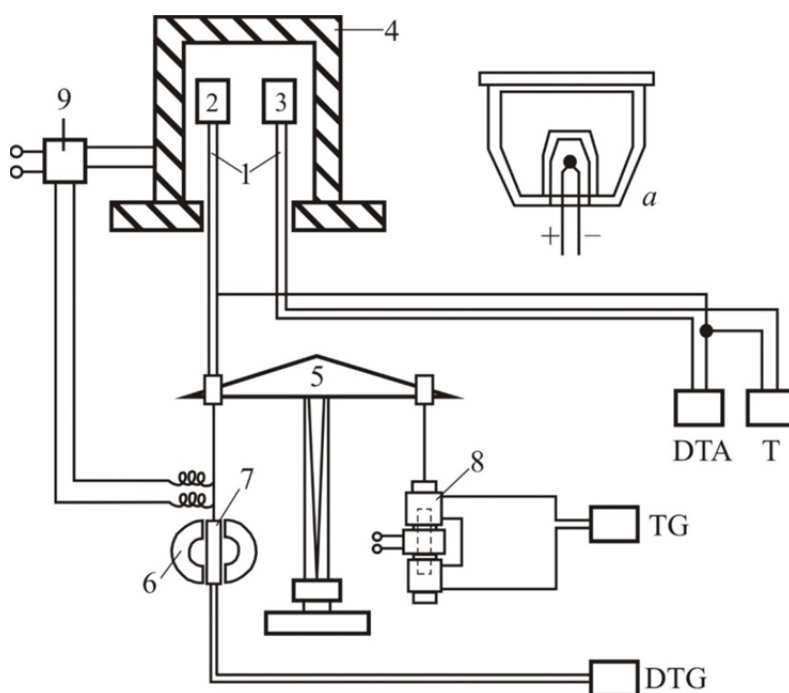


Рис. 67. Схема установки «Дериватограф»:

- 1 – керамическая трубка; 2 – держатель пробы; 3 – держатель с термоинертным веществом; 4 – печь; 5 – весы; 6 – электромагнит; 7 – катушка; 8 – дифференциальный трансформатор преобразования ТГ; 9 – регулятор нагрева; а – разрез тигля со спаем термопары

В два тигля (2 и 3), изготовленных из одного вещества, располагают образец для исследования и инертное в условиях анализа вещество (Al_2O_3 или MgO). Оба тигля помещают в печь (4). Печь оборудована термовесами 5 и дифференциальной термопарой для выполнения соответствующих измерений *a*.

Обычно ТА проводят без доступа кислорода, чтобы исключить реакции окисления. Для создания инертной атмосферы может быть использован азот.

В результате изменения температуры по заданной программе исходная масса навески образца изменяется, а стрелка весов, при этом, отклоняется от равновесного состояния. Движение коромысла весов фиксируется регистрирующим устройством. Скорость изменения массы устанавливается с помощью катушки 7 с большим числом витков, находящейся в равномерном поле постоянного магнита 6 и соединенной с плечом коромысла весов. Отклонение весов приводит в движение катушку. При пересечении витками катушки силовых линий магнитного поля возникает электродвижущая сила (ЭДС), величина которой пропорциональна скорости движения катушки и фиксируется зеркальным гальванометром. Следовательно, величина ЭДС, возникающая в катушке, пропорциональна скорости изменения массы образца. Таким образом, по величине перемещения коромысла весов можно оценить величину потери массы (кривая ТГ), а по скорости перемещения – построить кривую ДТГ.

Дифференциальная термопара образована путем соединения двух одинаковых термопар навстречу друг другу по направлению ЭДС. Один спай термопар помещают в исследуемый образец, другой – в инертное вещество, в котором не наблюдается тепловых эффектов в выбранном интервале температур. В случае отсутствия тепловых эффектов суммарная ЭДС будет равняться нулю за счет взаимной компенсации ЭДС термопар. При протекании в образце процессов с поглощением или выделением тепла температура нагрева либо замедляется, либо ускоряется, соответственно, баланс ЭДС нарушается. Появление суммарной ЭДС фиксируется гальванометром, подсоединенным к термопаре. Величина отклонения стрелки гальванометра пропорциональна разности температур образцов, а знак отклонения определяется знаком теплового эффекта наблюдаемой реакции. Таким образом, по температуре образца строится кривая *T*, а исходя из ЭДС дифференциальной термопары – кривая ДТА.

Использование метода в геологии

Роль термического анализа в решении практических и теоретических задач в геологии очень велика. На сегодняшний день накоплено много информации по термограммам пороодо- и рудообразующих минералов, органических веществ и других природных веществ. Наиболее значимые ре-

зультаты достигнуты при изучении глинистых минералов [19], хлоритов, цеолитов, карбонатов, сульфатов, фосфатов, галоидов, глинистых пород, органических веществ (уголь, торф, лигниты), графита.

Ниже приведено несколько примеров использования ТА для решения геологических задач.

Пример 1. Изучение степени вторичных изменений в габбро. Как известно, в состав габбро входят плагиоклаз и моноклинный пироксен. Кроме того, в качестве примесей в состав породы могут входить оливин, анортит, рудные минералы, а иногда и бурая роговая обманка [73]. Все перечисленные минералы, кроме роговой обманки, термоинертны. На кривой ДТА от 20 до 1200 °С будет зафиксирована прямая линия, поэтому применять ТА для изучения гидротермально не измененных габбро не имеет смысла.

В природных условиях габбро подвергается вторичным изменениям, что приводит к образованию таких минералов, как актинолит, роговая обманка, тремолит, эпидот, цоизит, серицит, хлориты и др. Почти все эти минералы имеют термическую характеристику, поэтому использование метода ТА позволяет получить информацию о степени вторичных изменений исходной породы габбро.

Пример 2. Изучение минерального состава зоны окисления медных сульфидных месторождений. Известно, что в состав зоны окисления сульфидных месторождений входит большое количество минералов, количественные соотношения которых изменяются в широких пределах. Почти все минералы, характерные для зоны окисления, термоактивны и могут быть определены по кривым ДТА без выделения моnofракций этих минералов [38]. Поэтому термический анализ позволит дать количественную и качественную характеристику минерального состава без значимых временных затрат.

Пример 3. Изучение состава пелитовых и алевропелитовых фракций. Поскольку пелитовая и алевропелитовая фракции являются весьма тонкими для изучения их минерального состава при помощи обычных оптических методов в работе [82], был применен синхронный термический анализ. При расшифровке термограмм было установлено, что в составе алевропелитовой фракции присутствуют: гидрогетит, гетит, лептохлорит, лепидокрокит, нонтронит, кварц.

В пробах алевропелитовых фракций наблюдались следующие реакции при нагревании до 1000 °С. В интервале 30...150 °С происходит удаление воды, входящей в состав гидрогетита и занимающей промежуточное положение между адсорбционной и химически связанной водой. В интервале 150...250 °С – удаление адсорбционной воды из нонтронита. В интервале 250...350 °С – дегидратация гидрогетита, разрушение

структуры гетита и образование α -Fe₂O₃. В интервале 350...1000 °С – дегидратация и разрушение структуры, окисление двухвалентного железа нонтронита и отчасти лептохлорита. При эндоэффекте 572 °С происходит обратимое полиморфное превращение α -кварца в β -кварц [38]. Основная потеря массы нагреваемого образца (8,7 %) происходит при удалении адсорбционной воды из гидрогетита и нонтронита. Остальная потеря (3,3 %) – при дегидратации конституционной воды нонтронита и лептохлорита. В отличие от фракций более 0,5 мм, потери массы нагреваемых проб в интервале температур 340...800 °С увеличиваются почти до 3,5 % во фракции менее 0,1 мм.

Вопросы для самопроверки

1. Какой метод основан на определении межплоскостного расстояния между атомами в кристаллической решетке?
2. Какие физические эффекты можно наблюдать во время термического анализа?
3. Чем эндоэффект отличается от экзоэффекта в термическом анализе?
4. Какие задачи можно решать с помощью инфракрасной спектроскопии?
5. Какие типы молекулярных колебаний существуют?
6. В чем отличие ЭПР от ЯМР?
7. Какие задачи можно решать с помощью Раман-спектроскопии?
8. Что такое изотоп?
9. Как устроен атом?
10. В каких методах используется внешнее магнитное поле?
11. Какие минералы дают хорошие ИК-спектры?
12. Что можно определить с использованием ЯМР и ЭПР?
13. На чем основан метод ядерного гамма-резонанса?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая обзор современных методов изучения минерального сырья, стоит отметить, что зачастую для решения поставленной задачи недостаточно использование одного метода. Профессионализм специалиста заключается в умении комбинировать различные подходы для достижения обозначенной цели. В одних условиях ряд методов оказывается совершенно не информативным, а в других – не имеет альтернатив.

В пособии описаны не все существующие на сегодняшний день лабораторные методы изучения минерального сырья. Многие из них имеют подвиды, многие даже совмещены в одном приборе, а постоянно развивающиеся технологии вносят коррективы в их возможности.

Несмотря на это, теоретическая база остается неизменной. Суть методов и их принципы постоянны со времен их открытия. Поэтому авторы надеются, что предлагаемое пособие поможет обрести базовые знания специалистам геологических специальностей, которые необходимо регулярно дополнять и расширять.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Определение золота в природных водах методом активационного анализа с радиохимическим выделением / А.А. Абдулаев, Е.С. Гуреев, В.А. Грахов и др. // Активационный анализ элементного состава геологических объектов. – Ташкент : Фан Узб. ССР, 1967. – 125 с.
2. Альтшулер С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. – 2-е изд., перераб. – Москва : Наука, 1972. – 672 с.
3. Рентгенофлуоресцентное определение основных породобразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг / А.А. Амосова, С.В. Пантеева, В.В. Татаринов и др. // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19, № 2. – С. 130–138.
4. Архипенко Д.К. Спектроскопия и рентгенография минералов / Д.К. Архипенко. – Новосибирск : Наука, 1975. – 92 с.
5. Баландина Н.П. Методика современного приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов / Н.П. Баландина, М.Л. Захарова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Ч. 2. – Т. 81, № 1. – С. 29–35.
6. Бата Л.К. Методика определения коэффициента нефтенасыщенности гидрофобных коллекторов и диагностические критерии их выделения на нефтяных месторождениях тимано-печорской нефтегазоносной провинции : дис. ... канд. геол.-мин. наук / Л.К. Бата. – Москва, 2022. – 120 с.
7. Баффингтон Р. Детекторы для газовой хроматографии / Р. Баффингтон, М. Уилсон ; пер. с нем. – Москва : Мир, 1993. – 80 с.
8. Бахтиаров А.В. Рентгенофлуоресцентный анализ комплексных уран-ванадиевых руд месторождений Заонежского рудного узла / А.В. Бахтиаров, А.П. Бороздин, Ю.С. Полеховский // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2012. – Сер. 7. – Вып. 3. – С. 3–13.
9. Бейзель Н.Ф. Атомно-абсорбционная спектрометрия : учебное пособие / Н.Ф. Бейзель. – Новосибирск : Изд-во Новосибирского государственного университета, 2008. – 72 с.
10. Бенкрофт Г. Применение эффекта Мёссбауэра к минералогии силикатов / Г. Бенкрофт, М. Медок, Р. Барнс // Физика минералов. – Москва : Мир, 1971. – 159 с.
11. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – Москва : Недра, 1969. – 395 с.
12. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. – Москва : Техносфера, 2009. – 528 с.

13. ЭПР датирование по породообразующему кварцу извержений вулкана Эльбрус (Северный Кавказ, Россия) / О.А. Богатиков, А.Г. Гурбанов, Д.Г. Кошуг и др. // ДАН. – 2002. – Т. 385, №1. – С. 92–96.
14. Бородин П.М. Ядерный магнитный резонанс / П.М. Бородин, М.И. Володичева, В.В. Москалев. – Ленинград : Изд-во ЛГУ, 1982. – 343 с.
15. Будяк А.Е. Геохимические особенности золоторудных месторождений, парагенетически связанных с черносланцевыми толщами (Восточная Сибирь) : дис. ... канд. геол.-мин. наук / А.Е. Будяк. – Иркутск, 2009. – 186 с.
16. Булах А.Г. Минералогия : учебник для студ. учреждений высш. проф. образования / А.Г. Булах. – Москва : Академия, 2011. – 288 с.
17. Вагина Е.А. Влияние микропримесей на микротвердость арсениопирита и пирита золоторудного месторождения Чертово Корыто (Патомское нагорье) / Е.А. Вагина // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, № 1. – С. 47–52.
18. Вагина Е.А. Минеральные комплексы руд и генезис месторождения золота чертово корыто (Патомское нагорье) : дис. ... канд. геол.-мин. наук / Е.А. Вагина. – Томск, 2012. – 141 с.
19. Вакалова Т.В. Глины. Структура, свойства и методы исследования : учебное пособие / Т.В. Вакалова. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 249 с.
20. Вахрушев А.В. Кристаллохимические особенности железистых минералов в бокситах Вежаю-Ворыквинского месторождения (Средний Тиман) / А.В. Вахрушев, В.П. Лютоев, В.И. Силаев // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2012. – № 10. – С. 14–18.
21. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Вертц, Дж. Болтон. – Москва : Мир, 1975. – 548 с.
22. Вотяков С.Л. Локальная неоднородность распределения ионов железа в хромшпинелидах из уральских массивов ультрамафитов по данным мёссбауэровской спектроскопии / С.Л. Вотяков, В.П. Суетин, В.П. Лютоев // ЗРМО. – 2009. – Ч. 138. – Вып. 2. – С. 92–105.
23. Вотяков С.Л. ЭПР как метод исследования органической компоненты биогенных карбонатных пород (на примере строматолитсодержащих пород рифея Южного Урала) / С.Л. Вотяков, А.А. Галеев, О.Л. Галаханова // Ежегодник. – 2006. – Вып. 153. – С. 39–47.
24. Вульфсон Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – Москва : Мир, 1986. – 312 с.
25. Генкин А.Д. О взаимоотношениях и особенностях размещения гексагональных и моноклинных пирротинов в рудах / А.Д. Генкин,

В.Р. Логинов, Н.И. Органов // Геология рудных месторождений. – 1965. – № 3. – С. 3–24.

26. Гершман Д.М. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях : методические рекомендации / Д.М. Гершман, В.А. Губанов. – Ленинград : ВСЕГЕИ Мингео СССР. – 1981. – 65 с.

27. Голышев С.И. Условия формирования сульфидов на золоторудных месторождениях Кузнецкого Алатау (по изотопным данным) / С.И. Голышев, А.А. Гриненко, Н.Л. Падалко // Геохимия. – 1985. – № 2. – С. 209–215.

28. Гончаров В.И. Наталкинское золоторудное месторождение / В.И. Гончаров, С.В. Ворошин, В.А. Сидоров. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 2002. – 250 с.

29. Граханов С.А. Особенности формирования и закономерности размещения россыпей алмазов Северо-востока Сибирской платформы / С.А. Граханов : дис.... д-ра геол-мин. наук / С.А. Граханов. – Якутск, 2007. – 309 с.

30. Гульбин Ю.Л. Использование рамановской спектроскопии включений кварца в гранате для оценки давления при метаморфизме / Ю.Л. Гульбин, Е.А. Васильев // ЗРМО. – 2015. – Т. 144, № 6. – С. 106–114.

31. Еременко Д.В. Использование пиропов для оценки перспектив алмазоносности трубки 746-Б Архангельской алмазоносной провинции / Д.В. Еременко А.В. Еременко, С.В. Бондаренко // Вестник ВГУ. Серия «Геология». – 2015. – № 3. – С. 59–64.

32. Жуков А.Ф. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа : учебник для вузов / А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, В.В. Кузнецов ; под ред. О.М. Петрухина. – Москва : Химия, 2001. – 496 с.

33. Загрузина И.А. Изотопный состав серы сульфидов некоторых золоторудных месторождений зоны БАМ / И.А. Загрузина, М.Н. Голубчина, Е.П. Миронюк // Записки Всесоюзного минералогического общества. – 1980. – Ч. 109. – Вып. 3. – С. 290–300.

34. Зиновьев В.Г. Развитие нейтронных и радиохимических методов определения редких, рассеянных элементов в геологических образцах, исследования состава и его влияния на свойства высокочистых материалов : дис. ... д-ра техн. наук / В.Г. Зиновьев. – Гатчина, 2021. – 248 с.

35. Золотов Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы : сборник обзорных статей / Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – Москва : Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.

36. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 книгах. Книга 2: Методы химического анализа : учебник для вузов / Ю.А. Золотов,

Н.В. Алов, Ю.А. Барбалат ; под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 2002. – 494 с.

37. Зузаан П. Методика определения Au в золотосодержащих образцах с использованием замедленных нейтронов / П. Зузаан, Б. Отгоолой, З. Дамдинсурен // Письма в ЭЧАЯ. – 2005. – Т. 2, № 6 (129). – С. 58–63.

38. Иванова В.П. Термограммы минералов зоны окисления полиметаллических месторождений / В.П. Иванова // Матер. Всесоюз. Науч.-исслед. геол. ин-та, 1961. – Вып. 45. – С. 133–146.

39. Ивлев С.И. Атомно-эмиссионный анализ : методические указания / С.И. Ивлев, В.И. Соболев. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 26 с.

40. Иконникова Т.А. Поведение стабильных изотопов (O, C, S) в гидротермально-метасоматическом рудообразовании на месторождении Сухой Лог : дис. ... канд. геол.-мин. наук / Т.А. Иконникова. – Москва, 2010. – 123 с.

41. Карпов М.И. Фосфатные руды России: классификация, особенности состава и строения / М.И. Карпов, В.Ф. Крутиков, И.С. Садыков. – Казань : ЦНИИГеолнеруд, 2005. – 226 с.

42. Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии / Б.А. Колесов. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2009. – 189 с.

43. Коровкин М.В. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов : учебное пособие / М.В. Коровкин, Л.Г. Ананьева. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 96 с.

44. Кряжев С.Г. Геолого-генетические особенности и изотопно-геохимический режим формирования месторождения Мурунтау : дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Москва, 1999. – 186 с.

45. Кудрин М.В. Структура, минералогия и условия образования орогенного золоторудного месторождения Хангалас, Яно-Колымский металлогенический пояс : дис. ... канд. геол.-мин. наук / М.В. Кудрин. – Якутск, 2022. – 210 с.

46. Кузнецов Р.А. Активационный анализ / Р.А. Кузнецов. – 2-е изд. – Москва : Атомиздат, 1974. – 344 с.

47. О некоторых особенностях изменения содержания карбонильных групп в процессе метаморфизма / В.А. Кучеренко и др. // Химия твердого топлива. – 1983. – № 1. – С. 9–12.

48. Кучеренко И.В. Золоторудное месторождение Чертово Кoryто: геология, рудно-минеральные комплексы, генезис : монография / И.В. Кучеренко, Р.Ю. Гаврилов, Е.А. Синкина. – Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2016. – 372 с.

49. Лапчук Н.М. Особенности применения метода ЭПР в области физики, химии, биологии, медицины и геологии / Н.М. Лапчук, В.Т.Т. Нгуен, Т.М. Лапчук // Материалы и структуры современной электроники: сборник научных трудов VII Международной научной конференции, посвященной 50-летию кафедры физики полупроводников и наноэлектроники, Минск, 12–13 окт. 2016 г. – Минск : Изд. центр БГУ, 2016. – С. 334–338.

50. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений / С.В. Лонцих, В.В. Недлер, Я.Д. Райхбаум и др. – Ленинград : ВСЕГЕИ, 1969. – 296 с.

51. Лосев Б.И. Парамагнитный резонанс в ископаемых углях / Б.И. Лосев, Э.А. Былына // Доклад АН СССР. – 1959. – Т. 125, № 4. – С. 814–816.

52. Мёссбауэровские исследования восстановления магнетита в окисленных железооксидных рудах / В.П. Лютоев, А.Б. Брик, Н.А. Дудченко и др. // Минералогия техногенеза – 2013. – Миасс : ИМин УрО РАН, 2013. – С. 50–66.

53. Распределение Fe^{2+} и Fe^{3+} в глинах мезозойских отложений на юге Республики Коми по данным мёссбауэровской и ЭПР-спектроскопии / В.П. Лютоев, Ю.В. Глухов, А.Ю. Лысюк и др. // Сыктывкарский минералогический сборник. – 2007. – № 36. – С. 38–58.

54. Фазовый состав и структурное состояние природных железооксидных пигментов / В.П. Лютоев, А.В. Кочергин, А.Ю. Лысюк и др. // Доклады РАН. – 2009. – Т. 425, № 3. – С. 372–377.

55. Лютоев В.П. Фазовый состав и структурное состояние природных высокожелезистых ультрадисперсных минеральных фаз / В.П. Лютоев, А.Ю. Лысюк, В.И. Силаев // Минералы и минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия. – Сыктывкар : Геопринт, 2008. – С. 44–79.

56. Изоморфизм железа в структуре пренита по данным мёссбауэровской спектроскопии / В.П. Лютоев, А.Ю. Лысюк, В.П. Суетин и др. // Вестник. – 2007. – № 11. – С. 8–11.

57. Минеральное вещество метеорита Челябинск: ИК-поглощение, комбинационное рассеяние и мёссбауэровская спектроскопия ^{57}Fe / В.П. Лютоев, С.С. Потапов, С.И. Исаенко и др. // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2013. – № 7. – С. 2–9.

58. Минералого-геохимические и кристаллохимические свойства железистых охр из никеленосной коры выветривания уральских месторождений / В.П. Лютоев, В.И. Силаев, А.В. Кочергин и др. // Известия Коми НЦ УрО РАН. – 2013. – Вып. 2(14). – С. 62–72.

59. Преобразование структуры природных оксидов/оксигидроксидов железа при восстановлении окисленных железоксидных руд / В.П. Лютоев, В.И. Силаев, А.Н. Пономаренко и др. // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2013. – № 1. – С. 20–25.
60. Лыгина Т.З. Бентониты и бентонитоподобные глины. Классификация, особенности состава, физико-химические и технологические свойства / Т.З. Лыгина, А.А. Сабитов, Ф.А. Трофимова. – Казань : ЦНИИгеолнеруд, 2005. – 72 с.
61. Исследование баритовых руд комплексом физико-химических методов (методические рекомендации) / Т.З. Лыгина, Г.Г. Ахманов, В.В. Власов и др. – Казань : Русинжкомплект, 2004. – 79 с.
62. Малышева Т.В. Эффект Мёссбауэра в геохимии и космохимии / Т.В. Малышева. – Москва : Наука, 1975. – 166 с.
63. Мартыненко И.В. Зональность и минералого-геохимический состав продуктов коры выветривания Ольховско-Чибижекского района / И.В. Мартыненко, А.К. Мазуров // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318, № 1. – С. 23–28.
64. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А.С. Марфунин. – Москва : Недра, 1975. – 327 с.
65. Медведев А.А. Нейтронно активационный анализ горных пород на скандий с применением установок на базе мощных нуклидных источников нейтронов / А.А. Медведев, А.И. Посеренин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2017. – № 12. – С.170–175.
66. Методы минералогических исследований : справочник / под ред. А.И. Гинзбурга. – Москва : Недра, 1985. – 480 с.
67. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Москва : Техносфера, 2004. – 143 с.
68. Характеристика карбонатных пород-коллекторов раннеказанского возраста Горского месторождения сверхвязкой нефти, изученных методом электронного парамагнитного резонанса / Р.А. Мударисова, Ю.В. Волков, Н.М. Хасанова и др. // Георесурсы. – 2022. – Т. 24, № 3. – С. 90–98.
69. Мурцовкин В.А. Новая ЯМР-технология петрофизических исследований керна, шлама и флюидов / В.А. Мурцовкин, В.Г. Топорков // Каротажник. – 2000. – № 69. – С. 84–97.
70. Некрасова Н.А. Вариации состава пирротина в минерализованной зоне Олимпиадинского золоторудного месторождения / Н.А. Некрасова // Труды XVIII Международного научного симпозиума им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С. 224–225.

71. Панкратьев П.В. Лабораторные методы исследования минерального сырья / П.В. Панкратьев, Г.А. Пономарева. – Оренбург : ГОУ ОГУ, 2007. – 133 с.
72. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – Москва : Мир, 2003. – 683 с.
73. Петрографический кодекс магматических горных пород / В.А. Глебовицкий, Л.С. Егоров, В.В. Жданов и др. – Санкт-Петербург : ВСЕГЕИ, 1995. – 128 с.
74. Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа / Г.О. Пилюян. – Москва : Наука, 1964. – 231 с.
75. Прокофьев В.Ю. Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) / В.Ю. Прокофьев, Н.С. Бортников, Л.Д. Зорина // Геология рудных месторождений. – 2000. – Т. 42, № 6. – С. 526–548.
76. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул. – Москва : Мир, 1970. – 557 с.
77. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов / Д.Ю. Пушаровский. – Москва : Геоинформак, 2000. – 292 с.
78. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др. – Москва : Мир, 1984. – 305 с.
79. Быков Ю.А. Растровая электронная микроскопия и рентгено-спектральный анализ. Аппаратура, принцип работы, применение / Ю.А. Быков, С.Д. Карпухин, М.К. Бойченко. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003 – 44 с.
80. Рудаковская С.Ю. Оценка смачиваемости пород методом ЯМР / С.Ю. Рудаковская // Ядерно-магнитные скважинные и аналитические методы в комплексе ГИС при решении петрофизических, геофизических и геологических задач на нефтегазовых месторождениях: труды всероссийской конференции. – Тверь : Изд-во ВНИИгеосистем, 2014. – С. 206–221.
81. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – Ленинград : Недра, 1983. – 359 с.
82. Рудмин М.А. Седиментационная модель и типы руд Бакчарского железорудного проявления (Томская область) : дис. ... канд. геол.-мин. наук / М.А. Рудмин. – Томск, 2015. – 166 с.
83. Условия формирования пирротина и грейгита в породах Бакчарского месторождения, Западная Сибирь / М.А. Рудмин, А.К. Мазуров, А.С. Рубан и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328, № 4. – С. 94–107.

84. Новые находки высокобарических минералов в осадочном чехле воронежской антеклизы – значение для поисков коренных источников алмаза / А.Д. Савко, Л.Т. Шевырёв, В.В. Ильяш и др. // Вестник ВГУ. Серия «Геология». – 2007. – № 1. – С. 43–74.

85. Сазонов А.М. Пирротины золотосодержащих руд: состав, точечные дефекты, магнитные свойства, распределение золота / А.М. Сазонов, В.В. Онуфриенок, Ю.В. Колмаков // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2014. – № 6. – С. 717–737.

86. Синкина Е.А. Объемная модель пирротиновой минерализации золоторудного месторождения Чертово Корыто, Патомское нагорье / Е.А. Синкина, Р.Ю. Гаврилов // Руды и металлы. – 2018. – № 1. – С. 54–63.

87. Силаев В.И. Закономерности ожелезнения продуктов зрелого гипергенеза по данным Мёссбауэровской спектроскопии / В.И. Силаев, Л.Д. Зарипова, Г.С. Назарова // Геология европейского севера России. – Сыктывкар : Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 1999. – Сб. 4 – С. 88–101.

88. Кимберлитовый (?) Li-Al турмалин из минералогической коллекции А.А. Попугаевой / В.И. Силаева, Ю.С. Симакова, Д.В. Киселева // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2010. – № 1. – С. 8–13.

89. Практикум по колебательной спектроскопии : учебное пособие / Т.Н. Носенко, В.Е. Ситникова, И.Е. Стрельникова и др. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2021. – 173 с.

90. Cu-Mo-порфировое месторождение Эрдэнэтуин-Обо (Северная Монголия): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронология, факторы крупномасштабного рудообразования / В.И. Сотников, В.А. Пономарчук, Д.О. Шевченко и др. // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46, № 6. – С. 633–644.

91. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия / В. Славин : пер с англ. с доп. – Ленинград : Химия, 1971. – 296 с.

92. Смелов А.П. Кимберлиты трубки Манчары: Новое кимберлитовое поле центральной Якутии / А.П. Смелов, А.П. Андреев, З.А. Алтухова // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51, № 1. – С. 153–159.

93. Сыркин А.М. Основы химии нефти / А.М. Сыркин, Э.М. Мовсумзаде. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2002. – 109 с.

94. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванов, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина и др. – Ленинград : Недра, 1974. – 399 с.

95. Ханипова Л.Р. О перспективах применения ядерно-магнитного каротажа для изучения фильтрационно-емкостных свойств сложнопостроенных коллекторов в условиях ОАО «Газпромнефть-ННГ» / Л.Р. Ханипова, Ю.А. Гуторов // Геология, геофизика и бурение. – Т. 10, № 3. – С. 24–30.

96. Шевченко Е.А. Минералы-спутники как индикаторы алмазности кимберлитовых трубок / Е.А. Шевченко // Проблемы геологии

и освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы, и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири, Томск, 2–7 апреля 2018 г. В 2 томах. Том 1. – Томск : Изд-во ТПУ, 2018. – С. 154–156.

97. Особенности вещественного состава и условия формирования медной минеральной ассоциации Бараньевского эпитегрмального месторождения (Центральная Камчатка) / Т.Ю. Якич, Д.С. Буханова, Е.А. Синкина и др. // Известия Томского политехнического университета: Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333, № 12. – С. 74–87.

98. Adashkevich S. Role of coal structure in gas-dynamic phenomena / S. Adashkevich // Polish Journal of applied chemistry. – 2000. – XLIV. – № 2. – P. 139–144.

99. Brooker M.H. Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead (II) carbonates / M.H. Brooker, S. Sunder, P. Taylor et al. // Chem. – 1983. – Vol. 61, № 3. – P. 494–502.

100. Influence of grinding on graphite crystallinity from experimental and natural data: implications for graphite thermometry and sample preparation / E. Crespo, F.J. Luque, J.F. Barrenechea et al. // Miner. Mag. – 2006. – Vol. 70, № 6. – P. 697–707.

101. Williams D.B. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science / D.B. Williams, C.B. Carter. – Springer : USA, 2009. – 757 p.

102. Dufresne W.J.B. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure / W.J.B. Dufresne, C.J. Ruffledt, C.P. Marshall // Journal of Raman Spectroscopy. – 2018. – Vol. 49, № 12. – P. 1999–2007.

103. Carbon sources and the graphitization of carbonaceous matter in Precambrian rocks of the Keivy Terrane (Kola Peninsula, Russia) / E. Fomina, E. Kozlov, K. Lokhov et al. // Minerals. – 2019. – Vol. 9, № 2. – P. 2–17.

104. Characterization of natural feldspars by raman spectroscopy for future planetary exploration // J.J. Freeman, A. Wang, K.E. Kuebler et al. // Canad. Miner. – 2008. – Vol. 46, № 6. – P. 1477–1500.

105. Frezzotti M.L. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis / M.L. Frezzotti, F. Tecce, A. Casagli // Journal of Geochemical Explor. – 2012. – Vol. 112. – P. 1–20.

106. Application of Raman spectroscopy for identification of rinneite ($K_3NaFeCl_6$) in inclusions in minerals / S. Grishina, P. Koděra, S. Goryainov et al. // Journal of Raman Spectroscopy. – 2020. – Vol. 51, № 12. – P. 2505–2516.

107. Heinz-Günter Stosch. Neutron Activation Analysis of the Rare Earth Elements (REE) – With Emphasis on Geological Materials / Heinz-Günter Stosch // *Physical Sciences Reviews*. – URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/psr-2016-/html?lang=en>.

108. Kannan M. Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications / M. Kannan // *A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology* ; New Delhi : Daya Publishing House® A Division of Astral International Pvt. Ltd., 2018. – P. 81–92.

109. Structural disorder of graphite and implications for graphite thermometry / M. Kirilova, V. Toy, J.S. Rooney et al. // *Solid Earth*. – 2018. – Vol. 9, № 1. – P. 223–231.

110. A Raman spectroscopic study of the natural carbonophosphates $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ (M is Mn, Fe, and Mg) / E.N. Kozlov, E.N. Fomina, V.N. Bocharov et al. // *Eur. J. Miner.* – 2021. – Vol. 33, № 3. – P. 283–297.

111. Raman spectroscopy of garnet-group minerals / P. Mingsheng, H.K. Mao, L. Dien et al. // *Chinese J. Geochem.* – 1994. – Vol. 13, № 2. – P. 176–183.

112. Stuart B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications / B. Stuart. – New Jersey : John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 242 p.

113. Tomić Z. Identification and spectra–structure determination of soil minerals: Raman study supported by IR spectroscopy and X-ray powder diffraction / Z. Tomić, P. Makreski, B. Gajić // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2010. – Vol. 41, № 5. – P. 582–586.

114. Wang A. Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates / A. Wang, J.J. Freeman, B.L. Jolliff // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2015. – Vol. 46, № 10. – P. 829–845.

115. Weilie Zhou. Scanning Microscopy for Nanotechnology (Techniques and Applications) / Weilie Zhou, Zhong Lin Wang. – Springer : USA, 2006. – 522 p.

116. Yasushi Mori. X-ray fluorescence analysis of major and trace elements in carbonate rocks using glass bead samples / Mori Yasushi // *Bulletin of the Kitakyushu Museum of Natural History and Human History*. – 2007. – Ser. A, 5. – P. 1–12.

117. Zeug M. Spectroscopic study of inclusions in gem corundum from Mercaderes, Cauca, Colombia / M. Zeug, R.A.I. Vargas, L. Nasdala // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2017. – Vol. 44. – P. 221–233.

Учебное издание

СИНКИНА Екатерина Андреевна
САВИНОВА Олеся Вячеславовна

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Учебное пособие

Корректурa *Е.Л. Тен*
Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*
Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

Фотографии на обложке из личного архива С.С. Ильенка

Подписано к печати 24.10.2023. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 6,34. Уч.-изд. л. 5,73.
Заказ 244-23. Тираж 100 экз.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ