

روش های تجزیه ای در ژئوشیمی

در این مبحث رایج ترین روش‌های تجزیه ای جهت راهنمایی کسانی که مبادرت به تجزیه ژئوشیمیایی می کنند، بازنگری می شوند. خلاصه ای از این روش ها و مناسب بودن آنها برای عناصر خاص، در جدول ۱ آورده شده است. این بررسی به بحث در مورد مزیت نسبی روش‌های تجزیه‌ای متفاوت منتهی می شود. ولی ابتدا لازم است معیارهایی را در نظر بگیریم که به وسیله آنها یک روش تجزیه ای خاص ارزیابی می شود. در این مبحث که در آن داده های ژئوشیمیایی برای استنباط فرآیندهای ژئوشیمیایی به کار می روند، آنچه مهم است کیفیت داده هاست. کیفیت داده ها از لحاظ دقت، صحت و حد آشکار سازی سنجیده می شود.

دقت به قابلیت تکرارپذیری اندازه گیریها ارتباط دارد. به عبارت دیگر، دقت، توانایی تکرارپذیری روش بوده و به وسیله اندازه گیریهای مجدد نمونه تعیین می شود. عامل محدود کننده دقت، آمار شمارش دستگاه اندازه گیری مورد استفاده است. دقت به وسیله ضریب انحراف که صد برابر انحراف استاندارد تقسیم بر میانگین است، تعیین می شود (تیل، ۱۹۷۴) که به عنوان انحراف استاندارد نسبی معروف است (جارویس و لیلیامز، ۱۹۸۹). یک روش معمول دیگر، مساوی گرفتن دقت با یک انحراف استاندارد از میانگین است (نورمن و همکاران، ۱۹۸۹). بهتر است بین دقت به دست آمده در طول یک جلسه تجزیه (قابلیت تکرارپذیری) و دقت در طول چند روز یا چند هفته (توانایی تکرار یکسان) تمایز قائل شد.

صحت، به دست آوردن جواب درست است. صحت تخمینی است بر اینکه مقدار اندازه گیری شده توسط ما تا چه حد به مقدار واقعی نزدیک است. دانستن مقدار صحیح ممکن است خیلی مشکل باشد اما معمولاً با رجوع به مقادیر ثبت شده برای استانداردهای جهانی ژئوشیمیایی مرجع، صورت می گیرد (برای مثال گوین داراجو، ۱۹۸۴ و ابی، ۱۹۸۹ را ببینید). البته این امکان وجود دارد که نتایجی دقیق اما غیر صحیح حاصل شود. در اکثر مطالعات زمین شناسی، دقت بسیار مهم تر از تفاوت کوچک در غلظت مطلق است زیرا در صورتی که تمام داده ها از یک آزمایشگاه به دست آمده باشند، اختلافات نسبی در شیمی سنگ می توانند برای استنباط فرآیندهای ژئوشیمیایی به کار روند.

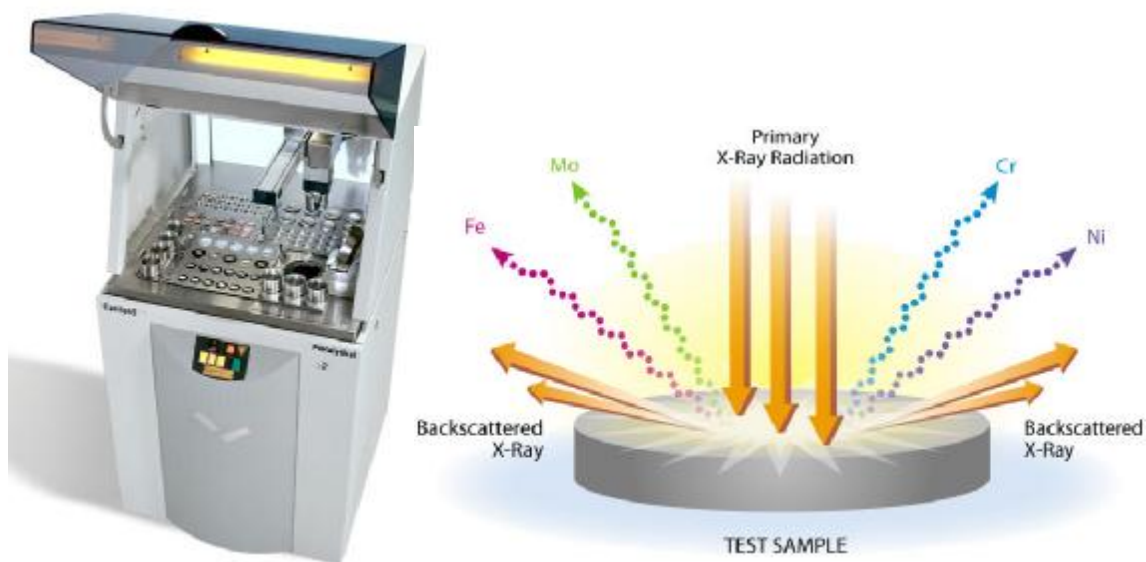
حد آشکار سازی، کمترین غلظتی است که می تواند به وسیله یک روش خاص اندازه گیری شود و تابعی از تراز نوفه زمینه نسبت به یک سیگنال عنصر است (نوریش و چپل، ۱۹۶۷). روش های تجزیه ای اصلی رایج به طور خلاصه در زیر توصیف می شوند.

• فلورسان پرتو ایکس (XRF):

در حال حاضر طیف سنجی فلورسان پرتو X (XRF) رایج ترین روش تجزیه برای تعیین شیمی عناصر اصلی و کمیاب نمونه های سنگی است. این روش، کارآمد و مفید بوده و می تواند

بیشتر از ۸۰ عنصر را در گستره ای وسیع از حساسیت تجزیه کرده و غلظتهایی از ۱۰۰٪ تا چند ppm (قسمت در میلیون) را تعیین کند. همچنین این روش سریع بوده و تعداد زیادی تجزیه دقیق در مدت زمان نسبتاً کوتاه صورت می دهد. محدودیت مهم این است که عناصر سبکتر از Na (عدد اتمی = ۱۱) با XRF تجزیه نمی شوند. درباره روش XRF، بازنگری های برجسته ای به وسیله نوریش و چپل (۱۹۷۷)، ترتیان و کلیس (۱۹۸۲)، ویلیامز (۱۹۸۷) و احمد علی (۱۹۸۹) صورت گرفته است.

اساس طیف سنجی فلورسان پرتو X، برانگیختن نمونه توسط پرتو X است. یک باریکه پرتو X اولیه، پرتوهای X ثانوی ای (فلورسان پرتو X) را تولید می کند که طول موج آنها مشخص کننده عناصر موجود در نمونه است. شدت پرتو X برای تعیین غلظت عناصر موجود به کار می رود و این کار از طریق رجوع به استانداردهای سنجه بندی و تصحیحات مناسب برای خطاهای دستگاهی و اثراتی که ترکیب شیمیایی نمونه روی شدت انتشار پرتو X می گذارد، انجام می گیرد.



روش دیگر این است که پرتوهای X می توانند بدون تفکیک به فرکانس های مختلف با استفاده از آشکارسازی که انرژی و شدت پرتو X را اندازه گیری می کند، آشکار شوند. این روش بنام فلورسان پرتو X پراش انرژی شناخته شده و در حال حاضر برای تجزیه عناصر کمیاب رایج، تحت مطالعه است (پوتس و همکاران، ۱۹۹۰).

در تجزیه XRF تیپیک نمونه های سنگی، آماده سازی سنگ به دو صورت متفاوت انجام می شود: یک قرص پودر فشرده برای تجزیه عناصر کمیاب (لیک و همکاران، ۱۹۶۹) و یک قرص شیشه ای برای تجزیه عناصر اصلی که از طریق مخلوط کردن پودر نمونه با متابورات یا تترابورات تهیه می شود (نوریس و هاتون، ۱۹۶۹؛ کلیس، ۱۹۸۹). عناصر اصلی با استفاده از

یک لامپ پرتو X تعیین می شوند در حالی که اندازه گیری عناصر کمیاب با یک یا چند لامپ متفاوت صورت می گیرد. لامپ های پرتو X حساس بوده و برای حفظ دوام آنها، تعویضشان باید خیلی کم صورت گیرد. بنابراین داده ها معمولاً در طول چند هفته یا چند ماه و به صورت گروهی به دست می آیند.

جدول ۱ عناصری که به سهولت به وسیله XRF، INAA، IDMS، AAS، ICP، ICP-MS تجزیه می شوند.

عنصر علامت عدد اتمی			XRF	INAA	IDMS	AAS	ICP	ICP-MS
1	H	Hydrogen						
2	He	Helium						
3	Li	Lithium				x	x	x
4	Be	Beryllium				x		
5	B	Boron						x
6	C	Carbon						
7	N	Nitrogen						
8	O	Oxygen						
9	F	Fluorine						
10	Ne	Neon						
11	Na	Sodium	x			x	x	
12	Mg	Magnesium	x			x	x	
13	Al	Aluminium	x			x	x	
14	Si	Silicon	x			x	x	
15	P	Phosphorus	x				x	
16	s	Sulphur	x					
17	cl	Chlorine	x					
18	Ar	Argon						
19	K	Potassium	x			x		
20	Ca	Calcium	x			x		
21	Sc	Scandium	x	x				
22	Ti	Titanium	x			x	x	
23	V	Vanadium	x			x	x	
24	Cr	Chromium	x	x		x	x	x
25	Mn	Manganese	x			x	x	
26	Fe	Iron	x			x	x	
27	Co	Cobalt	x	x		x	x	
28	Ni	Nickel	x	x		x	x	
29	Cu	Copper	x			x	x	
30	Zn	Zinc	x			x	x	
31	Ga	Gallium	x					
32	Ge	Germanium	x					

33	As	Arsenic	x					
34	Se	Selenium						
35	Br	Bromine						
36	Kr	Krypton						
37	Rb	Rubidium	x		x	x		x
38	Sr	Strontium	x		x	x	x	x
39	Y	Yttrium	x				x	x
40	Zr	Zirconium	x				x	x
41	Nb	Niobium	x				x	x
42	Mo	Molybdenum						
43	Tc	Technetium						
44	Ru	Ruthenium		x				
45	Rh	Rhodium						
46	Pd	Palladium		x				
47	Ag	Silver		x				
48	Cd	Cadmium						
49	In	Indium						
50	Sn	Tin						
51	Sb	Antimony	x					
52	Te	Tellurium						
53	I	Iodine						
54	Xe	Xenon						
55	Cs	Caesium	x					x
56	Ba	Barium	x			x	x	x
57	La	Lanthanum	x	x	x		x	x
58	Ce	Cerium	x	x	x		x	x
59	Pr	Praseodymium					x	x
60	Nd	Neodymium	x	x	x		x	x
61	Pm	Promethium						
62	Sm	Samarium	x	x	x		x	x
63	Eu	Europium		x	x		x	x
64	Gd	Gadolinium		x	x		x	x
65	Tb	Terbium		x				x
66	Dy	Dysprosium		x	x		x	x
67	Ho	Holmium					x	x
68	Er	Erbium			x		x	x
69	Tm	Thulium		x				x
70	Yb	Ytterbium		x	x		x	x
71	Lu	Lutetium		x	x		x	x

72	Hf	Hafnium		x				x
73	Ta	Tantalum		x				x
74	W	Tungsten						
75	Re	Rhenium		x				
76	Os	Osmium		x				x
77	Ir	Iridium		x				
78	Pt	Platinum		x				
79	Au	Gold		x				
80	Hg	Mercury						
81	Tl	Thallium						
82	Pb	Lead	x		x	x		x
83	Bi	Bismuth						
84	Po	Polonium						
85	At	Astatine						
86	Rn	Radon						
87	Fr	Francium						
88	Ra	Radium						
89	Ac	Actinium						
90	Th	Thorium	x	x	x			X
91	Pa	Proactinium						
92	U	Uranium	x	x	x			x

• **تجزیه به روش فعال سازی نوترونی (INAA, RNAA):**

تجزیه به وسیله فعال سازی نوترونی یک روش حساس و کارآمد برای تجزیه سنگ است و اغلب برای عناصر کمیاب سنگها به کار می رود و می تواند تعداد زیادی از عناصر را به طور همزمان و بدون تخریب نمونه تعیین کند. دو رهیافت وجود دارند: تجزیه فعال سازی نوترونی

ابزاری (INAA) با استفاده از پودر سنگ یا کانی؛ تجزیه فعال سازی نوترونی رادیوشیمیایی (RNAA) که مستلزم جدایش شیمیایی عناصر انتخابی است. گستره عناصر تجزیه شده در جدول ۱ آورده شده و روش ها به



تفصیل توسط موک (۱۹۸۰) توصیف شده اند.

در تجزیه فعال سازی نوترونی ابزاری (INAA) حدود ۱۰۰ میلی گرم از نمونه سنگ یا کانی پودر شده و به همراه استانداردها در مسیر یک جریان نوترونی در رآکتور نوترونی قرار می گیرند. نمونه و استانداردها به مدت حدود ۳۰ ساعت در معرض تابش قرار می گیرند. جریان نوترون سبب ایجاد ایزوتوپهای جدید رادیواکتیو با طول عمر کوتاه از عناصر موجود می شود که پرتو گاما تابش می کنند. ایزوتوپ های خاص توسط پرتوهای تابش شده از آنها شناسایی می شوند و شدت این تابش ها متناسب با مقدار ایزوتوپ های موجود است. طیف سنجی پرتو گاما (شمارش) در مجموعه فواصل زمانی (چند ساعت، چند روز و چند هفته) بعد از تابش صورت می گیرد تا ایزوتوپ های با نیمه عمر متفاوت اندازه گیری شوند.

تصحیحاتی برای خطوط همپوشان در طیف، اعمال شده و غلظت ها از طریق مقایسه با استانداردهایی که به طور همزمان با نمونه مجهول تجزیه شده اند، تعیین می شوند. این روش خصوصاً برای عناصر کمیاب خاکی، عناصر گروه پلاتین و تعدادی از عناصر با شدت میدان بالا حساس است.

زمانی که غلظت عنصری کمتر از حدود ۲ ppm باشد ممکن است یک جدایش شیمیایی پس از تابش و قبل از شمارش روی نمونه صورت گیرد. این رهیافت، تجزیه فعال سازی نوترونی رادیوشیمیایی نامیده می شود و حساسیت بالایی نیز دارد.

• **طیف سنجی گسیل پلاسمای جفتیده القائی (ICP):**

طیف سنجی گسیل پلاسمای جفتیده القائی یک روش نسبتاً جدید با کارایی خیلی زیاد در ژئوشیمی است. در اصل، این روش توانایی اندازه گیری اکثر عناصر موجود در جدول تناوبی را با حدود آشکارسازی پایین و دقت خوب در گستره چندین مرتبه بزرگی، داراست. در این روش، عناصر به طور همزمان اندازه گیری می شوند و یک تجزیه کامل در فاصله حدود ۲ دقیقه صورت می گیرد. لذا این، روش سریعی است. توصیف کاملی از این روش و کاربرد آن به وسیله والش و هووی (۱۹۸۰) و تامپسون و والش (۱۹۸۳) ارائه شده است.



طیف سنجی گسیلی ICP یک روش "شعله ای" با دمای شعله در محدوده ۱۰۰۰۰k - ۶۰۰۰ است. همچنین، این روش یک روش انحلالی بوده و روش های استاندارد انحلال سیلیکاتها در آن به کار می روند. محلول نمونه به صورت هوامیز توسط یک پاشنده به درون پلاسما آرگون هدایت می شود. پلاسما جفتیده القائی، جریانی از اتمهای آرگون است که به وسیله گرمای القائی یک سیم پیچ با فرکانس رادیویی گرم می شود و به وسیله یک جرقه تسلا با فرکانس بالا، مشتعل می شود. نمونه در پلاسما آرگون از هم پاشیده شده و تعداد زیادی خطوط طیفی اتمی و یونی برانگیخته می شوند. خطوط طیفی به وسیله گستره ای از تقویت کننده های نوری آشکار شده و با خطوط سنجه بندی مقایسه و شدت آنها به غلظت تبدیل می شود.

• اسپکتروفتومتری جذب اتمی (AAS):

اسپکتروفتومتری جذب اتمی بر اساس این مشاهده است که اتمهای یک عنصر می توانند تابش الکترومغناطیسی را جذب کنند. این پدیده زمانی رخ می دهد که عنصر اتمیزه شود و طول موج نور جذب شده، مشخصه هر عنصر است. بنابراین، اسپکتروفتومتری جذب اتمی از یک ابزار اتمیزه کننده، یک منبع نور و یک آشکارساز تشکیل یافته است. کاهش عکس العمل آشکار ساز (در اثر جذب اتمی) در حین اتمیزه کردن یک نمونه در یک باریکه نور، می تواند سنجه بندی شود و حساسیت آن در حدود ppm است. نمونه به صورت محلول آماده شده و از طریق ذره پاش مکیده می شود و در شعله ای از استیلن- هوا یا استیلن- اکسید نیتروژن پاشیده و اتمیزه می شود. این روش به طور مفصل توسط پرایس (۱۹۷۲) توصیف شده است. در استفاده از AAS برای تجزیه سیلیکات ها، دو محدودیت وجود دارد. اولاً نمونه باید به صورت محلول آماده شود و ثانیاً اختصاصی یک عنصر است یعنی در آن واحد فقط یک عنصر تجزیه می شود گرچه محدودیت اخیر را می توان با تعبیه دستگاه هایی با نگهدارنده های لامپهای کاتدی چندگانه تا حدودی برطرف کرد.



فهرست عناصری که با سهولت نسبی به وسیله AAS قابل اندازه گیری هستند، در جدول ۱ آورده شده است. برای مثال مشاهده می شود که تمام عناصر اصلی به جز P قابل اندازه گیری بوده و حد آشکار سازی برای Na, K, Mg و Ca بسیار پایین است. روش هایی نیز وجود دارند که می توان در آنها تمام عناصر اصلی را از یک محلول مشخص کرد. هر چند که باید برای هر عنصر لامپ کاتدی را تعویض کرد. عناصر کمیاب V, Sr, Rb, Pb, Ni, Li, Cu, Cr, Co, Zn و Be, Ba نیز به سهولت تعیین می شوند.

AAS توان رقابت با روش های خیلی سریع تجزیه سیلیکاتها مانند XRF و ICP را ندارد با این وصف به علت این که AAS از نظر سرمایه اولیه لازم و نیز هزینه های جاری نسبتاً ارزان است، بکرات در یکی از موارد خاص زیر کاربرد می یابد:

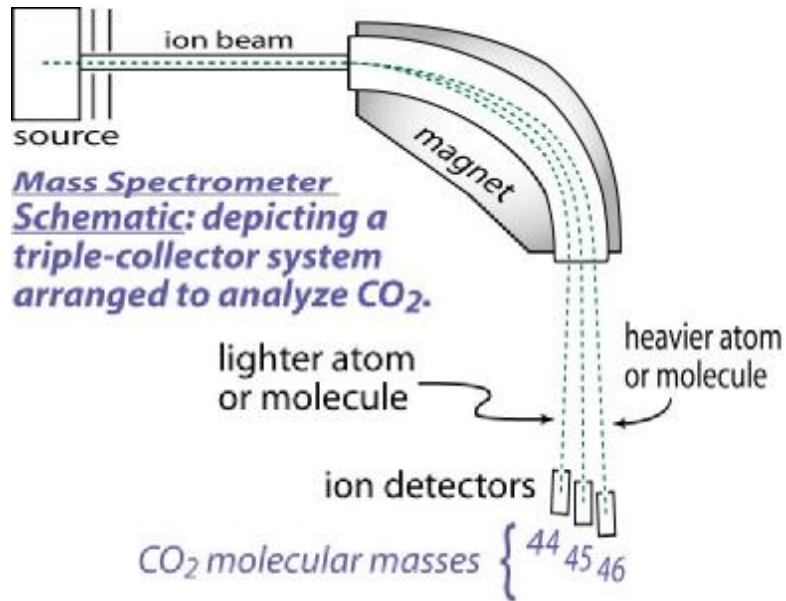
۱) تعیین عناصر سبک مانند Be و Li که عدد اتمی آنها برای اندازه گیری با XRF بسیار کم است.

۲) تجزیه معمول فلزات واسطه که به راحتی از خاک و رسوبات رودخانه ای شسته می شوند. این روش معمولاً در اکتشافات ژئوشیمیایی به کار می رود.

۳) تجزیه عناصر کمیاب غیر رایج که از کاربردهای خاص AAS بوده و در آن (برای مثال) نمونه داخل یک تنور گرافیکی متمیزه می شود. این کار سبب پایین آمدن حد آشکار سازی برای عناصری می شود که اندازه گیری آنها با روش های تجزیه ای دیگر مشکل است.

• طیف سنجی جرمی:

طیف سنجی جرمی در اشکال گوناگون، مؤثرترین روش برای اندازه گیری نسبت های ایزوتوپی است. معمولاً، ابتدا جدایش شیمیایی عنصر مورد نظر صورت می گیرد. یون های باردار عنصر مورد تجزیه یا از طریق بمباران نمونه گازی به وسیله الکترون ها (با منبع گازی) و یا از طریق تبخیر نمونه روی یک رشته گداخته از فلزی با نقطه ذوب بالا (با منبع جامد)، تولید می شوند. باریکه یونی در مسیر یک لوله خمیده از میان یک آهن ربای الکتریکی بسیار قوی که اتمها را بر اساس جرمشان از هم تفکیک می کند، شلیک می شود. به این ترتیب یک طیف جرمی تولید می شود که در آن، یون های سبک تر با شعاع انحنای کمتری نسبت به یون های سنگین تر منحرف می شوند. محاسبه نسبت ایزوتوپی از طریق آشکارسازی کمی سیگنال در دو یا چند عدد جرمی امکان پذیر می شود. طیف سنجی جرمی با منبع گازی برای مطالعه ایزوتوپ های پایدار و زمین شناسی ایزوتوپی آرگون به کار می رود، در حالی که طیف سنجی جرمی با منبع جامد، در سایر کاربردهای ژئوکرونولوژی و زمین شناسی ایزوتوپی (U-Pb, Pb-Pb, Rb-Sr & Sm-Nd) و تجزیه عناصر کمیاب با رقیق شدگی ایزوتوپی، مورد استفاده قرار می گیرد.



• **طیف سنجی جرمی رقیق شدگی ایزوتوپی (IDMS):**



طیف سنجی جرمی رقیق شدگی ایزوتوپی، صحیح ترین و حساس ترین روش تجزیه عناصر کمیاب است و به ویژه برای سنجش غلظت‌های خیلی پایین مناسب می باشد. این روش تا حدی با تفصیل توسط هندرسون و پانک هورست (۱۹۸۴) توصیف شده و بر اساس افزودن یک ردیاب ایزوتوپی یا نمونه شاخص به نمونه است. نمونه شاخص شامل غلظت مشخصی از یک عنصر خاص با ترکیب ایزوتوپی معلوم

است. اگر مقدار مشخص از یک نمونه شاخص با مقدار معلومی از نمونه (مجهول) مخلوط شده و نسبت ایزوتوپی مخلوط حاصل تعیین شود، غلظت عنصر در نمونه (مجهول) را می توان محاسبه کرد.

این روش خصوصاً در تعیین فراوانی REE (عناصر کمیاب خاکی) در غلظت‌های کم مفید است هرچند که چهار عنصر REE (Pr، Tb، Ho و Tm) تک ایزوتوپی هستند و نمی توانند به وسیله این روش تجزیه شوند. ضعف اصلی این است که حتی با طیف سنجی جرمی خودکار، این روش، وقت گیر و گرانهاست و لذا برای اندازه گیری‌های مورد استفاده قرار می گیرد که جهت نسخه بندی روش‌های سریعتر به کار می روند.

• طیف سنجی جرمی گسیل پلاسمای جفتیده القائی (ICP-MS):

ICP-MS یک روش نسبتاً جدید است که از توسعه طیف سنجی گسیل پلاسمای جفتیده القائی به وجود آمده است (دیت و جارویس، ۱۹۸۹). این روش به طور افزاینده ای به عنوان ابزاری برای تجزیه عناصر کمیاب و ایزوتوپها مورد استقبال قرار می گیرد و این به خاطر حد



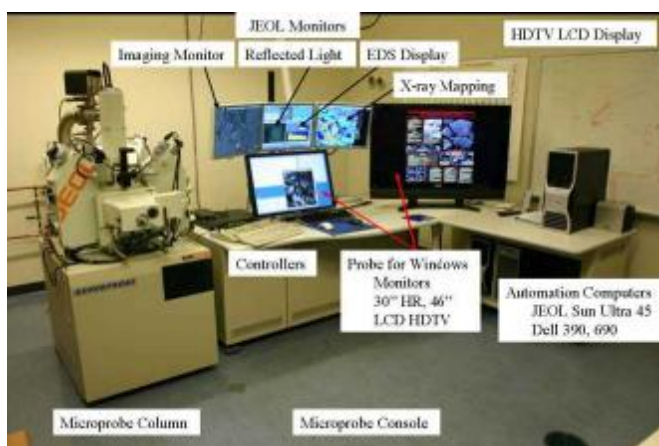
آشکار سازی بسیار پایین و صحت و دقت خوب این روش است. روش فوق برای تجزیه دامنه گسترده ای از عناصر کمیاب در یک محلول منفرد به کار می رود و مقدار کمی نمونه لازم دارد (جنر و همکاران، ۱۹۹۰). یونهای موجود در پلاسمای از طریق یک سوراخ به اندازه سوراخ سوزن به داخل یک سیستم خلأ کشیده شده و به وسیله یک عدسی یونی در درون طیف سنج جرمی متمرکز می شوند.

• طیف سنجی جرمی با منبع جرقه ای (SSMS):



این روش تجزیه ای، استفاده خیلی کمی در ژئوشیمی دارد اما در تجزیه عناصر کمیاب به کار می رود. روش فوق توسط تیلور و گورتن (۱۹۷۷) توصیف و مزایای آن به وسیله کرونبورگ و همکاران (۱۹۸۸) و جچوم و هافمن (۱۹۸۹) بحث شده است. این روش توانایی اندازه گیری همزمان حدود ۴۰ عنصر کمیاب را داشته و حساسیت بالا با حد آشکار سازی ۱۰ ppb- دارد و با مقادیر کوچکی از نمونه صورت می گیرد و زمانی که از تکنیک رقیق شدگی ایزوتوپی استفاده می شود صحت و دقت آن بالا است (% $\pm 2/5$). در این روش نمونه با گرافیت شاخص مخلوط شده و به صورت الکترودهای میله ای شکل (به عنوان سوخت) در می آید. بین دو الکتروده نمونه تخلیه الکتریکی ایجاد می شود. عناصر بر اساس جرمشان به وسیله صفحات عکاسی که در سطح کانونی طیف سنج جرمی قرار گرفته اند، آشکار می شوند. به این ترتیب، طیف جرمی تجزیه شده و شدت یونها از سیاهی خطوط موجود روی صفحات عکاسی تعیین می شود.

• تجزیه میکروپروب الکترونی:



اساس تجزیه میکروپروب الکترونی بسیار شبیه به فلورسان پرتو X است با این تفاوت که به جای باریکه پرتو X، نمونه به وسیله باریکه ای از الکترونها برانگیخته می شود. پرتوهای X ثانویه مطابق با طول موجشان تجزیه شده و بخش قله ای آن نسبت به یک استاندارد شمرده شده و شدت آنها به غلظت تبدیل می شود و

تصحیحات مناسبی نیز برای زمینه اعمال می شود (لانق، ۱۹۶۷). تجزیه میکروپروب الکترونی پراش- انرژی از یک طیف انرژی به ازای شدت (به جای طول موج به ازای شدت) استفاده می کند و تعیین همزمان عناصر مورد نظر را ممکن می سازد. این روش تجزیه، بسیار سریعتر است اما دقت کمتری نسبت به روش طول موج دارد.

تجزیه میکروپروب الکترونی اساساً برای تجزیه عناصر اصلی کانی به کار می رود، گرچه این روش برای تجزیه عناصر اصلی موجود در نمونه های سنگی ذوب شده نیز مورد استفاده قرار می گیرد. میکروپروب الکترونی در اصل ابزاری برای تجزیه عناصر کمیاب نیست. مزیت اصلی آن این است که دارای قدرت تفکیک مکانی بسیار بوده و معمولاً یک باریکه الکترونی با قطر $1-2 \mu\text{m}$ در آن به کار می رود. این بدان معنی است که نمونه های بینهایت ریز نیز می توانند تجزیه شوند. تجزیه رایج نمونه های سنگی به وسیله میکروپروب الکترونی محدود به تجزیه عناصر اصلی شیشه های طبیعی و مصنوعی است. برای به حداقل رساندن مشکل ناهمگنی شیشه، در این مورد معمولاً یک باریکه الکترونی غیر متمرکز به کار می رود. تجزیه میکروپروب الکترونی شیشه های سیلیکاته اهمیت خاصی در پترولوژی تجربی دارد، گرچه گاهی هم قرص های حاصل از ذوب پودر سنگ نیز برای تجزیه عناصر اصلی به کار می روند. استادیگل و برایون (۱۹۸۱) نشان دادند که نتایج حاصل از کاربرد اخیر، مشابه نتایج تجزیه XRF است. بندر و همکاران (۱۹۸۴) انحرافات استاندارد در اندازه گیری میکروپروب الکترونی ترکیب شیمیایی شیشه بازالتی با استفاده از یک باریکه $25 \mu\text{m}$ را بدین صورت ذکر کرده اند: $\text{CaO}(\%0.2)$ ، $\text{MgO}(\%0.5)$ ، $\text{FeO}(\%0.15)$ ، $\text{TiO}_2(\%0.4)$ ، $\text{Al}_2\text{O}_3(\%0.16)$ ، $\text{SiO}_2(\%0.3)$ ، $\text{Na}_2\text{O}(\%0.5)$. حدود آشکار سازی ممکن است با استفاده از زمان شمارش طولانی و اندازه گیری دقیق زمینه به محدوده عناصر کمیاب نیز برسد (مرلت و بودینیر، ۱۹۹۰).

• میکروپروب یونی:



تکنولوژی میکروپروب یونی از نظر تجارتي در اواخر دهه ۱۹۶۰ توسعه یافت اما تنها در ۵ تا ۱۰ سال اخير با ژئوشيمي ارتباط پيدا کرده است. میکروپروب یونی، دقت و صحت طيف سنجی جرمی را با تفکیک مکانی خیلی ظریف میکروپروب الکترونی در هم می آمیزد. معمولاً این روش در زمینه های ژئوکرونولوژی، ژئوشيمي ایزوتوپهای پایدار، تجزیه عناصر کمیاب و

نیز در مطالعه پخش عناصر در کانیها به کار می رود. بررسی این روش و کاربردهای آن به وسیله رید (۱۹۸۹) و هینتون (۱۹۹۰) صورت گرفته است. یک باریکه به دقت متمرکز شده از یونهای اکسیژن، ناحیه ای از نمونه را (به طور قراردادی با قطر $30\text{ }\mu\text{m}$ - $20\text{ }\mu\text{m}$) بمباران کرده و سبب گسیل یونهای ثانویه می شود. فرایند یونش که به نام اسپوترینگ شناخته می شود، چاله کوچکی در سطح نمونه حفر می کند. طیف جرمی یون ثانویه تجزیه شده و توسط طیف سنج جرمی یون ثانویه (SIMS)، ترکیب ایزوتوپی نمونه تعیین می شود. با این حال پیچیدگی بزرگی در ربط دادن طیف یون ثانویه به ترکیب مواد سیلیکاته وجود داشته و بیشترین زمان بین گسترش اصلی تکنولوژی میکروپروب یونی و کاربرد آن در علوم زمین، صرف حل این مشکل شده است.

• انتخاب یک روش تجزیه ای مناسب:

انتخاب یک روش تجزیه ای در ژئوشيمي، کلاً بستگی به طبیعت مسائلی دارد که باید حل شوند. مهم این است که بدانیم چه عناصری باید تجزیه شوند، غلظت تقریبی مورد انتظار آنها چقدر است و نتایج چه دقتی باید داشته باشند. ملاحظات دیگر مانند تعداد نمونه های تجزیه شونده و سرعت تجزیه نیز باید در نظر گرفته شوند.

در تجزیه عناصر اصلی، انتخاب بین فلورسان پرتو X و طیف سنجی گسیل پلاسمای جفتیده القائی است. برای تجزیه به روش XRF، باید نمونه به صورت قرص شیشه ای حاصل از ذوب آماده شود اما در ICP، نمونه به صورت محلول است. روش ICP بسیار سریع بوده و در عوض روش XRF دقیق تر است (تامپسون و والش، ۱۹۸۳).

برای تجزیه عناصر کمیاب، امکان انتخاب بسیار بیشتر بوده و این روش ها وجود دارند:

XRF، INAA، RNAA، AAS، ICP، IDMS، SSMS و احتمالاً ICP-MS. بسته به اینکه چه عناصری مورد تجزیه قرار می گیرند، روش های XRF و ICP بسیار کارآمد بوده و برای تعداد زیادی از عناصر، دارای دقت خوب و حد آشکار سازی پایین هستند. با این حال، عناصر سبک تر از Na به وسیله XRF قابل سنجش نیستند و برای آنها باید روش AAS یا ICP مورد استفاده قرار گیرد. عناصری که در غلظت کم حضور دارند نیازمند روش های تجزیه با حد آشکار سازی پایین مانند INAA، RNAA، IDMS و یا SMSS هستند. برای گروه عناصر کمیاب خاکی رایج، IDMS دقیقترین روش اما وقت گیر است و تمام اعضای این گروه با این روش قابل اندازه گیری نیستند. RNAA نیز نتایج بسیار دقیق در غلظتهای پایین به دست می دهد. سایر روش هایی که معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند قبل از تجزیه نیاز به جدایش عناصر REE به وسیله معاوضه یونی داشته و هر دو روش تجزیه ICP (والش و همکاران، ۱۹۸۱؛ زاچمن، ۱۹۸۸؛ رولنتس، ۱۹۸۹) و XRF (رابینسون و همکاران، ۱۹۸۶) نتایج خوبی می دهند. نسبتهای ایزوتوپی همیشه با استفاده از نوعی طیف سنجی جرمی تجزیه می شوند.

• منابع خطا در تجزیه ژئوشیمیایی:

نتایج تجزیه ای اشتباه (خطادار) ممکن است به چند دلیل حاصل شوند که در زیر اجمالاً توضیح داده می شوند.

• آلاینش:

آلاینش در طول آماده سازی نمونه، یک منبع مهم خطا در تجزیه ژئوشیمی است. به احتمال زیاد این اتفاق در طول خرد کردن و پودر کردن نمونه رخ می دهد که هم به صورت آلاینش منتقل شده از نمونه هایی که قبلاً آماده شده اند و هم از خود دستگاه آسیاب، ناشی می شود. آلاینش منتقل شده، توسط تمیز کردن دقیق و یا آلوده کردن دستگاه با نمونه ای که خرد یا آسیاب خواهد شد، مرتفع می شود. آلاینش در طول آسیاب نمونه را فقط به وسیله کیفیت سطح آسیاب کننده می توان کنترل کرد. برای تجزیه هایی با بیشترین دقت، آسیاب باید در آگات صورت گیرد اما این روش دشوار و گرانبهاست. به علاوه حتی آگات نیز ممکن است آلاینش کمی ایجاد کند (جچوم و همکاران، ۱۹۹۰). کاربرد تنگستن، یک ماده پودر کننده ریاح هم در هاون خرد کننده و هم در آسیاب حلقه ای بوده و آلودگی قابل ملاحظه W، Co، Ta، Sc و مقدار جزئی Nb را سبب می شود (بیسبت و همکاران، ۱۹۷۹؛ هیکسون و جوراس، ۱۹۸۶؛ نورمن و همکاران، ۱۹۸۹؛ جچوم و همکاران، ۱۹۹۰). علاوه بر این، خطوط طیفی W روی خطوط عناصر دیگر می افتد و سبب افزایش مجازی غلظت می شود مگر اینکه این مورد تشخیص داده شود. فولاد کروم، مقادیر قابل ملاحظه ای Cr و Fe، مقادیر متوسطی Mn و مقدار جزئی Dy و فولاد با کربن بالا، مقادیر بالایی Fe، Cr، Cu، Mn، Zn و مقدار جزئی Ni وارد محیط می کند (هیکسون و جچوم، ۱۹۸۶).

منابع دیگر آلاینش، در طبیعت هستند و آن زمانی است که نمونه به وسیله پوشش نازکی از رسوبات ناشی از محلولهای آب زیرزمینی یا آب دریا پوشیده می شود. این مورد به وسیله شستشوی تکه های سنگ بعد از بریدن و قبل از پودر کردن با HCl یک مولار، به مدت چند دقیقه مرتفع می شود. آلاینش به وسیله معرفهای ناخالص مصرف شده در انحلال و آماده سازی نمونه، نیز حتی با وجود استفاده از مواد شیمیایی فوق العاده خاص می تواند مهم باشد.

اندازه گیری مقدار آلاینش ناشی از این منبع را می توان به وسیله تجزیه خود معرفها در رفتهای مورد مصرف در آماده سازی و تعیین ترکیب شیمیایی استاندارد رقیق شده انجام داد.

• **سنجه بندی:**

تمام روشهای تجزیه ای توصیف شده در بالا، بجز طیف سنجی جرمی، غلظتها را نسبت به استاندارد با غلظت مشخص یا نسبت به منحنی سنجه بندی می سنجند و این منحنی نیز بر اساس استانداردهایی با غلظت معلوم رسم شده است. استانداردهای مورد استفاده در ترسیم منحنی های سنجه بندی، یا معرف های خیلی خالص شیمیایی هستند و یا در نمونه هایی که در آنها تأثیرات زمینه مهم است، نمونه های محلی خوب تجزیه شده و یا نمونه های بین المللی مرجع، به عنوان استاندارد به کار می رود (گوین داراجو، ۱۹۸۴؛ اپی، ۱۹۸۹). در بعضی موارد، باید استانداردها با استفاده از روشهای بسیار دقیق تجزیه شوند. روشن است که صحت تجزیه نهایی بستگی به صحت تجزیه استانداردهای مورد مصرف در سنجه بندی داشته و خطاهای سیستماتیک براحتی می توانند وارد شوند.

• **همپوشی قله:**

در اکثر روشهای تجزیه ای مورد استفاده در ژئوشیمی، سعی اندکی در جدایش عنصر مورد تجزیه از بقیه سنگ یا کانیهای نمونه صورت می گیرد. تنها مورد استثناء، در طیف سنجی جرمی است. بنابراین امکان تداخل خطوط طیفی یا قله ها وجود دارد و در نتیجه مقادیر اندازه گیری شده، در اثر همپوشی با قله اضافی عنصر دیگر موجود در سنگ به طور مجازی بالا خواهند بود. تأثیر این تداخلات باید محاسبه و رفع شود.

• **آشکار سازی خطاهای موجود در داده های ژئوشیمیایی:**

خطاهای موجود در یک سری داده ژئوشیمیایی می توانند از طریق آماده سازی و تجزیه کردن نمونه های بین المللی مرجع و یا نمونه های محلی دقیقاً تجزیه شده، به همراه نمونه های مجهول آشکار شوند. در داده های منتشر شده، تشخیص خطاها خیلی مشکل است مگر اینکه مؤلف، مقادیر استانداردهای بین المللی مرجع را ذکر کند.

منبع: کاربرد داده های زمین شیمیایی، رولینسون، هیو ریچارد، ترجمه علیرضا کریم زاده ثمرین