

МАСС – СПЕКТРОМЕТРИЯ В ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

К.З.НУРИЕВ*, А.А.ХАЛАФЛЫ****Азербайджанское Национальное Аэрокосмическое
Агентство НАН Азербайджана**** Бакинский Государственный Университет
ayvazKhalafly@rambler.ru.*

Показано, что масс-спектрометрический метод анализа, обладающий высокой чувствительностью и разрешающей способностью, уже давно нашел свое применение в решении геологических задач. Рассмотрены особенности метода при анализе твердых тел, каковыми являются геологические породы и минералы.

Показано также, что для решения задач геохимии хорошие результаты получаются при использовании тандема хроматографа и масс-спектрометра.

Масс-спектрометрия (в частности искровая, лазерная и вторичной ионной эмиссии) все шире используются для обзорного анализа природных объектов [1 – 3]. Ее применяют к анализу пород, минералов и руд Земли [4, 5], микрометеоритов и космической пыли [6, 7].

Природные объекты очень разнообразны, что обуславливает специфичность их анализа. Геологические породы представляют собой многофазные системы и сильно различаются друг от друга по химическому составу и основными физико-химическими свойствами [8].

Основная цель геохимических методов в геологических исследованиях – получение данных о вещественном составе пробы. При этом особое внимание уделяют определению редких элементов: их поведение и распределение между минералами определяются физико-химическими условиями, в которых находилась система [9]. С другой стороны, содержания редких элементов малы и их присутствие не оказывает воздействия на процессы, происходящие в этой системе. Поэтому они являются основными индикаторами условий, в которых проходила эволюция системы.

Отсюда можно сделать вывод, что одним из основных требований современной геохимии к анализу пород является определение низких концентраций элементов в малых объемах вещества. Поэтому к решению основных задач геохимии наряду с традиционными методами все шире привлекают метод искровой масс-спектрометрии. Важное место в этом комплексе может занять и лазерная масс-спектрометрия, если оправдадут связанные с ней надежды на объединение высокой локальности и чувствительности.

Масс-спектрометрические методы элементного анализа должны при этом решить задачу обеспечения высокой чувствительности при одновременной полноте анализа и широкого диапазона определяемых элементов, так как

отношение концентраций элементов в каждом исследуемом образце может составлять 10^6 .

Наиболее ценным качеством масс-спектрометрии (в частности с искровым источником ионов) является линейность градуировочных характеристик в диапазоне определяемых содержанием элементов [10]. Это позволяет рассчитывать содержание примесей по одному стандартному образцу сходному по составу с объектом анализа, а интенсивность ионов всех элементов соотносить интенсивностью одного элемента, используемого в качестве внутреннего стандарта.

Исходно искровая масс-спектрометрия предназначена для анализа проводящих веществ, устанавливаемых в источнике ионов в виде двух электродов. Ее применение к диэлектрикам по аналогии с атомно-эмиссионным методом началось со смешиванием пробы пород с проводящей добавкой и прессования из нее электродов.

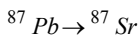
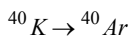
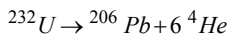
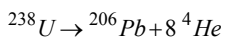
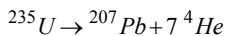
В последнее время для исследования геологических и геохимических пород развит зондовый метод, основанный на прессовании пробы в виде тонкого слоя в металлическом тигле без проводящей добавки и последующего осуществлении искрового заряда непосредственно между поверхностью пробы и вспомогательным электродом – зондом из чистого металла. Достоинством зондового метода в применении к анализу геологических и геохимических объектов является: возможность стабилизации условий ионообразования благодаря выделению энергии непосредственно в анализируемом объеме пробы; сохранение формы электродов в течении всего времени анализа, а также расположение искры относительно ионно-оптической оси масс-спектрометра.

Несмотря на все, более широкое применение масс-спектрометрии с лазерным источником ионов, его использование для анализа геохимических и геологических проб несколько ограничено из-за недостаточно хорошей воспроизводимостью и правильностью результатов [10]. Поэтому при выборе оптимальных условий подготовки пробы к анализу надо учесть, что при воздействии мощного лазерного излучения на поверхность твердого тела возникает ударная волна, приводящая к интенсивному выкрашиванию порошкообразных прессованных проб. В этом случае задачу достижения максимальной чувствительности анализа сводят к оптимизации двух параметров: режима прессования и плотности излучения на образец.

Проведенная в [11] серия из 6 анализов стандартного образца гранита GM на масс-спектрометре ЭМАЛ-2 показали, что для масс-спектров GM, как и для любого геологического образца характерны: наличие пиков ионов практически всех массовых чисел, что упрощает идентификацию элементов; наличие сильного фона в области легких масс, связанного с интенсивными ионами основы (это ионы O^+ , Al^+ , Si^+); небольшое число наложений пиков многозарядных ионов более тяжелых элементов на пики однозарядных ионов легких элементов, что обусловлено небольшим содержанием тяжелых элементов в граните GM. Имеет место также присутствие в масс-спектре многоатомных ионов типа $(CO_2)^+$ и $(BaO)^+$.

Уже более тридцати лет геологи все больше и больше используют масс-спектрометрию для получения точных данных об элементном и изотопном

составе пород и минералов. Одним из первых направлений в применении масс-спектров в геологии является определение абсолютного геологического возраста по, так называемому, изотопному методу. Основные принципы этого метода хорошо известны любому физику и заключается в том, что, во-первых, выбранный для изучения минерал должен содержать значительное количество какого-нибудь радиоактивного изотопа, период полураспада которого сравним с геологическим возрастом. Во-вторых, минерал должен иметь такое строение и структурную решетку, чтобы элемент, являющийся стабильным дочерним продуктом распада, легко выделялся из минерала и мог бы идентифицирован и количественно измерен. Хотя имеется ряд элементов, которые могли бы быть в принципе использованы для подобных исследований, но еще в 60-е годы для этих целей были использованы следующие пять изотопов:



Приблизительно 11 % ^{40}K превращается в ^{40}Ar , остальная часть образует ^{40}Ca , которой, как правило, нельзя определить потому, что в минералах, содержащих калий, обычно имеется большое количество кальция не радиоактивного происхождения. Последние два распада включают в себя радиоактивные щелочные металлы, которые часто находятся вместе в слюдах и полевых шпатах. Приведенные выше процессы, служащие для установления геологического возраста минералов, расположены в порядке их значения.

В настоящее время надежными способами определения геологического возраста считаются в основном те, в которых используется масс-спектрометрический анализ дочерних изотопов, выделенных из минерала. Преимущество масс-спектрометрического анализа в том, что именно с помощью такого анализа можно сделать обоснованную поправку на присутствие примесей таких же изотопов нерадиоактивного происхождения. Таким образом, эти методы требуют изотопного анализа элементов в интервале масс от 4 до 208 а.е.м. Гелиевый метод представляется теперь недостаточно точным вследствие потерь гелия, образовавшегося при радиоактивном распаде, из кристаллических решеток. Следовательно, особое значение имеет масс-спектрометрический анализ стабильных продуктов распада для элементов в интервале масс от 36 (изотоп аргона радиоактивного происхождения) до 208 а.е.м. Поскольку при этом необходимо проводить анализы как газов, так и твердых веществ, то на практике для различных анализов необходимо применять разные типы масс-спектрометров.

Отметим, что для подобного рода работ требуется не очень высокая точность. Это обусловлено поправкой на примеси изотопов нерадиоактивного происхождения, которые должны составлять от 0,5 до 1 %, чтобы эта точность оказалась меньше геологической неопределенности, обусловленной изменением минерала за время его жизни и оценкой положения минерала в

цепи геологических превращений. На этом пути необходимо преодолевать две трудности.

Первая трудность состоит в том, что рассеяние в земной коре изотопов, образовавшихся при радиоактивном распаде, приводит к разбавлению таких же изотопов не радиоактивного происхождения, на которых основываются соответствующие поправки, при анализах. Вторая - заключается в том, что в масс-спектре наблюдаются ионы с таким же отношением M/e , как у определяемых изотопов, обусловленные наличием в масс-спектрометре других молекул и элементов.

Анализ аргона представляет собой характерный пример трудностей подобного рода. Известно, что атмосферный аргон содержит три стабильных изотопа массами 36,38 и 40 а.е.м. и содержанием 0,377, 0,063 и 99,600 %, соответственно. Высокое содержание ^{40}Ar является результатом перехода в атмосферу в течении геологических эпох аргона радиоактивного происхождения. Так как аргон является газом, анализ его можно производить на газовом масс-спектрометре с источником иона электронным ударом. Основной трудностью при этом является обеспечение достаточной чувствительности. Полевой шпат или слюда содержат около $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ аргона при нормальных условиях. Если необходимая точность определения общего количества аргона радиоактивного происхождения составляет 1 %, то примесь атмосферного аргона должна быть с точностью до $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$. Величину этой примеси приходится определять по изотопу ^{36}Ar , содержание которого в атмосферном аргоне составляет лишь 0,337 %. Иными словами, анализ образца аргона радиоактивного происхождения заключается в определении содержания всех его изотопов при общем количестве около $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ газа.

Как видно из вышеприведенных реакций, свинец (Pb) представляет особый интерес геофизиков, потому что три его изотопа образуются в природе при распаде урана и тория (Th), а также, потому что является широко распространенным элементом. Например, благодаря изотопному анализу свинца в метеоритах стало возможным определение возраста Земли. Знание изотопного состава свинца в минералах, содержащих этот элемент, позволяет оценить возраст минералов.

Первые масс-спектрографические исследования свинца были проведены Астоном [12] еще в начале XX века. Нир [13] впервые 1938-1941 гг. показал, что изотопный состав свинца чрезвычайно сильно меняется в зависимости от географических областей и от геологических горизонтов. В его исследованиях был применен метод испарения иодида свинца в воздушной системе масс-спектрометра и ионизации паров электронной бомбардировкой.

Нефть и газ являются важными видами энергетического и химического сырья, в значительной степени определяющими уровень экономического развития страны. Поэтому открытие новых месторождений может быть ускорено в результате совершенствования имеющихся и внедрения новых прогрессивных методов, среди которых большими возможностями обладают прямые геохимические методы.

Основоположником прямых геохимических методов поиска нефти и газа по праву называют Соколова В.А. [14], который впервые предложил провести газовую съемку для определения микроконцентраций в поле почвенных отложений углеводородных газов. Это идея была поддержана Губкиным и была создана лаборатория для разработки метода использования аналитической аппаратуры. Действительно, согласно теории геохимических методов поиска, над залежами углеводородов формируется специфическое геохимическое поле, параметры которого можно определять с помощью современных методов исследования (газового; битуминологического; гидрохимического; биохимического; литогеохимического [15]). Каждый из этих методов вносит свой определенный вклад в формирования геохимической картины на стадиях прогнозно-рекогносцировочных и поисково-оценочных работ, направленных на оценку продуктивности конкретных месторождений нефти и газа.

Для поисково-оценочных и детальных геохимических работ в качестве базовой использовали автоматические полевые геохимические станции, в состав которого из измерительных приборов входили хроматографы с пламенно – ионизационным детектором для углеводородных газов и с катарометром для анализа неуглеводородных газов. Каждый из этих приборов был снабжен соответствующими регистрационными блоками.

Отсутствие до недавнего времени высокочувствительных методов и соответствующих средств измерения, а также методов обработки геохимической информации, полученной с помощью одних только хроматографов, приводили к тому, что из 10 пробуренных разведочных скважин продуктивными оказывались в лучшем случае 4.

Отметим, что хроматографический метод, обладающий высокими разделительными свойствами, вполне оправдывал применение его в методах геохимии. Однако детекторы, используемые при этом, ограничены не только по чувствительности, инертности и динамическим диапазоном регистрируемых примесей, но и вносят искажения в хроматограммы.

Эксперименты показывают, что симбиоз хроматографического и масс-спектрометрического методов дает в этом отношении превосходный результат. Действительно, благодаря высоким разделительным свойствам хроматографа в значительной степени снимается проблема наложения масс-спектров сложных компонентов, а высокое идентифицирующее свойство масс-спектрометра нивелирует в этом смысле недостаток хроматографа. Это дало основание специалистам соединить хроматографа и масс-спектрометра в систему хромато-масс-спектрометр (ХМС).

Несмотря на то, что физические принципы методов хроматографии и масс-спектрометрии (особенно с источником ионов электронным ударом) достаточно просты, сочетание их дает простой, чувствительный и удобный прибор для разделения и идентификации сложных смесей. Возможности ХМС таковы, что по отдельным компонентам чувствительность достигает $10^{-10} \div 10^{-11} \%$ [16, 17].

В связи с этим для определения концентраций углеводородных (неуглеводородных) газов, органических и биогеохимических веществ и ряда других продуктов миграции углеводородных газов при прямых геохимических мето-

дах поиска нефтегазовых месторождений в последнее время применяют хромато-масс-спектрометрию. Это дает возможность проводить исследования не по 10-12 показателям, как это было в случае одним хроматографом, а более 20 показателям.

Получив хромато-масс-спектрометрические данные о наиболее информативных показателях и их распределении по глубине, составляется банк данных на основе результатов исследования большого количества скважин. Далее, путем сравнения результатов бурения в реальном масштабе времени с данными банка по специальной программе проводят обработку геохимической информации [18, 19]. При этом, согласно предварительным расчетам, достоверность прогнозов о продуктивности и состава залежи увеличивается не менее, чем до 70 – 80 %.

Применение изложенного метода получения и способа обработки геохимической информации позволит не только сэкономить ресурсы путем прекращения разведочных бурений вне области залежей уже в первых сотнях метров, но и дает возможность определить глубину залежей с точностью 10 - 20 м.

В заключении отметим, что на современном этапе развития масс-спектрометрических методов исследования геологических и геохимических образцов требует использования стандартных образцов для расчета содержания элементов. Это связано с тем, что массовый спектр ионов твердого тела, измеренный масс-спектрометрами с искровым, лазерным источником ионов, не всегда соответствует химическому составу пробы. Причинами этого являются неодинаковый выход ионов различных элементов, связанный с особенностями ионизации атомов (энергией атомизации и потенциал ионизации). Для учета этого несоответствия обычно используют коэффициент относительной чувствительности (КОЧ), который является мерой отклонения измеренного состава от истинного и систематической погрешности, для определения которых необходимо проведение серии экспериментов по анализу стандартных образцов. Далее, на основании статистической обработки результатов находят КОЧ для определенных элементов [20], которые затем используют его для расчета концентрации компонентов в пробе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brawn R. Wolstenholme W.A. // Nature, 1964, v. 201, p. 598.
2. Teylor S.R. // Nature, 1965, v. 205. p. 34.
3. Масс-спектрометрический метод определения следов / Перевод с англ. М., Мир, 1975, 473 с.
4. Dietze H.J., Becker S. Gerstenberger // Inter. Jour. Mass-spectrometer and Processes. 1984, v. 56. No. 3, 243.
5. Чупахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. 1972, М., Атомиздат, 224 с.
6. Нуриев К.З., Нурубейли З.К. Прибор для определения химического состава микрометеоритов в околоземном космическом пространстве // Milli Aviasiya Akademiyasının elmi məcmuəsi, 2006.
7. Ismailov R.A., Nuriyev K.Z. An apparatus and method for research of physical-dynamic parameters and element contents of dust particles on the basis of mass analyses of impact plasma / 2nd International Conference on Technical and Physical Problem in Power Engineering. Tabriz – Iran, 6-8 September 2004, p. 347-348.

8. Термические константы веществ. Справочник. М., Изд. АН СССР, 1963 – 1979 гг.
9. Антипин В.С., Коваленко В.И., Рябчиков И.Д. Коэффициенты распределения редких элементов в магнетических процессах. М., Наука, 1984, 251 с.
10. Gonzemius R.J. Quantitative elemental analysis of powdered geological samples on a Laser mass-spectrometer // *Analit. Chem*, 1988, v. 60, No. 11, p. 1854.
11. Оксенойд К.Г., Сотниченко Е.А. и др. Методика анализа геологических проб. // *Журнал аналит. химии*, 1990, т. 45, в. 6, с. 1197.
12. Астон Ф.В. Масс-спектры и изотопы. Перевод с английского, М., 1948.
13. Nier A.O. et. al. *Rev. Sci. Inst*, 1947, v. 18, p. 212.
14. Соколов В.А. Газовая съемка как метод разведки на нефть // *Труды XVII сессии Международного геологического конгресса*. М., 1937, с. 375-386.
15. Борташевич О.В., Зорькин Л.М., Зубайраев С.Л. и др. Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. М., Недра, 1980, 300 с.
16. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия. 1984, М., Химия, 216 с.
17. Нуриев К.З., Нурубейли Т.К., Колесникова Ю.П., Гулиева Т.М. Газожидкостной хромато-масс-спектрометр для исследования окружающей среды // *Xəbərlər. Məsafədən zondlama üsullarının fiziki-texniki problemləri. AMAKA*, 2006, cild 9, № 1, s. 29-34.
18. Nurubeyli Z.K., Nuriyev K.Z. Neft və qaz yataqlarının axtarışı üçün məlumatların emalı üsulu. Patent 2006a № 102-36.
19. Нуриев К.З., Нурубейли З.К. Способ обработки геохимической информации для нахождения нефтегазовых месторождений // *Проблемы энергетики*, 2006, № 1.
20. Крючкова О.И., Рамендик Г.И., Хромов А.Ю., Черноглазова Г.И. Обработка спектрограмм при многоэлементном искровом масс-спектральном анализе.

GEOLOGİYA VƏ GEOKİMYADA KÜTLƏ SPEKTROMETRİYASI

K.Z.NURİYEV, A.A.XƏLƏFLİ

XÜLASƏ

İşdə yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə və həssaslığa malik kütlə spektrometrik metodun geoloji məsələlərin həllində tətbiqinin geniş vüsət alınmasının səbəbləri və bununla əlaqədar olaraq metodun spesifik xüsusiyyətləri araşdırılmışdır.

Göstərilmişdir ki, geokimyəvi məsələlərin həllində yaxşı nəticələrin alınması üçün xromatoqrafla kütlə spektrometrinin tandemindən istifadə etmək daha məqsədəuyğundur.

MASS-SPECTROMETRY IN GEOLOGY AND GEOCHEMISTRY

K.Z.NURIYEV, A.A.KHALAFLY

SUMMARY

It is shown, that mass-spectrometrical method of analysis, possessing the higher sensitivity and selectivity is used in solution of geological and geochemical tasks for a long time. The features of the method in application to solid substances, including geological rocks and minerals are considered.

It is also shown, that for solution of geochemical tasks the more appropriate is tandem of chromatography and mass-spectrometry.