

Klasifikacija meteorita spektroskopijom laserski induciranog sloma medija

Gudlin, Lovro

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:888152>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Lovro Gudlin

Klasifikacija meteorita spektroskopijom
laserski induciranog sloma medija

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI
STUDIJ FIZIKA; SMJER: NASTAVNIČKI

Lovro Gudlin

Diplomski rad

Klasifikacija meteorita spektroskopijom laserski induciranog sloma medija

Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Vedran Đerek

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: 23. 11. 2022.

Zagreb, 2022.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Vedranu Đereku što me je srdačno primio u svoj laboratorij, na svojoj pomoći pri izradi ovog rada i savjetima vezanima za fiziku, ali i šire. Zahvaljujem se dr. Mariju Novaku što mi je ustupio korištenje XRF uređaja te Domjanu Svilkoviću što mu je velikodušno ustupio meteorite za izradu ovog rada. Zahvaljujem se svojoj obitelji, Ines i prijateljima što su mi davali podršku tijekom cijelog studija.

Sažetak

U ovom radu korištena je spektroskopija laserski inducirana plazme (LIBS) za klasifikaciju meteorita. Klasifikacija meteorita koja se radila u ovom radu jest na osnovu kemijskog sastava meteorita. Točnije na osnovu srednjih omjera intenziteta spektralnih linija elemenata u meteoritu. Kako bi uopće mogli koristiti takvu metodu, trebali smo napraviti veliku pretpostavku, da je temperatura plazme, kao i gustoća elektrona, ista za svaku spektralnu liniju istog prijelaza ($E_k \rightarrow E_i$). Uz lokalne parametre, degeneracija gornjeg stanja i vjerojatnost prijelaza, pretpostavka bi vrijedila za svaku pojedinačnu liniju. U tom slučaju imali smo linearnu ovisnost intenziteta spektralne linije sa atomskom koncentracijom elementa, uz karakteristični konstantni član za te uvjete. Zbog toga nam je za usporedbu dva uzorka bitno uvijek gledati intenzitet iste linije, tj. istoga prijelaza, elementa u spektru svakog mjesta mjerenja na meteoritu. Također, kao dodatna usporedba za kvalitetu klasifikacije LIBS-om, korištena je i spektroskopija fluorescencije X zraka (XRF). Atomijski omjeri elemenata dobivenih XRF-om su se dodatno provjerili sa literaturnim vrijednostima. Usporedba rezultata pokazala je, kao što je i bilo za očekivati, kako su atomski omjeri dobiveni XRF-om najbliži podacima iz literature. Međutim, ako se LIBS uređaj, sa opisanom metodom omjera intenziteta, koristi kao zasebna tehnika, bez usporedbe sa drugima, može se koristiti kao pomoć pri klasifikaciji meteorita. Gledajući grafički prikaz samo srednjih omjera intenziteta referentnih linija elemenata, mogu se uočiti veze između meteorita u istoj grupi.

Ključne riječi: spektroskopija laserski inducirane plazme, klasifikacija meteorita, omjeri intenziteta, spektroskopija fluorescencije X zraka

Classification of meteorites by laser induced breakdown spectroscopy

Abstract

In this work, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was used to classify meteorites. The meteorite classification that was done in this paper is based on the meteorite's chemical composition. More precisely, based on the mean ratios of the intensity of the spectral lines of the elements in the meteorite. In order to be able to use such a method at all, we had to make a big assumption, that the plasma temperature, as well as the electron density, is the same for each spectral line of the same transition ($E_k \rightarrow E_i$). With the local parameters, the degeneracy of the upper state and the transition probability, the assumption would hold for each individual line. In that case, we had a linear dependence of the intensity of the spectral line with the atomic concentration of the element, with a characteristic constant term for these conditions. That is why it is important for us to compare two samples to always look at the intensity of the same line, i.e. the same transition, of the element in the spectrum of each measurement location on the meteorite. Also, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) was used as an additional comparison for the quality of LIBS classification. The atomic ratios of the elements obtained by XRF were additionally checked with literature values. The comparison of the results showed, as was to be expected, that the atomic ratios obtained by XRF are the closest to the data from the literature. However, if the LIBS device, with the described intensity ratio method, is used as a separate technique, without comparison with others, it can be used as an aid in the classification of meteorites. Looking at the graphic representation of only the mean intensity ratios of the reference lines of the elements, one can see the connections between meteorites in the same group.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, classification of meteorites, intensity ratios, X-ray fluorescence spectroscopy

Sadržaj

1	Uvod.....	1
1.1	Meteoriti i klasifikacija meteorita.....	1
1.2	Atomska emisijska spektroskopija.....	3
1.2.1	Emisijski spektar.....	4
1.2.2	Valne duljine.....	5
1.2.3	Kvalitativna i kvantitativna analiza	6
1.3	Analitičke metode generalno primijenjene za analizu meteorita.....	7
2	Spektroskopija laserom inducirane plazme.....	9
2.1	Eksperimentalni postav.....	9
2.2	Spektri elementa	10
2.3	Vremenska evolucija laserski inducirane plazme.....	13
2.4	Fizika laserski inducirane plazme.....	15
2.5	Spektrometri i detektori	18
3	Metoda spektroskopije fluorescentnih X-zraka.....	20
3.1	Podrijetlo X-zraka.....	20
3.2	Bohrov atomski model.....	20
3.3	Karakteristično zračenje.....	21
3.4	Nomenklatura.....	22
3.5	Generiranje karakterističnog zračenja.....	23
3.6	Rendgenske cijevi, Bremsspektrum.....	23
3.7	Vrste cijevi	25
3.8	Pobuđenje karakterističnog zračenja u uzorku materijala	25
3.9	Raspršenje spektra cijevi na materijalu uzorka.....	26
3.10	Mjerenje X-zraka, detektori	26

4	Opis eksperimenta	28
4.1	LIBS postav	28
4.2	XRF postav	30
4.3	Fizikalna svojstva korištenih meteorita	31
4.3.1	NWA 11345	31
4.3.2	Aba Panu i NWA 8784	32
4.3.3	NWA 10393 i NWA 11536	33
4.3.4	NWA 12858	34
4.3.5	Agoudal	35
4.3.6	Gibeon	35
4.3.7	Campo del Cielo	36
4.3.8	Eukriti A, B (NWA 13149) i C (fragment od Timura Kryachkoa)	37
5	Rezultati elementarne analize	41
5.1	Rezultati XRF analize	41
5.2	Rezultati LIBS analize	43
5.3	Usporedba rezultata	51
6	Zaključak	56
7	Literatura	58

1 Uvod

Klasifikacija meteorita, kada je geološka analiza neizvediva, općenito se vrši prema omjeru emisija spektralnih linija karakterističnih elemenata. Doista, tijekom prolaska meteorita kroz Zemljinu atmosferu, stvara se vruća plazma, kao posljedica kočnog djelovanja zraka, što uzrokuje ablaciju meteorita. Obično se pomoću spektra emisije plazme određuje sastav meteorita uz pretpostavku Boltzmannove ravnoteže. Plazma nastala tijekom eksperimentalne metode Laserski inducirane spektroskopije sloma (LIBS – *engl. Laser induced breakdown spectroscopy*) pokazuje slične karakteristike i omogućuje provjeru navedene metode s većom točnošću [1].

Spektroskopija laserom inducirane plazme (LIBS) je tehnika koja pruža točnu kvantitativnu i kemijsku analizu i zahvaljujući razvoju novih algoritama spektralne obrade u posljednjem desetljeću, postigla je obećavajuće performanse kao alat atomske fizike za kvantitativnu elementarnu analizu. Budući da se plazma formira fokusiranim optičkim zračenjem, metoda ima mnoge prednosti u odnosu na konvencionalne tehnike atomske emisijske spektroskopije koje koriste pomoćne fizičke uređaje (npr. elektrode, zavojnice) za formiranje izvora isparavanja / pobude. Prije svega to je sposobnost ispitivanja uzoraka *in situ* i na daljinu bez ikakve pripreme kao i jednostavna, brza kemijska analiza s razumnom preciznošću. Sa tim mogućnostima, LIBS se može proširiti u razna polja primjene [2]. Primjena metode spektroskopije laserski inducirane plazme na meteoritima može biti korisna kako za poboljšanje metoda klasifikacije meteorita tako i za razvijanje tehnika za istraživanje meteorita u letu.

1.1 Meteoriti i klasifikacija meteorita

Klasifikacija meteorita osnovni je okvir iz kojeg meteoritisti i kozmokemičari rade i komuniciraju. Riječ je o procesu kojim se slični meteoriti grupiraju i razvijaju s prikupljanjem novih podataka, otkrivanjem novih vrsta meteorita i novim idejama o odnosima između meteorita. Iako klasifikacija ne mora nužno značiti isti sastav, izazvala je pitanja o procesima koji su rezultirali sličnostima i razlikama između skupina meteora i pojedinih članova unutar grupa.

Meteoriti su klasificirani na razne načine kako bi lakše komunicirali o njihovim različitim atributima, koji imaju značajne implikacije. Meteoriti se smatraju *palima* (engl. *falls*) ako se mogu povezati s opaženim događajem padanja meteorita i *nađenima* (engl. *finds*) ako se ne mogu povezati s zabilježenim događajem padanja. To je važna razlika jer su *nađeni* meteoriti, ovisno o vremenu koje su proveli na Zemlji, skloniji kemijskoj interakciji s okolišem. Stoga, kemijske promjene koje su zabilježene na njima treba pažljivo razmotriti. Većina meteorita u raznim zbirkama u svijetu su *nađeni*, a mnogi od njih su dobiveni od strane privatnih i nacionalno organiziranih potragama u vrućoj (Afriki i Australiji) i hladnim (Antarktika) pustinjama.

Meteoriti dobivaju imena na temelju lokacije na kojoj su pronađeni (npr. Allende je *pali* meteorit iz Pueblito de Allende, Meksiko). Meteoriti iz pustinjskih krajeva, kao što je Antarktika, imaju imena i brojeve (npr. Allan Hills (ALH) 84001 je meteorit koje je prikupljen u Allan Hillsu na Antarktici tijekom sezone 1984-1985 i prvi je meteorit koji je opisan u toj sezoni).

Pojmovi kameni, željezni i kameno željezni su korisni, ali ova terminologija je gruba i služi samo kao početni opis materijala. Smisleniji pristup je podjela na *hondrite* (ne diferencijalne meteorite). Hondriti se obično definiraju kao meteoriti koji sadrže male (1-2 mm) sfere koje se zovu hondrule. Ovo je miskoncepcija, budući da nekima nedostaju hondrule. Točnije rečeno, hondriti su meteoriti koji imaju solarne sastave (bez Ovo je pogrešno mišljenje, budući da nekima nedostaju hondrule. Točnije rečeno, hondriti su meteoriti koji imaju solarne sastave (bez visoko hlapljivih elemenata) i potječu od asteroida (i moguće kometa) koji nisu iskusili planetarnu diferencijaciju. *Ahondriti* su magmatske stijene (taline, djelomične taline, ostaci taline) ili fragmenti magmatskih stijena iz diferenciranih asteroida i planeta tijela (Mars, Mjesec). Neki meteoriti imaju ahondritične (magmaške ili rekristalizirane) teksture, ali zadržavaju primitivni kemijski afinitet prema svojim hondritičnim prethodnicima. Nazivaju se primitivnim ahondritima jer nisu hondritični, ali se smatra da su bliži svom primitivnom hondritičnom roditelju od ostalih ahondrita.

Za klasifikaciju meteorita koriste se različite karakteristike (npr. mineralogija, petrologija, kemija cijele stijene i izotopi kisika), ali grupiranja temeljena na tim podacima nisu uvijek usporedivi jedni s drugima. Osim toga, određeni broj meteorita ne uklapa se u postojeće skupine. [3]

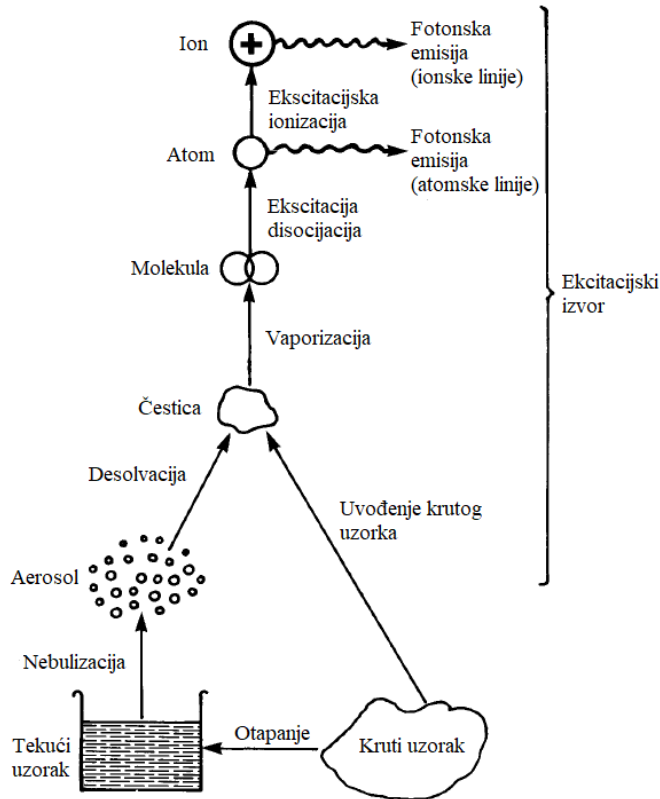
U ovom radu istražena je mogućnost upotrebe spektroskopije laserom inducirane plazme kao pomoć u klasifikaciji raznih meteorita. Sama klasifikacija se u ovom radu vrši analizom elementarnog sastava, dobivenog korištenjem LIBS i XRF metode, kao i usporedbom omjera emisijskih linija elemenata koji su identificirani analizom elementarnog sastava meteorita. Identifikacija elemenata je osim analizom spektara, dobivenog LIBS-om, pomoću posebno izrađene Python skripte odrađena korištenjem XRF metode.

1.2 Atomska emisijska spektroskopija

Atomska emisijska spektroskopija (AES) jedna je od najstarijih spektroskopskih tehnika. Spektroskopija, što znači promatranje spektra, može se smatrati znanošću o interakcijama između zračenja i materije. Spektrokemija je grana spektroskopije u kojoj se mjerenja zračenja koriste za određivanje sastava materijala. U atomskoj emisijskoj spektroskopiji, atomski spektri koje je emitirao uzorak koriste se za određivanje njegovog kvalitativnog ili kvantitativnog elementarnog sastava.

U načelu, AES se može koristiti za analizu elementarnog sastava materijala u plinovitom, tekućem, praškastom ili čvrstom fizičkom obliku. Zbog svoje velike moći detekcije i sve veće raznolikosti dostupnih izvora pobude, AES se najčešće koristi kao metoda za više-elementnu analizu.

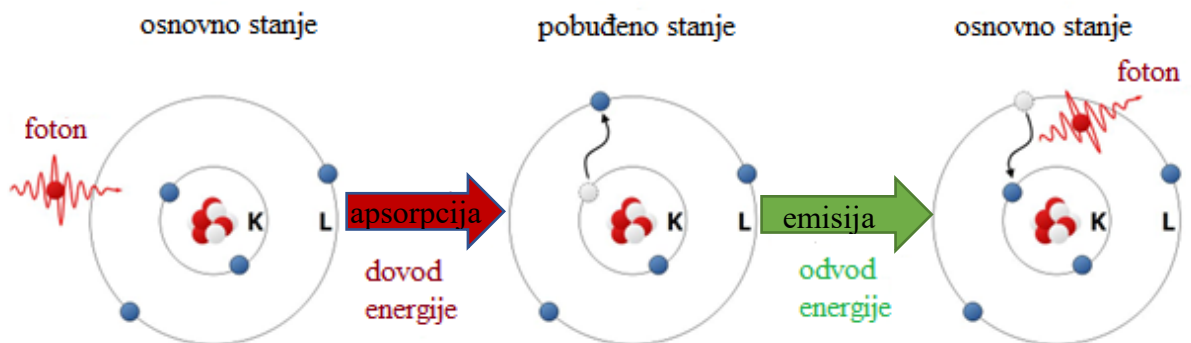
Postoji mnogo načina na koje se AES može provesti, a svaki od tih načina ima mnogo varijacija. Uvijek se počinje s uzorkom, koji može biti u krutom, tekućem ili plinovitom obliku, a završava s analitičkim rezultatima, koji mogu biti kvalitativni, semikvantitativni, ili kvantitativni. Općenito, svaka metoda uključuje pobudu, disperziju, detekciju i obradu podataka. Lanac događaja koji dovodi od uzorka do emisije prikazan je na slika 1. [4]



Slika 1 Atomska emisija: lanac događaja koji vodi od uzorka do emisije [4].

1.2.1 Emisijski spektar

Proces kojim se energija dodaje atomu naziva se uzbuđenje. Energija može biti u obliku topline (kemijski plamen), svjetlosti (laser), elektriciteta (luk, iskra ili tinjajuće pražnjenje) ili radiovalova (induktivno spregnuta plazma). Prema kvantnoj teoriji, atom može apsorbirati samo diskretne količine energije (poznate kao kvanti). U atomu, izmjena energija (apsorpcija ili emisija) može se odvijati samo između točno definirane razine energije. Ovaj proces se može opisati uz pomoć Bohrovog modela atoma (Slika 2).



Slika 2 Apsorpcija i emisija [5].

Atom se sastoji od pozitivno nabijene jezgre (protona i neutrona) okruženi oblakom negativno nabijenih elektrona. Broj pozitivno nabijenih protona jednak je atomskom broj atoma. Smatra se da elektroni postoje u ljuskama ili energetske razine na diskretnim udaljenostima od jezgre. Pod normalnim okolnostima, elektroni su u svojim izvornim ljuskama, a za atom se kaže da je u osnovnom stanju.

Atomska emisijska spektroskopija temelji se na principu da pobuđeni atomi i ioni emitiraju zračenje karakteristične valne duljine kada se elektroni vraćaju u orbitale niže energije. Ekscitacija uzrokuje podizanje jednog ili više elektrona na više energetske razine, a atom je tada u pobuđenom stanju. Kada se ukloni izvor energije, atom se vraća u svoje najniže moguće energetske stanje. [4]

1.2.2 Valne duljine

Prijelazom atoma s energetske razine E_2 na nižu energetske razine E_1 nastaje kvant zračenja (foton) koji odgovara razlici energije $E_2 - E_1$. Energija fotona proporcionalna je frekvenciji ν elektromagnetskog vala:

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (1)$$

gdje je h konstanta proporcionalnosti (*Planckova konstanta*).

Budući da su frekvencija ν i valna duljina λ povezani relacijom

$$\lambda = c / \nu \quad (2)$$

gdje je c brzina svjetlosti. Kombinacija jednačbi (1) i (2) daje

$$E_2 - E_1 = hc/\lambda \quad (3)$$

Ukratko, valna duljina elektromagnetskog zračenja je obrnuto proporcionalna njegovoj energiji, tj. što je valna duljina kraća, to je veća energija zračenja. Valna duljina se mjeri u nanometrima ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$ metara) ili Angstrom jedinicama (\AA). $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$, npr. Cu I ima valnu duljinu $3274 \text{ \AA} = 327.4 \text{ nm}$. Raspon valnih duljina koji se koristi u AES-u dio je elektromagnetskog spektra.

U spektroskopiji su važni sljedeći rasponi valnih duljina (sve vrijednosti su približne.)

Vidljivo područje	380 do 780 nm
Infracrveno područje (IR)	> 780 nm
Ultraljubičasto područje (UV)	< 380nm
Ultraljubičasto u vakuumu	< 200nm
X zrake	< 20 nm
Normalno radno područje atomske emisije	170 do 780 nm
Većina analitičkih linija su između	170 i 450 nm

Tablica 1 Važni rasponi valnih duljina za spektroskopiju

Valne duljine emisije određene su razlikom u energiji između pojedinih orbitala koje zauzimaju elektroni tijekom povratka atoma u manje pobuđeno stanje. Elektronska konfiguracija svakog elementa razlikuje se od konfiguracije drugih elemenata, a posljedično je i njegov emisijski spektar jedinstvena. Intenzitet određene valne duljine emisije (ili linije) je proporcionalan broju atoma koji su pobuđeni.

U teoriji, ako su elektronske konfiguracije elemenata poznate, sve moguće valne duljine mogu izračunati za svaki element, ali u praksi se valne duljine određuju eksperimentalno i zabilježeni su u tablicama valnih duljina. Broj poznatih emisijskih linija za svaki element povezan je s broj elektrona koji okružuju atomsku jezgru. Broj ovih linija koje su zapravo proizvedene, kada je korišten određeni izvor pobude, ovisit će o temperaturi korištenog izvora. Jednostavan atom, poput bora, ima samo nekoliko poznatih spektralnih linija, dok složeni atom, poput urana, ima više od 1500. Pojava izvora pobude više temperature, npr. induktivno spregnuta plazma (6 000 do 10 000 K) dovela je do otkrića dodatnih ionskih linija. [4]

1.2.3 Kvalitativna i kvantitativna analiza

Baš kao što je atomski broj karakterističan za određeni kemijski element, njegova jedinstvena elektronska struktura daje mu jedinstven, karakterističan atomski spektar. Zračenje iz uzorka nije kontinuirano po valnoj duljini, već zato što potječe od diskretnih prijelaza, sastoji se od diskretnih linija valne duljine koje tvore skup ili uzorak linija poznat kao spektar. Atomski spektri svih elemenata u uzorku čine spektar uzorka. Analizom emisijskog spektra dobivenog iz nepoznatog uzorka mogu se odrediti elementi prisutni u uzorku. Dok identifikacija valnih duljina prisutnih u spektru atomske emisije dopušta kvalitativnu analizu uzorka, intenzitet (energija po jedinici vremena) spektralnih linija povezan je s količinom svakog elementa

prisutnog u uzorku. To omogućuje izračunavanje količine svakog prisutnog elementa - kvantitativna analiza. [4]

1.3 Analitičke metode generalno primijenjene za analizu meteorita

Analitičke metode koje se generalno mogu primijeniti za analizu meteorita na Zemlji su ICP-MS, EDS i XRF [6, 7, 8].

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) je analitička tehnika u kojoj se induktivno spregnuta plazma koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija se vrši spektrometrijom masa. Za spajanje na spektrometriju mase, ioni se iz plazme ekstrahiraju kroz niz stožaca u spektrometar mase, obično kvadrupol. Ioni se odvajaju na temelju omjera njihove mase i naboja, a detektor prima ionski signal proporcionalan koncentraciji. Iako ICP-MS tehnika vrlo brza, precizna, osjetljiva, može detektirati više elemenata u jednom mjerenju te je potrebna vrlo jednostavna priprema uzorka, ICP-MS ima potencijal za mnoge spektroskopske ali i ne spektroskopske interferencije koje se mogu eliminirati korištenjem drugih tehnika [9].

Energijski disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS) je tehnika koja se uglavnom koristi za kvalitativnu analizu materijala, ali može dati i polukvantitativne rezultate. Oslanja se na interakciju nekog izvora pobude X-zraka i uzorka. EDS je često korištena metoda jer je analiza relativno brza jer se kompletan energijski spektar mjeri u "jednom koraku". Granice detekcija EDS-a ovisi o uvjetima površine uzorka, što je površina glatkija to je granica detekcije niža. EDS može detektirati glavne i sporedne elemente s koncentracijama višim od 10 % težinske koncentracije (glavni) i sporedne koncentracije (težinske koncentracije između 1 i 10 %). Granica detekcije za zrnaste materijale je 0,1 % težinske koncentracije, stoga EDS ne može otkriti elemente u tragovima (težinske koncentracije ispod 0,01%) [10].

Spektroskopija regentske fluorescencije (XRF) jedna je od najčešće korištenih i najsvestranijih od svih instrumentalnih analitičkih tehnika. XRF spektrometar rendgenski je instrument koji se koristi za rutinske, ne destruktivne kemijske analize stijena, minerala, sedimenata i tekućina. XRF spektrometar koristi primarno zračenje iz rendgenske cijevi za pobuđivanje sekundarne emisije X-zraka iz uzorka. Zračenje koje nastaje iz uzorka uključuje karakteristične vrhove (*engl. peaks*) rendgenskih zraka glavnih elemenata i elemenata u tragovima koji su prisutni u uzorku. Disperzija ovih sekundarnih rendgenskih zraka u spektar, obično difrakcijom rendgenskih zraka, omogućuje identifikaciju elemenata prisutnih u uzorku. Visina svakog karakterističnog vrha rendgenske zrake odnosi se na koncentraciju

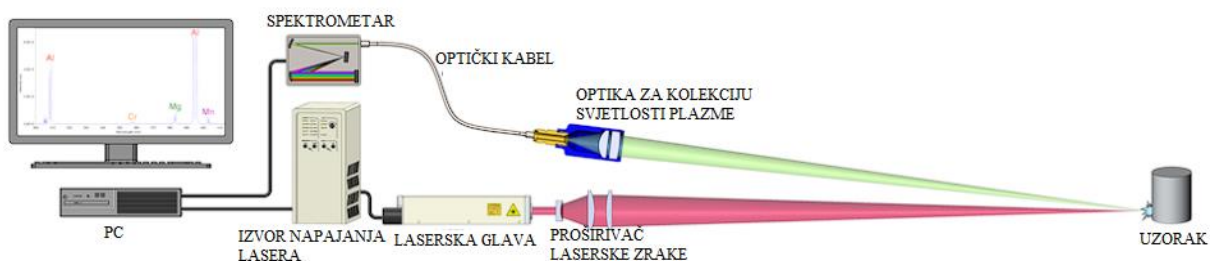
odgovarajućeg elementa u uzorku, što omogućuje kvantitativnu analizu uzorka za većinu elemenata u rasponu koncentracija od 1 ppm do 100% [11]. XRF spektrometar radi na spektroskopskim načelima disperzivnih valnih duljina sličnima elektronskoj mikrosondi (EPMA). Međutim XRF općenito ne može napraviti analizu na malim mjestima tipičnim za EPMA rad (2-5 mikrona), tako da se obično koristi za opsežne analize većih frakcija geoloških materijala [12].

Kao što je već spomenuto, XRF je korišten i u ovom radu kako bi imali što kvalitetniju analizu i usporedbu rezultata dobivenih korištenjem XRF i LIBS tehnike.

2 Spektroskopija laserom inducirane plazme

2.1 Eksperimentalni postav

U LIBS-u, isparavajuća i inducirana plazma proizvodi se laserskim pulsom velike snage. Standardni LIBS postav prikazan je na slici 3. Bitne komponente svakog LIBS sustava su i) laser, ii) optički spektrometar, iii) optički sustav koji se koristi za prijenos laserskog zračenja do uzorka i prikupljanje svjetla plazme za prijenos do spektrometar, i iv) računalo i pripadni softver za prikupljanje i analizu podataka.



Slika 3 Standardni postav [13].

Pulsovi lasera fokusirani su na metu (uzorak) pomoću sustava leća, a svjetlost plazme se prikuplja pomoću drugog sustava leća te se svjetlost odvodi do spektrometra putem optičkog kabela. Svjetlost koju prikupi bilo koja komponenta prenosi se na optički spektrometar, a zatim bude detektiran. Svako ispaljivanje lasera producira jedno mjerenje LIBS-a. Tipično, međutim, signali iz mnogih laserskih plazmi su dodani ili usrednjeni kako bi se povećala točnost i preciznost i da bi se usrednjile neujednačenosti u sastavu uzorka. Ovisno o primjeni, vremenska razlučivost iskre može poboljšati omjer signala i šuma ili ukloniti smetnje iz kontinuumskih, linijskih ili molekularnih spektara [2].

Iako se određene druge vrste lasera mogu koristiti s LIBS sustavom, laser izbora je često univerzalni *Q-switched* Nd: YAG koji je dostupan u različitim oblicima od brojnih proizvođača i koji su u širokoj uporabi u mnogim industrijskim, znanstvenim i medicinskim primjenama. Ključni zahtjev laserskog i pripadnog optičkog prijenosnog sustava jest da je gustoća snage na površini uzorka dovoljna za ablaciju uzorka i stvaranje svjetlosne plazme. Tipična gustoća snage koja se upotrebljava u LIBS sustavu kreće se od približno 0.5 do 5 GW cm^{-2} [13].

2.2 Spektri elementa

LIBS spektri mogu pokazivati visoku razinu složenosti te uključuju prijelaznu fiziku plazme, dinamiku udarnih valova, kemiju visokih temperatura i atomsku emisiju. Nadamo se, međutim, da je dovoljno uzeto u obzir da se elementi mogu identificirati iz njihovih izmjerenih spektara.

Intenziteti vrhova (*peak*-ova) opisuje glavna jednadžba za vrhove u LIBS spektru [14]:

$$I = \alpha \frac{8\pi hc}{\lambda^3} e^{-\frac{(E_k - E_i)}{kT}} \left(1 - \exp \left[-\frac{\sqrt{\ln 2}}{4\pi\sqrt{\pi}} \frac{\lambda^2}{\Delta\nu_D} \frac{g_k A_{ki} N}{U(T)} e^{-\frac{E_i}{kT}} K(\alpha, x) \right] l \right) \quad (4)$$

gdje je I = intenzitet, α = skalirajući faktor, T = temperatura, $U(T)$ = particijska funkcija, A_{ki} = *Einsteinov* koeficijent, g_k = degeneracija donje razine, E_k = gornja razina energije, E_i = donja razina energije, k = *Boltzmanova* konstanta, $\Delta\nu_D$ = *Dopplerova* širina linije, N = broj atoma elementa, K = oblik linije i l = apsorpcijska duljina puta (veličina plazme).

Nakon što se grupiraju konstante u varijable X i Y , dobivamo:

$$I = X e^{-\frac{(E_k - E_i)}{kT}} \left(1 - \exp \left[Y \frac{g_k A_{ki} C}{U(T)} e^{-\frac{E_i}{kT}} \right] \right) \quad (5)$$

gdje je C koncentracija elementa.

Korištenje izraza za Taylorov razvoj:

$$e^x = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (6)$$

daje

$$I = XY \frac{g_k A_{ki} C}{U(T)} e^{-\frac{E_k}{kT}} - e^{-\frac{E_k}{kT}} e^{-\frac{E_i}{kT}} \left[\frac{X}{2} \left(Y \frac{g_k A_{ki} C}{U(T)} \right)^2 - \frac{1}{3!} \left(\left(Y \frac{g_k A_{ki} C}{U(T)} \right)^3 e^{-\frac{2E_i}{kT}} \right) \dots \right] \quad (7)$$

Prvi član aproksimacije je obično izraz koji se koristi za intenzitet vrha u LIBS spektru. Drugi član je ne linearni/samoapsorbirajući član i proporcionalan je energiji E_i , energiji donje razine u prijelazu.

Samoapsorpcija se odnosi na efekt kada svjetlost koju emitira element u LIBS plazmi apsorbira taj element u drugom dijelu plazme. Samoapsorpcija će biti najveća kada je energija niže razine nula (to jest, osnovno stanje atoma) i postat će eksponencijalno manja s energijom niže razine.

Ovo ima smisla, ako se vratimo fizičkom objašnjenju onoga što se događa - svjetlost koju emitira jedan dio plazme (zbog prijelaza s viših energetske razine na niže) apsorbiraju isti

elementi u drugom dijelu plazme (zbog prijelaza s nižih energetske razina na više). Efekt će biti najjači za prijelaze s najviše elektrona koji vrše apsorpciju.

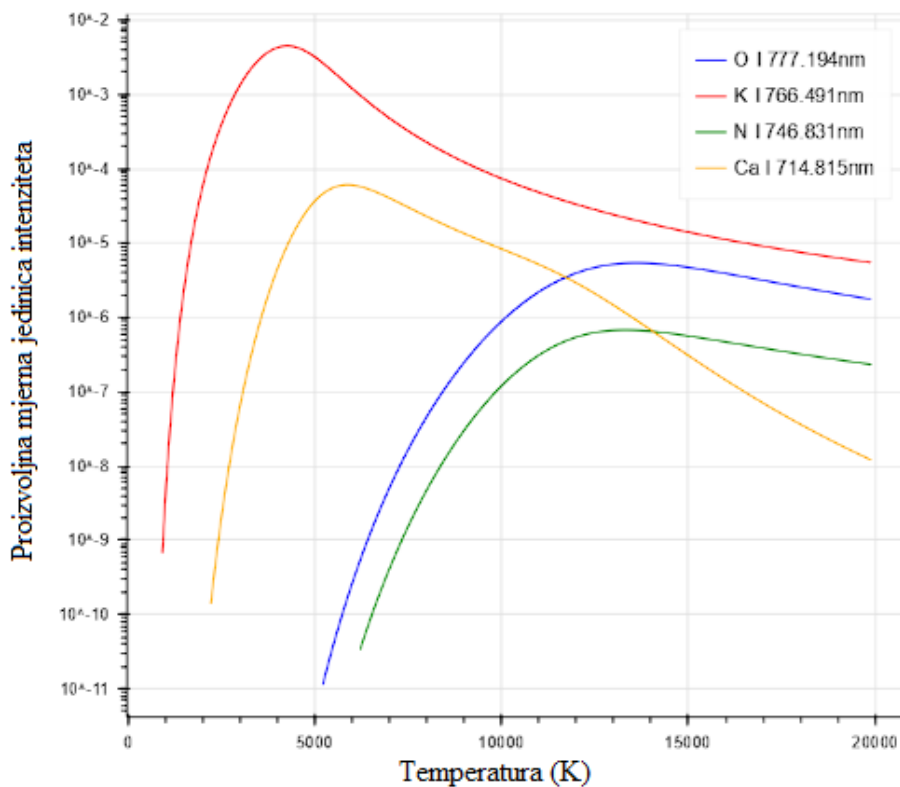
Međutim, ovo samo opisuje trenutni intenzitet. U LIBS plazmi temperatura se mijenja - stoga se intenzitet peak-ova stalno mijenja. Da bi bilo složenije, ono što se bilježi kao spektar je integracija ovog intenziteta preko vremena integracije/širine vrata detektora. Tipična LIBS plazma traje 100μs, ali vrijeme integracije Sony ILX554B CCD (obično se koristi u spektrometrima baziranim na Ocean Optics/Avantes) je čak 1ms (Slika 5).

Promatranje različitih dijelova prvog člana gornje jednadžbe intenziteta za nekoliko elemenata pokazuje neke od uključenih složenosti.

Prvo, intenzitet zbog populacije energetskih razina, pokazuje stalan porast s temperaturom. Različiti elementi imaju različite intenzitete zbog viših vrijednosti E_k , na primjer u O i N, u usporedbi s Ca i K [14].

Nadalje, particijska funkcija također pokazuje stalan porast s temperaturom (imajte na umu da je ovo u nazivniku jednadžbe intenziteta peak-a).

Konačni rezultat pokazuje komplicirano ponašanje jednadžbe intenziteta peak-a u ovisnosti o temperaturi plazme [14]:



$$I = aC \frac{g_k A_{ki}}{U(T)} e^{-\frac{E_k}{kT}}$$

Slika 4 Ovisnost intenziteta peak-a o temperaturi [14].

Za ovaj rada su nam iznimno bitni intenziteti emisijskih linija, pojedinih elemenata, jer pomoću njihovih omjera želimo odrediti srednje koncentracije elemenata u meteoritu.

Međutim, gledajući prvi član u jednadžbi (7) vidimo kako izraz ne ovisi samo o koncentraciji elementa C. Intenzitet zbog populacije energetskih razina, pokazuje stalan porast s temperaturom. Na slici 4 Slika 4 Ovisnost intenziteta peak-a o temperaturi . vidi se kako je za elemente sličnih vrijednosti E_k , O i N u usporedbi s Ca i K, intenzitet sličan (unutar dvije standardne devijacije i manje u slučaju O i N) na istoj temperaturi.

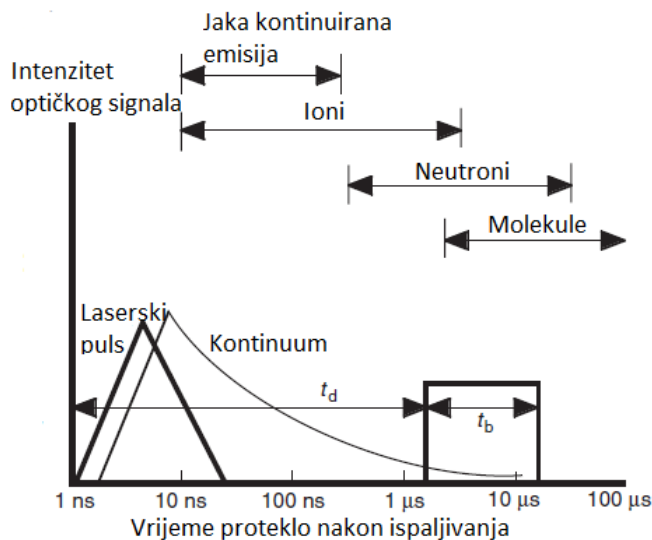
U ovom radu uvodimo pretpostavku da je temperatura plazme, kao i gustoća elektrona, ista za svaku spektralnu liniju istog prijelaza ($E_k \rightarrow E_i$). Uz lokalne parametre, degeneracija gornjeg stanja i vjerojatnost prijelaza, pretpostavka bi vrijedila za svaku pojedinačnu liniju. U tom slučaju imali bi linearnu ovisnost intenziteta spektralne linije sa atomskom koncentracijom elementa.

Zbog toga nam je za usporedbu dva uzorka bitno uvijek gledati intenzitet iste linije, tj. istoga prijelaza, elementa u spektru svakog mjesta mjerenja na meteoritu. Premda će konstante proporcionalnosti vrijediti samo za pojedine linije, čak i kod istog elementa.

Rezultati i zaključak takve metode u usporedbi sa rezultatima dobivenim XRF-om i literaturnim vrijednostima omjera, prikazani su u poglavljima 5. i 6..

2.3 Vremenska evolucija laserski inducirane plazme

Budući da je laserska plazma impulsni izvor, rezultirajući se spektar brzo razvija kroz vrijeme. Vremenska povijest laserski inducirane plazme shematski je ilustrirana na slici 5.

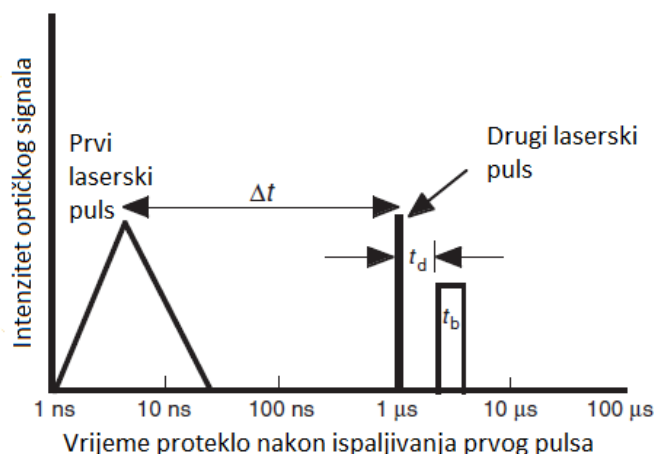


Slika 5 Važna vremenska razdoblja nakon formiranja plazme tijekom kojih prevladavaju emisije različitih vrsta. Stupac kvadrata predstavlja vrijeme tijekom kojeg se prati svjetlo plazme pomoću detektora. Ovdje je t_d vrijeme kašnjenja, a t_b širina impulsa koji je detektiran. Vrijeme odgovara RSS eksperimentu [2].

Važni parametri za vremenski razlučivu detekciju na slici 5 su t_d , vrijeme između formiranja plazme i početka promatranja svjetla plazme i t_b , vremenski period u kojem se snima svjetlost. Uočite kako ovaj pojednostavljeni teorijski model intenziteta optičkog zračenja dobro opisuje intenzitet dobiven korištenjem jednadžbe intenziteta (7) prikazano na slici 4. U početnom vremenu, svjetlost plazme dominirana je kontinuumom *bijelog svjetla* (tj. zračenja crnog tijela) koji ima malu varijaciju intenziteta kao funkcija valne duljine. Ovo svjetlo je uzrokovano zakočnim (*bremstrahlung*) i rekombinacijskim zračenjem iz plazme kako se slobodni elektroni i ioni rekombiniraju tijekom hlađenja plazme [15].

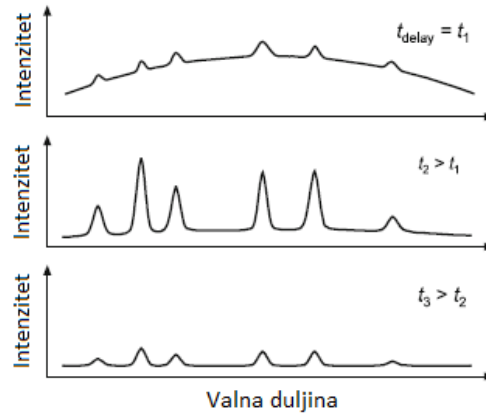
Ako je svjetlost plazme integrirana tijekom cijelog vremena emitiranja plazme, ovo kontinuirano svjetlo može ozbiljno ometati detekciju slabijih emisija tragova manjih elemenata u plazmi. Iz tog razloga mjerenja LIBS-om obično se provode korištenjem vremenski odgođene detekcije. Na taj se način bijelo svjetlo iz ranih vremena mogu ukloniti uključivanjem detektora nakon što je ovo bijelo svjetlo značajno smanjeno u intenzitetu, ali atomske emisije su još uvijek prisutne [2].

Većina LIBS mjerenja provodi se korištenjem RSS (engl. *Repetitive single spark*) u kojem se na uzorku formira niz pojedinačnih laserskih iskri pri frekvenciji lasera (npr. 10 Hz). U nekim slučajevima, za poboljšanje sposobnosti detekcije, koristi se RSP (eng. *Repetitive spark pair*). RSP je niz od dvije blisko razmaknute iskre (npr. tipično odvajanje je od 1-10 μs) koje se koriste za ispitivanje mete pri stopi ponavljanja lasera. Vremenski raspored u ovom slučaju je prikazan na slici 6. Primijetite da se t_d mjeri od drugog laserskog impulsa. Par iskri može biti formiran od dva odvojena lasera ili od jednog lasera.



Slika 6 Važna vremenska razdoblja za dvopulsno RSP mjerenje. Ovdje je Δt vrijeme između blisko odvojenih dvostrukih impulsa [2].

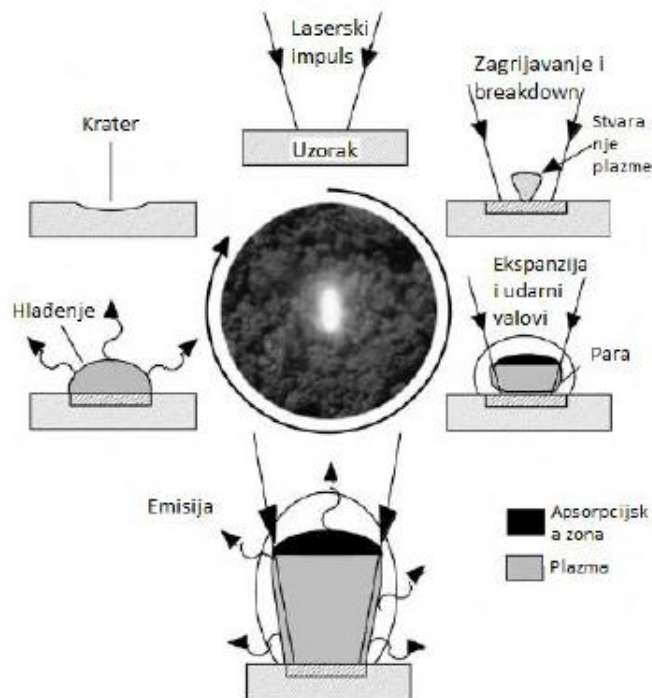
Tijekom životnog vijeka plazme, emisijski spektar se mijenja. Na slici 7, u trenutku t_1 , plazma emitira pretežno kontinuirani spektar, uzrokovan prijelazima slobodnih elektrona. Vidljivi su samo mali vrhovi linija intenziteta atoma i iona, a omjer vrhova linija intenziteta emisije i susjednog intenziteta emisija spektralnog kontinuuma je niska. U vremenu t_2 plazma se ohladila i intenzitet linijske emisije, kao i omjer vrhova intenziteta prema kontinuiranoj pozadini je značajno veći. Na t_3 temperatura plazme dalje opada, a intenziteti emisije se smanjuju [16].



Slika 7 Shematska ilustracija emisije spektra laserski inducirane plazme za različito vrijeme kašnjenja u odnosu na zračenje laserskog impulsa [16].

2.4 Fizika laserski inducirane plazme

Shema životnog ciklusa laserski inducirane plazme na površini prikazana je na slici 8.



Slika 8 Shema životnog ciklusa pokazuje događaje tijekom LIBS procesa

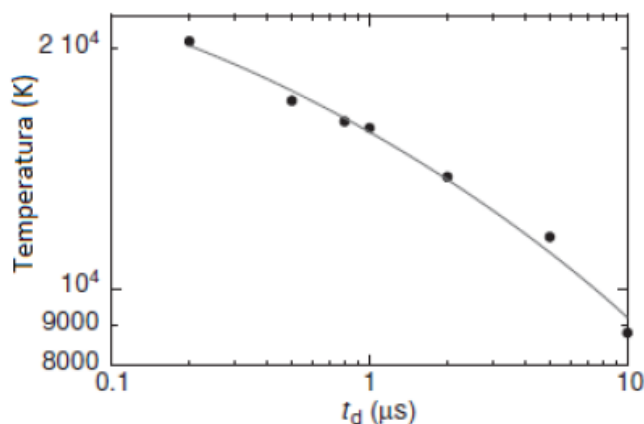
Weyl je 1989. dobro opisao faze plazme [17]. Ukratko, postoje dva koraka koji vode do *breakdown-a* zbog optičke pobude [18]. Prvi uključuje posjedovanje ili stvaranje nekoliko slobodnih elektrona koji služe kao početni receptori energije kroz sudare tri tijela s fotonima i neutronima. Druga je lavinska ionizacija u žarišnom području. Klasično, slobodni elektroni se ubrzavaju električnim poljima povezanim s optičkim impulsom u razdoblju između sudara, koji

djeluju na termalizaciju distribucije energije elektrona. Kako energija elektrona raste, sudari proizvode ionizaciju, druge elektrone, veću apsorpciju energije, i dolazi do lavine. U slici fotona, apsorpcija se događa zbog inverznog zakočnog zračenja. Prag *breakdown-a* se obično navodi kao minimalno zračenje potrebno za stvaranje vidljive plazme. [2]

Prateći *breakdown* proces, plazma se širi prema van u svim smjerovima od žarišnog volumena. Međutim, brzina ekspanzije je najveća prema leći za fokusiranje, jer iz tog smjera u plazmu ulazi optička energija. Izgled u obliku kruške ili cigare dolazi od ove neizotropne ekspanzije. Početna brzina širenja plazme su reda veličine 10^5 m/s. Glasan zvuk koje se čuje uzrokovan je udarnim valom koji dolazi iz žarišnog volumena.

Između svoje inicijalizacije i raspada, plazma evoluirala kroz nekoliko prolaznih faza, kako raste i stupa u interakciju s okolinom. Te faze je dobro opisao, za različite režime zračenja, Root [19]. Tri modela za širenje i ekspanziju su laserski podržano izgaranje (LSC), laserski podržana detonacija (LSD) i laserski podržano zračenje (LSR). Razlikuju se u svojim predviđanjima neprozirnosti i svojstva prije-nosa energije plazme na ambijentalnu atmosferu. Kod niskih zračenja i LIBS eksperimentima, modeli koji se najviše podudaraju s eksperimentom su LSC i LSD. U njima je plazma na relativno niskoj temperaturi i gustoći. Plazma i granica s ambijentalnom atmosferom su dovoljno transmisivni da dopuštaju da dolazno lasersko zračenje prodire, barem za valne duljine lasera kraće od CO_2 ($10,6 \mu\text{m}$).

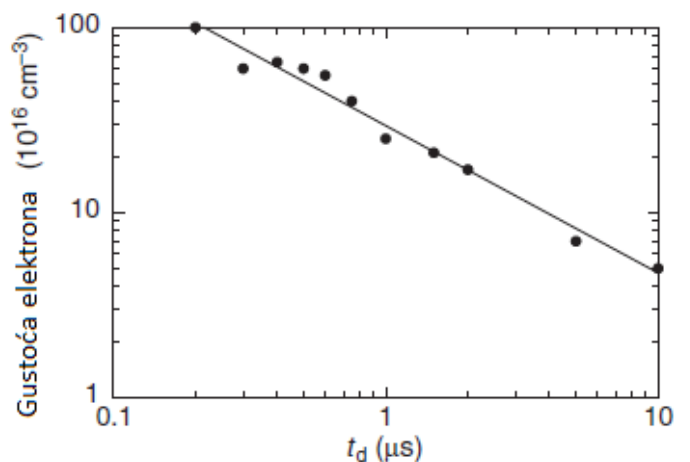
Tipične temperature plazme od nekoliko desetaka tisuća stupnjeva (nekoliko elektronvolta) postižu se ubrzo nakon iniciranja plazme, za energije laserskog impulsa od 10-100 mJ i žarišne duljine leće od 5-20 cm. Dakle zračenje je u rasponu od 10^9 do 10^{11} W/cm^2 . Slika 9 prikazuje kompozitna mjerenja temperature plazme u zraku kao funkcija vremena [2].



Slika 9 Temperatura zračne plazme kao funkcija vremena nakon formiranja plazme. Podaci su preuzeti iz reference [20].

Vremenska ovisnost dovodi do eksperimentalne strategije korištenja vremenske odgode (eng. *delay*) za mjerenja LIBS-om. Budući da rani spektar sadrži zakočno zračenje i rekombinacijski kontinuum koji brzo pada, atomski signali (i ionski i neutronske) često se zapažaju tek nakon mikrosekunde ili više u povijesti plazme (slika 5). Tada se signal prema pozadini dramatično poboljšava, a linije atomske emisije postaju mnogo oštrije. [2]

U ranim vremenima, širenje spektralne linije dominira Starkov efekt zbog visoke početne gustoće slobodnih elektrona i iona. Širina linija dramatično ovisi o vrsti, a najveća je za H_α liniju vodika na 656 nm.



Slika 10 Gustoća elektrona u zračnoj plazmi kao funkcija vremena nakon formiranja plazme. Podaci su preuzeti iz reference [20].

Kako se plazma razvija u režimu postlaserskog pulsa, dolazi do rekombinacije, smanjuje se gustoća elektrona i širi se tlak (Starkov efekt zbog skorog sudara s neutronima) je često glavni uzrok širine linije. Tlak i priroda okolnog plina utječu na apsolutne intenzitete linija, širine linija, a u nekim slučajevima i na relativne intenzitete linija zbog skoro rezonantnih sudara. Neki eksperimenti su pokazali da atmosfera argona pojačava pobudu, dok atmosfera helija ili kisika potiskuje uzbuđenje [2].

Laserska valna duljina može utjecati na prag proboja kao što se raspravlja u sustavnoj studiji Simeonssona i Mizioleka [21]. Proučavali su plazmu formiranu u plinovima CO i CO₂ uz pobuđivanje ArF na 193 nm i četiri uobičajene Nd:YAG valne duljine: 266, 355, 532 i 1064 nm. Glavni uočeni učinak bio je smanjenje praga *breakdown-a* za jedan red veličine na 193 nm zbog slučajnih podudarnosti dvofotonskih pobuda i disocijacije. Inače rezultati nisu pokazali značajne trendove. U proteklom desetljeću, provedene su studije rezonancijskih učinaka, gdje je laser koji stvara plazmu podešen na jaku liniju u elementu u uzorku [2].

Kao što je poznato, temperature plazme mogu se odrediti na različite načine, uključujući spektroskopske i sondne metode. Postoje temperature elektrona, pobude i ionizacije, da spomenemo samo neke. Svaki se određuje na temelju različite dijagnostike i mjerenja, i mogu se složiti, ali i ne moraju. Situacija je komplicirana zbog prolazne prirode pulsirajuće plazme. Općenito, pulsirajuća plazma ne počinje u ravnoteži, već evoluirá do tog stanja. Često elektroni počinju na mnogo višoj kinetičkoj temperaturi i na kraju se uravnotežuju s težim atomima i ionima putem sudara [22]. Fizika nam govori da je prijenos momenta mali u sudarima između tijela vrlo različitih masa, dakle vremenska skala za ravnotežu između elektrona i atoma može biti prilično duga [2].

Interakcija 1,06 μm Nd:YAG laserskog zračenja s metalom i nastalim metalom pare intenziteta od 10^6 do 10^{10} W/m^2 proučavali su Mazhukin i sur. [23]. Simulacija je korištena za model sudara i zračenja da opiše neravnotežnu ionizaciju i rekombinaciju. Otkrio je dva kvalitativno različita puta ovisno o intenzitetu laserskog impulsa. Ako je zračenje bilo nedovoljno da proizvede lavinu ionizacije, tada se sustav nalazio u stacionarnom stanju karakteriziranom temperaturom. Pri dovoljno visokim intenzitetima lasera počeo je optički *breakdown*. Bilo je to neravnotežno prijelazno stanje iz djelomično ionizirane pare u potpuno ioniziranu plazmu u kojoj su dominirali Coulombovi sudari. U makroskopskoj slici, prag je ovisio o ionizacijskom potencijalu, pobuđenoj elektronskoj raspodjeli stanja neutralnih atoma i, iznenađujuće, o početnoj temperaturi isparenog materijala. U ovom modelu korišteni su atomi i ioni bakra. Korišteni su detalji o razinama energije i ionizacijskim potencijalima. Rezultati su uključivali koncentracije elektrona i atoma i iona temperature kao funkcije vremena u razdoblju od 100 ns do milisekundi. U modelu, temperature elektrona i atoma/ionu nisu se uravnotežile sve do milisekundnog vremenskog režima. Ostali rezultati uključivali su izračun gustoće neutralnih atoma bakra u osnovnom stanju i osam pobuđenih stanja kao funkcije vremena [2].

2.5 *Spektrometri i detektori*

Spektrometar ili spektrograf je uređaj koji difraktira svjetlost koju emitira plazma. Postoje različiti dizajni, kao što su Littrow, Paschen-Runge, Echelle i Czerny-Turner. Czerny-Turnerov spektrograf je najčešći uređaj u LIBS-u. Ovaj spektrograf se sastoji od ulaznog proreza, dva zrcala i difrakcijske rešetke. Svjetlo dolazi kroz prorez i dolazi do prvog zrcala koje kolimira svjetlost, usmjeravajući je na rešetku. Svjetlost se reflektira pod različitim kutovima

prema svojoj valnoj duljini. Drugo zrcalo fokusira svjetlost na žarišnu ravninu gdje je postavljen detektor [24].

Posljednjih godina opsežnije se koristi Echelle spektrograf. Echelle spektrograf koristi difrakcijsku rešetku postavljenu pod visokim kutom, stvarajući veliku disperziju u malom rasponu valnih duljina u svakom redosljedju. Kako su redovi prostorno izmiješani, za njihovo razdvajanje koristi se prizma. Redovi su naslagani okomito na žarišnu ravninu. Iz tog razloga, Echelle uređajima je potreban dvodimenzionalni detektor. Svaki okomiti dio detektora sadrži dio spektra, a softver sastavlja cijeli spektar [24].

U LIBS-u se koriste različite vrste detektora, ovisno o aplikacijama. Za mjerenje intenziteta svjetlosti bez spektralne dekompozicije, koristi se fotomultiplikatorska cijev (PMT) ili se može koristiti lavinska fotodioda (APD). Sa druge strane, za jednodimenzionalne prostorne informacije, istraživač može kombinirati spektrograf ili niz fotodioda (PDA) ili pojačani niz fotodioda (IPDA) za vremenski razlučena mjerenja [24].

Ako su potrebne dvodimenzionalne prostorne informacije, najčešći uređaji su uređaji s spregutim punjenjem (engl. Charge coupled devices, CCD) i pojačani CCD (ICCD). CCD detektor pruža manje pozadinskog signala, iako ICCD poboljšava omjer signal-šum i bolji je za detekciju s vremenski razlučivim detekcijama korištenjem vremenskog prozora od nekoliko nanosekundi [25]. Drugi problem vezani za ICCD je cijena, koja je mnogo viša od CCD-a [26].

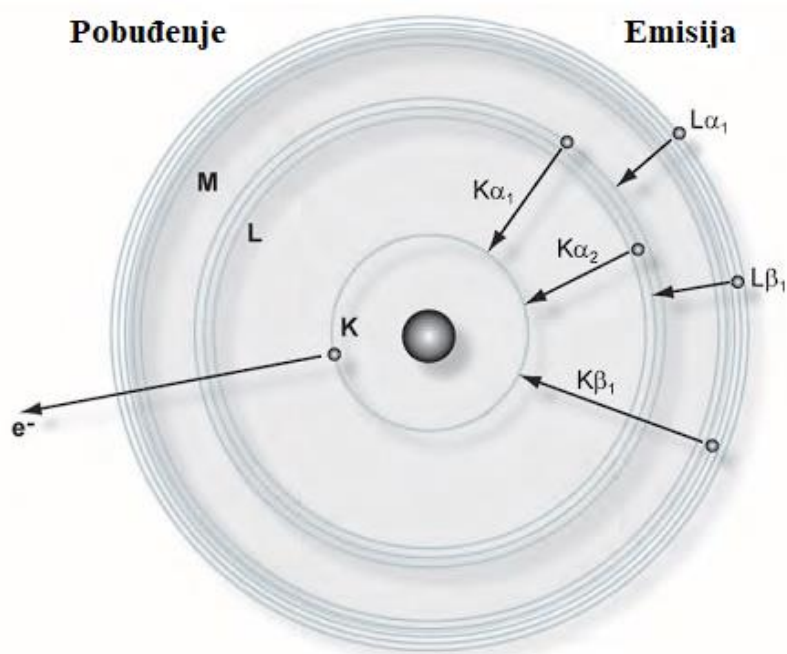
3 Metoda spektroskopije fluorescentnih X-zraka

3.1 Podrijetlo X-zraka

Elektromagnetsko zračenje može se pojaviti kad god električki nabijene čestice, posebice elektroni, izgube energiju kao rezultat promjene u svom stanju gibanja, npr. nakon usporavanja, promjene smjera ili prelaska na nižu energetska razinu u atomskoj ljusci. Usporenje elektrona i prijelaz s energetske razine u atomskom omotaču na nižu ima važnu ulogu u stvaranju rendgenskih zraka u području analize rendgenskih zraka. Da bismo razumjeli procese u atomskom omotaču, moramo pogledati Bohrov atomski model. [27]

3.2 Bohrov atomski model

Bohrov atomski model opisuje strukturu atoma kao atomske jezgre okružene elektronskim ljuskama (slika 11).



Slika 11 Bohrov atomski model, model ljuska [27]

Pozitivno nabijena jezgra okružena je elektronima koji se kreću unutar definiranih područja ("ljuske"). Razlike u jačini veza elektrona s atomskom jezgrom vrlo su jasne ovisno o području ili razini koju zauzimaju, tj. variraju u svojoj energiji. Kada govorimo o ovome, mislimo na energetske razine ili energetske ljuske. To znači: Jasno određena minimalna količina energije potrebna je za oslobađanje elektrona najdublje ljuske iz atoma. Da bi se iz atoma oslobodio

elektron druge najdublje ljuske, potrebna je jasno definirana minimalna količina energije koja je niža od one potrebne za oslobađanje najdubljeg elektrona. Veza elektrona s atomom slabija je što je on dalje od jezgre atoma. Minimalna količina energije potrebna za otpuštanje elektrona iz atoma, a time i energija kojom je on vezan za atom, također se naziva energija vezanja elektrona za atom.

Energija vezanja elektrona u atomu utvrđuje se uglavnom određivanjem upada. Zbog toga se u literaturi vrlo često susreće termin apsorpcijski rub:

Energija razine = energija vezanja = rub apsorpcije

Pojedinačne školjke označene su slovima K, L, M, N; najdublja ljuska je K-ljuska, druga najdublja je L-ljuska itd. K-ljusku zauzimaju 2 elektrona. L-ljuska ima tri podrazine i može sadržavati do ukupno 8 elektrona. M-ljuska ima pet podrazina i može sadržavati do 18 elektrona. [27]

3.3 *Karakteristično zračenje*

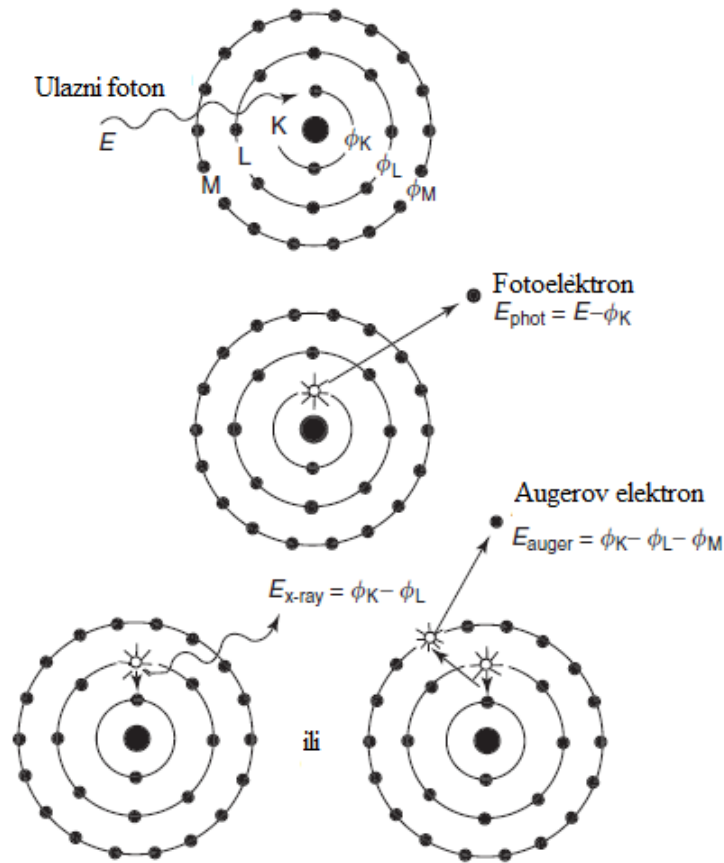
Svaki je element jasno definiran svojim atomskim brojem Z u periodnom sustavu elemenata ili brojem svojih elektrona u neutralnom stanju. Energije vezanja ili energije pojedine razine u svakom elementu različite su i karakteristične za svaki element kao rezultat različitog broja elektrona (negativnih naboja) ili broja Z pozitivnih naboja u atomskoj jezgri (= atomski broj).

Ako se elektron unutarnje ljuske sada odvoji od atoma zračenjem energije, elektron iz više ljuske pada u ovu rezultirajuću *šupljinu* koja oslobađa količinu energije koja je ekvivalentna razlici između uključenih energetske razine (slika 12).

Energija koja se oslobađa može se emitirati u obliku X-zraka ili se može prenijeti na drugi elektron atomske ljuske (Augerov efekt). Vjerojatnost rendgenske zrake koja proizlazi iz ovog procesa naziva se prinos fluorescencije ω . To ovisi o atomskom broju elementa i ljusci u kojoj se pojavila šupljina. Prinos fluorescencije je vrlo nizak za lake elemente (približno 10^{-4} za bor) i gotovo doseže vrijednost 1 za K-ljusku težih elemenata (npr. urana).

Međutim, odlučujuće je to što je energija ili valna duljina X-zraka vrlo karakteristična za element iz kojeg se emitira; takvo zračenje nazivamo karakterističnim X-zrakama.

To daje osnovu za određivanje kemijskih elemenata uz pomoć analize rendgenske fluorescencije. [27]

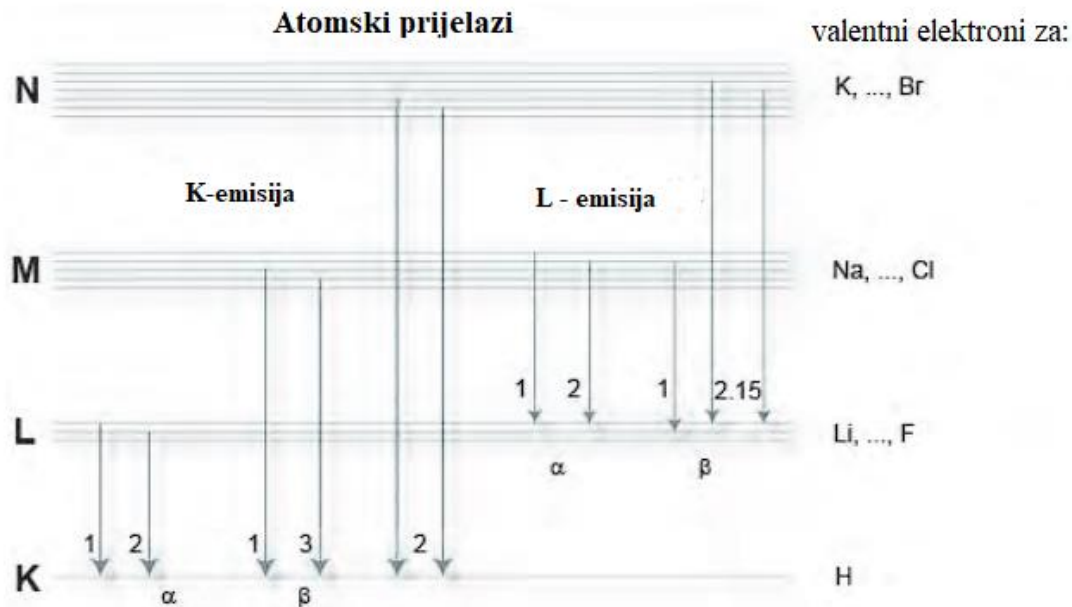


Slika 12 Shematski prikaz apsorpcije fotoelektrona praćene karakteristićnom emisijom fotona ili Augerovom emisijom elektrona. [28]

3.4 Nomenklatura

Energija X-zraka odgovara razlici u energiji dotićnih energetska razina. K-zraćenje je termin koji se daje za zraćenje koje se oslobađa prilikom dopunjavanja K-ljuske, L-zraćenje za ono koje se oslobađa pri dopunjavanju L-ljuske itd.

Također je za potpuno oznaćavanje emitirane linije X-zraka potrebna informacija koja nam govori iz koje ljuske dolazi elektron koji ispunjava šupljinu. Za to se koriste grćka slova α , β , ... uz pripadno numeriranje 1, 2, 3, ... za razlikovanje razlićitih ljuski i podrazina. [27]



Slika 13 Označavanje rendgenske linije

3.5 Generiranje karakterističnog zračenja

Svrha rendgenske fluorescencije je kvalitativno i kvantitativno određivanje kemijskih elemenata mjerenjem njihovog karakterističnog zračenja. Da bi se to postiglo, kemijski elementi u uzorku moraju emitirati X-zrake. Budući da karakteristične X-zrake nastaju samo pri prijelazu elektrona atomske ljuske na niže, prazne energetske razine atoma, mora se primijeniti metoda koja je prikladna za otpuštanje elektrona iz najunutarnije ljuske atoma. To uključuje dodavanje energije unutarnjim elektronima koja je veća od energije koja ih povezuje s atomom.

To se može napraviti na nekoliko načina:

- Ozračivanje pomoću elementarnih čestica dovoljne energije (elektroni, protoni, α -čestice, ...) koje prenose energiju potrebnu za oslobađanje elektrona u ljusci atoma tijekom procesa sudara.
- Zračenje pomoću X ili gama zraka iz radionuklida
- Zračenje koristeći X-zrake iz regentske cijevi

Primjena rendgenske cijevi ovdje se pokazuje kao tehnički najjednostavnije i sa stajališta zaštite od zračenja najsigurnije rješenje (rendgenska cijev se može isključiti, radionuklid ne). [27]

3.6 Rendgenske cijevi, Bremsspektrum

U rendgenskoj cijevi elektroni se ubrzavaju u električnom polju i sudaraju se na ciljni materijal gdje se usporavaju. Tehnički način da se to postigne je primjena visokog napona

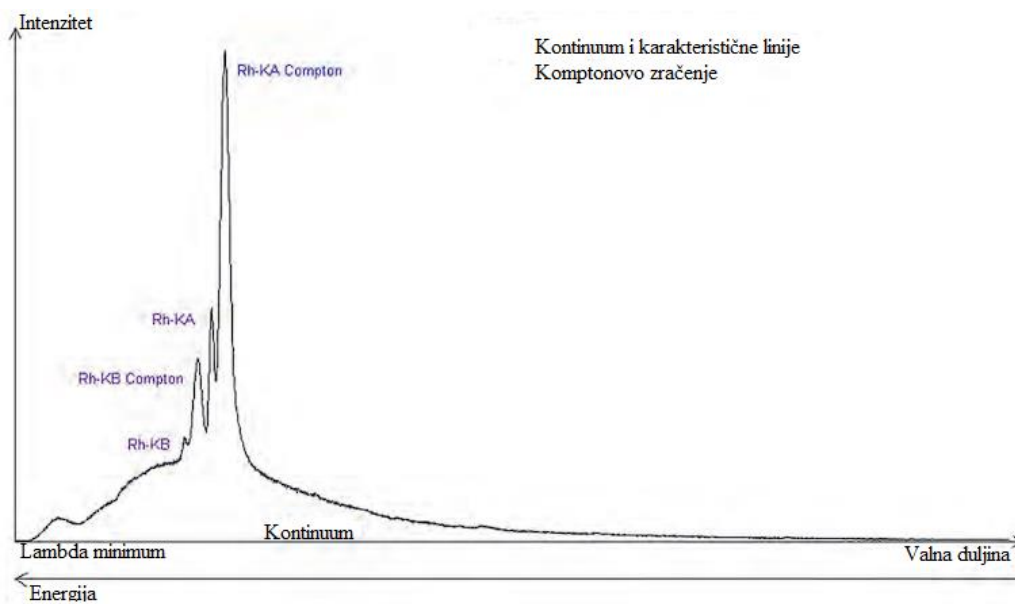
između zagrijane katode (npr. žarne niti) i prikladnog anodnog materijala. Elektroni izlaze iz zagrijanog materijala katode i ubrzavaju se prema anodi primijenjenim visokim naponom. Tamo udaraju o materijal anode i usporavanjem gube energiju. Samo mali dio njihovog gubitka energije (cca. 1-2 %, ovisno o materijalu anode) zrači se u obliku X-zraka. Najveća količina energije doprinosi zagrijavanju materijala anode. Zbog toga se anoda mora hladiti što se postiže spajanjem na sustav vodenog hlađenja.

Udio gubitka energije elektrona koji se emitira u obliku X-zraka može biti između nule i maksimalne energije koju je elektron stekao kao rezultat ubrzanja u električnom polju. Ako se između anode i katode primijeni napon od 30 kV, elektroni dobivaju 30 keV prolazeći kroz taj napon (kiloelektronvolti) (Definicija: 1 eV = energija koju elektron dobiva prolazeći kroz potencijal od 1 Volta).

Maksimalna energija X-zraka od 30 keV može se dobiti usporavanjem u materijalu anode, tj. raspodjela energija brojnih X-zraka je između nule i maksimalne energije. Ako se intenzitet ove vrste X-zraka primijeni ovisno o energiji, rezultat je Bremsspektrum (= kontinuum) cijevi.

Osim Bremsspektruma, rendgenska cijev emitira naravno i karakteristično zračenje anodnog materijala što je od velike važnosti za analizu rendgenske fluorescencije (slika 14).

[27]



Slika 14 Bremsspektrum (= kontinuum) s karakterističnim zračenjem materijala anode. [27]

3.7 Vrste cijevi

Sve rendgenske cijevi rade na istom principu: ubrzavaju elektrone u električnom polju i usporavaju ih u prikladnom anodnom materijalu. Područje elektronskog snopa u kojem se to događa mora biti ispražnjeno kako bi se spriječili sudari s molekulama plina. Zbog toga postoji vakuum unutar kućišta. X-zrake izlaze iz kućišta na posebnom mjestu koje je posebno prozirno s tankim prozorom od berilija.

Glavne razlike između tipova cijevi su u polaritetu anode i katode i rasporedu izlaznog prozora. Dva najznačajnija tipa su cijevi s krajnjim prozorom i cijevi s bočnim prozorom. Dizajn cijevi s bočnim prozorom je povijesni dizajn, dok se danas za moderne XRF instrumente koriste samo cijevi s krajnjim prozorom zbog veće učinkovitosti.

3.8 Pobuđenje karakterističnog zračenja u uzorku materijala

Zakočno zračenje i karakteristično zračenje materijala anode rendgenske cijevi koriste se za pobuđivanje karakterističnog zračenja elemenata u materijalu uzorka. Vrlo je važno znati da se kemijski element u uzorku može natjerati da emitira X-zrake samo kada je energija upadnih fotona X-zraka veća od energije vezanja (apsorpcijski rub) unutarnjih elektrona elementa. Ako se uzorak ozrači visokonaponskom cijevi od npr. 20 kV, maksimalna energija fotona emitiranih iz cijevi je 20 keV. Stoga je nemoguće, na primjer, pobuditi K zračenje elemenata koji imaju atomski broj $Z > 43$ budući da je njihova energija vezivanja K veća od 20 keV. Pobuda K zračenja težih elemenata postiže se postavljanjem generatora od 60 kV.

Svi renomirani proizvođači koriste rodij (Rh) kao standardni anodni materijal jer su karakteristične energije ovog elementa istovremeno pogodne za pobuđivanje teških i lakih elemenata.

Umjesto rodija, drugi elementi mogu se koristiti kao anodni materijal za posebne primjene. Volfram (W) i zlato (Au) posebno su prikladni za pobuđivanje težih elemenata s Bremsspektrumom. Krom (Cr) se često koristio u cijevima s bočnim prozorima za pobuđivanje lakših elemenata. Molibden (Mo) se često koristio za mjerenje rodija i, na primjer, kadmija bez smetnji.

Upotreba cijevi s krajnjim prozorom sa anodom od rodija kao "univerzalne cijevi" opravdana je jer se laki elementi mogu daleko učinkovitije pobuditi Rh L zračenjem nego K zračenjem kromove anode.

Štoviše, tehnologija instrumenata danas je toliko napredna da mjerenje samog rodija (ili kadmija) ne predstavlja nikakav problem. [27]

3.9 Raspršenje spektra cijevi na materijalu uzorka

Svrha rendgenske fluorescentne spektrometrije je kvalitativno i kvantitativno određivanje elemenata u uzorku mjerenjem njihovog karakterističnog zračenja. Kako je uzorak izložen snopu fotona X-zraka iz cijevi, dio tih X-zraka također dolazi do detektora u obliku pozadinskog zračenja kao rezultat procesa fizičkog raspršenja. Dok raspršeno kočno zračenje općenito stvara kontinuiranu pozadinu, raspršeno karakteristično zračenje anodnog materijala doprinosi linijskom spektru. Osim linija elemenata iz uzorka, obično se pojavljuju linije anodnog materijala i raspršeni Bremsspektrum kao i pozadina.

Intenzitet raspršenja ovisi o sastavu uzorka: za uzorke koji se uglavnom sastoje od lakih elemenata (lagana matrica) udio raspršenog zračenja je visok. Kada su u pitanju uzorci koji uglavnom sadrže teške elemente (teška matrica), raspršeni udio je relativno nizak.

Pozadinsko i karakteristično raspršenje može se vrlo učinkovito smanjiti umetanjem prikladnog apsorpcijskog materijala između cijevi i uzorka. [27]

3.10 Mjerenje X-zraka, detektori

Pri mjerenju X-zraka koristi se njihova sposobnost ioniziranja atoma i molekula, tj. istiskivanja elektrona iz njihovih veza prijenosom energije. U prikladnim materijalima detektora, impulsi čija je jakost proporcionalna energiji dotičnih fotona X-zraka nastaju djelovanjem X-zraka. Informacija o energiji fotona X zraka sadržana je u registraciji visine pulsa. Broj fotona X-zraka po jedinici vremena, npr. impulsa u sekundi (cps = broji u sekundi, kCps = kilobroj u sekundi), naziva se njihov intenzitet i sadrži u prvoj aproksimaciji informaciju o koncentraciji emitirajućih elemenata u uzorku. Dvije glavne vrste detektora koriste se u valnim duljinama disperzivnim rendgenskim fluorescentnim spektrometrima: plinski proporcionalni brojač i scintilacijski brojač.

U plinskom proporcionalnom brojaču foton X-zraka prodire kroz prozor u plinsku komoru brojača gdje se apsorbira ionizirajući atome i molekule plina. Nastali pozitivni ioni kreću se prema katodi (cijevi), a slobodni elektroni na anodu, žicu. Broj stvorenih parova elektron-ion proporcionalan je energiji rendgenskog fotona.

Energija fotona X-zraka prenosi se korak po korak na atome kristala koji zatim zrače svjetlost i kumulativno proizvode bljesak. Količina svjetlosti u ovom scintilacijskom bljesku proporcionalna je energiji koju je foton X-zraka predao kristalu. Rezultirajuća svjetlost interagira sa fotokatodom s koje se vrlo lako mogu odvojiti elektroni. Ti se elektroni ubrzavaju u fotomultiplikatoru i unutar rasporeda dinoda stvaraju tzv. sekundarne elektrone koji daju mjerljiv signal nakon što postanu prava *lavina* (*engl. avalanche*). [27]

4 Opis eksperimenta

Generalni opisi eksperimentalnih postava za LIBS i XRF su objašnjeni u prethodnim poglavljima. U ovom poglavlju ćemo vidjeti eksperimentalne postave i načine mjerenja korištene za izradu ovog rada kao i meteorite na kojima su se vršili eksperimenti.

4.1 LIBS postav

Sami LIBS postav prikazan je na slikama 15 i 16.

Na slici 15 vidimo lasersku glavu sa izlaznom energijom od 450 mJ i valne duljine od 1064 nm. Laser može ispaljivati lasersku zraku frekvencijom od 10 Hz. Također, na standardnu lasersku glavu, spojeni su pripadni harmonički moduli (Slika 16) (desna strane laserske glave, zelena i ljubičasta oznaka). Prvi (zelena oznaka) je energije 220 mJ, valne duljine 532 nm i frekvencije od 10 Hz. Drugi (ljubičasta oznaka) energije je od 60 mJ, valne duljine od 266 nm i frekvencije od 10 Hz.

Harmonički modul koristi modularni dizajn koji omogućuje rekonfiguraciju laserskog izlaza za odgovarajuću eksperimentalnu valnu duljinu. Tipični modul sadrži nelinearni kristal zajedno sa setom dikroičnih zrcala za odvajanje harmonijske zrake od osnovne valne duljine. Nelinearni kristali koji se koriste u svrhu pretvorbe valnih duljina drže se na povišenoj temperaturi u termostabiliziranoj komori.

Dva ili više modula (kao što je u našem slučaju) mogu se spojiti zajedno za generiranje viših harmonika: spajanje jednog dodatnog modula na generator drugog harmonika omogućuje generiranje valnih duljina 3. ili 4. harmonika.

Treba napomenuti da se samo moduli s jednim izlaznim priključkom mogu spojiti zajedno.



Slika 15 Laserska glava na koju su dodani harmonički moduli. U laserskoj glavi nalazi se laser Litron TRLi G 450-10, LPU 1000.

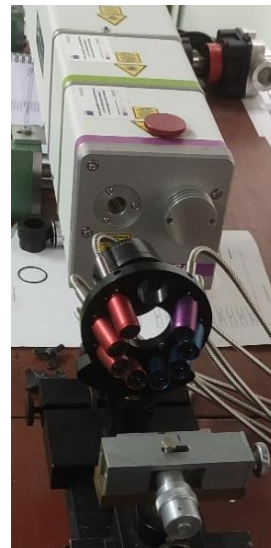


Slika 16 Bliži prikaz postava. Bolje vidljivi stalak, optički sustav za prikupljanje svjetlosti plazme (8 kanalni) sa pripadnim optičkim kablovima koji dalje vode do spektroskopa i harmonički moduli.

Na slikama 16 i 18 vidljiv je sustav od 8 leća, fokusiranih na mjesto stvaranja plazme, koje prikupljaju svjetlost plazme i odvođe ga pripadnim optičkim kablovima do spektroskopa (slika 17). Svaka od leća pokriva određeno područje valne duljine te cijeli sustav leća pokriva područje od 179 nm do 1026 nm.



Slika 17 Osam kanalni spektroskop proizvođača Avantes pod kodnim imenom AvaSpec-ULS4096CL-EVO.



Slika 18 Mjerni postav sa prednje strane

Mjerenja su se vršila na način da se prvo fiksirao meteorit na plastelin, otprilike malo dalje od jednog njegovog ruba. Zatim se izvršilo mjerenje u jednoj točki meteorita te se meteorit pomaknuo pomoću vijka (pola okreta vijka koji se nalazi sa lijeve strane stalka) kako bi se moglo napraviti mjerenje u idućoj točki. Stalac i točke koje su se napravile u meteoritu se vidi na slici 19. Za pojedine meteorite su rađena i mjerenja po dubini za svaku točku pomaka (npr. 3 mjerenja u jednoj točki)



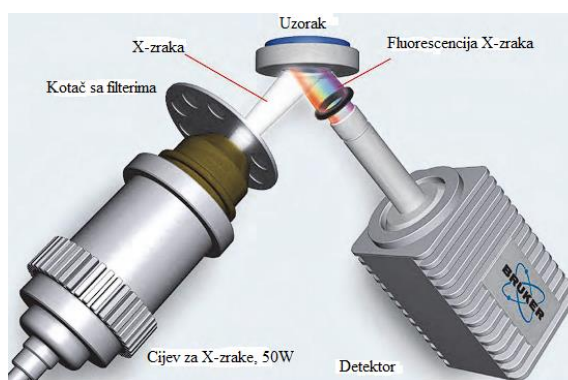
Slika 19 Prikaz stalka na kojeg se pomoću plastelina učvrstio meteorit

4.2 XRF postav

XRF postav (uređaj) prikazan je na Slika 20.



Slika 20 XRF mjerni postav, Bruker S2 PUMA.

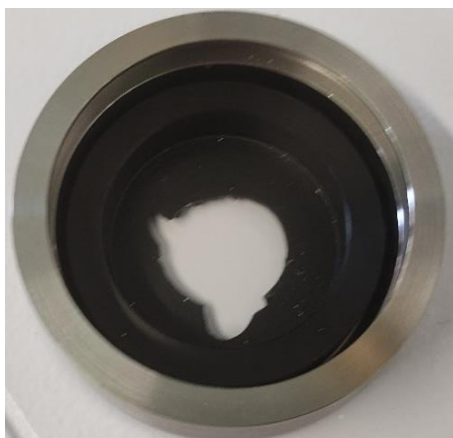


Slika 21 Put zraka u S2 PUMA [27].

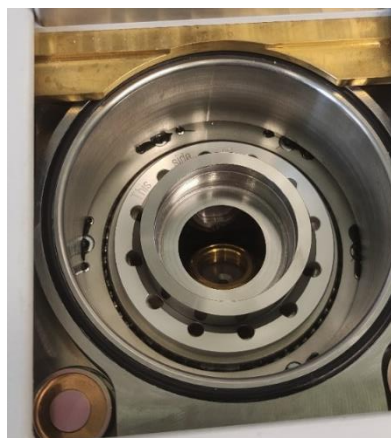
S2 PUMA, proizvođača *Bruker instruments*, koristi rendgensku cijev od 50 W za izravno pobuđivanje fluorescencije rendgenskih zraka u uzorku (slika 21). Određivanjem visokog napona i odabirom filtra odabire se elementarni ili energetska raspon. Kako bi se analizirali lakši elementi, komora za uzorke (slika 23), koja se nalazi sa gornje strane uređaja, se ili isprazni pomoću integrirane vakuumske pumpe ili se može napuniti helijem. XFlash detektor prepoznaje rendgensko fluorescentno zračenje iz uzorka. Više-kanalni analizator dijeli različite energije i akumulira zbrojeve kako bi formirao spektar intenziteta u odnosu na energiju.

Mjerenja se vršila na način da se prvo meteorit stavio na stalak (slika 22) te se potom, zbog bolje stabilnosti, zalijepio sa ljepljivom trakom od kaptona. Nužno je bilo da se odabere što pravilnija strana meteorita i da se ta strana se okrene prema dolje zbog geometrije koja bi utjecala na mjerenja (difrakcija X-zraka). Zatim se stalak s učvršćenim meteoritom stavio u komoru (slika 23), koja se nakon toga zatvorila, u kojoj smo uz pomoć pumpe napravili vakuum. Slijedeći korak je bio namjestiti postavke mjerenja i pokrenuti mjerenje. Jedna od postavka za

istaknuti je rotacija stalka u komori kako bi bolje izmjerili spektar, već dosta ne homogenih i ne pravilnih meteorita.



Slika 22 Stalac na kojem se učvrstio meteorit



Slika 23 Komora za uzorke

4.3 Fizikalna svojstva korištenih meteorita

U ovom poglavlju opisati će se korišteni meteoriti sa vrijednostima udjela elemenata u elementarnom sastavu koji su preuzeti kao rezultati raznih znanstvenih članaka. Dakle, literaturni rezultati služiti će kao smjernica kakve bismo rezultate mogli očekivati u našim mjerenjima.

Također, budući da koristimo LIBS kao pomoć u klasifikaciji, rezultate dobivene LIBS-om ćemo prvenstveno uspoređivati sa rezultatima dobivenim XRF-om u kasnijim poglavljima.

Meteoriti koji su korišteni u ovom radu su: NWA 11345, Aba Panu, NWA 8784, NWA 10393, NWA 11536, NWA 12858, Agoudal, Gibeon, Campo del Cielo i Eukriti A, B, C (nisu posebno imenovani).

4.3.1 NWA 11345

Klasa meteorita je CM2 što znači da je to ugljikov hondrit CM grupe (Mighei) petrološkog tipa 2. Ocjena vremenske izloženosti je mala, 1. Skraćeno CM2 W1

Prosječne atomske koncentracije elemenata u Mighei hondritu prikazani su u tablici 2, dok su prosječni atomski omjeri elemenata i silicija prikazani u tablici 3.

Vidimo kako udjeli željeza i silicija dominiraju i tvore preko 90% atomskog udjela. Jedini ostali prisutni elementi u postotku većem od 1% su Al, Ca, Na i Ni.

Volatilni elementi – S, C, H, N i O – pokazuju puno veći raspon od ne volatilnih elemenata [29]. Iznimno je teško točno odrediti njihove kombinacije i udjela te je potrebno puno posla kako bi se to dokučilo.

Iz omjera elemenata sa silicije, uočljivo je kako magnezija ima u većem atomskom postotku od silicija jer je omjer veći od jedan.

Na slici 24 je prikazan meteorit prije mjerenja, a na slici 25 nakon eksperimenta, na kojem se mogu vidjeti rupice koje je napravio LIBS laser



Slika 24 Meteorit NWA 11345 [30]



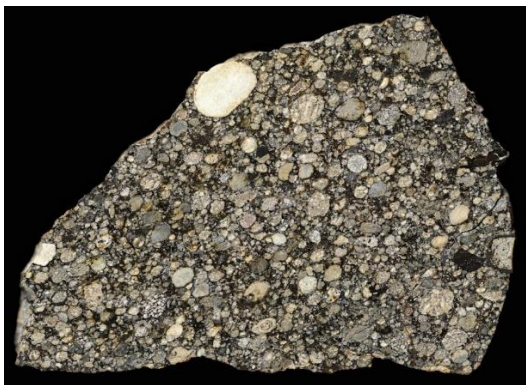
Slika 25 NWA 11345, nakon eksperimenta

4.3.2 Aba Panu i NWA 8784

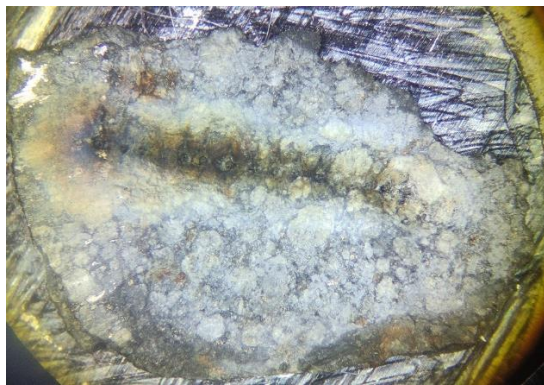
Oba meteorita su obični hondriti iz L skupine koji su petrološki tip 3. Udarne stupanj (mjera stupnja lomljenja matrice običnog hondritnog meteorita) meteorita Aba Panu je S4, dok je za NWA 8784 S2. Vremenska izloženost Aba Panu-a je W0 (minimalna izloženost), dok je od NWA 8784 vremenska izloženost W2. Skraćeno za Aba Panu - L3.6 S4 W0. Skraćeno za NWA 8784 – L3 S2 W2.

Iz tablici 2 može se uočiti kako osim željeza ima i povećanog udjela u siliciju i magneziju. Nadalje, atomski omjeri elemenata prikazanih u Tablica 3 dobiveni su tako da je svaki postotni udio, pojedinog elementa, podijeljen sa njegovom molarnom masom. Zatim su ti brojevi podijeljeni sa drugim brojem drugog elementa dobivenog na jednaki način. Taj korak će nam biti bitan kod analize podataka dobivenih XRF-om.

Fotografije meteorita Aba Panu i NWA 8784 prikazani su na slikama 26-29.



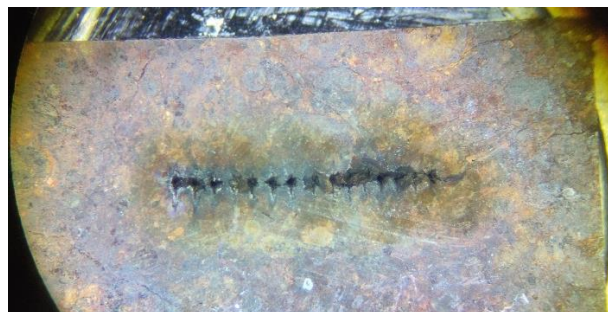
Slika 26 Aba Panu [30]



Slika 27 Aba Panu, nakon mjerenja



Slika 28 NWA 8784 [30]



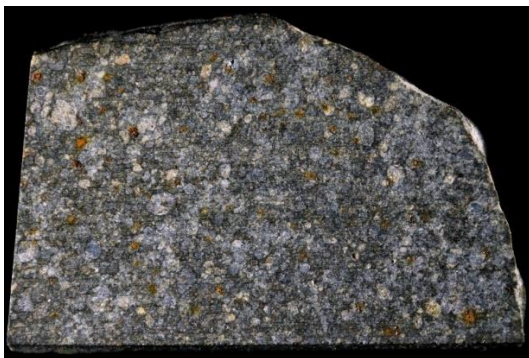
Slika 29 NWA 8784, nakon mjerenja

4.3.3 NWA 10393 i NWA 11536

Oba meteorita su ugljični hondriti grupe CO (Ornans) te su petrološkog tipa 3. Udarni stupanj meteorita NWA 10393 je S2, dok mu je vremenska izloženost niska, W1. Skraćeno – CO3 S2 W1. Meteorit NWA 11536 nema nikakve dodatne oznake.

Može se uočiti, gledajući atomske omjere elemenata Ornans meteorita (tablici 3), kako Ornans meteoriti imaju dosta sličan sastav kao i Mighei meteoriti. Na primjer omjeri Fe/Si i Mg/Si su dosta slični kod oba meteorita. To je i za očekivati budući da su obje skupine meteorita u velikoj grupi ugljičnih hondrita.

Fotografije NWA 10393 i NWA 11536 meteorita su prikazana na slijedećim slikama:



Slika 30 NWA 10393 [30]



Slika 31 NWA 10393, nakon mjerenja



Slika 32 NWA 11536 [30]



Slika 33 NWA 11536, nakon mjerenja

4.3.4 NWA 12858

R (Rumuruti) hondrit, petrološkog tipa 3. Udarni stupanj meteorita je S3, dok mu je vremenska izloženost W2. Skraćeno – R3 S3 W2.

U tablici 2 prikazane su srednje vrijednosti atomskog udjela za svaki element. Odsutnost značajnih deplacija Mn i Na u R i običnim hondritima važna je značajka za razlikovanje ovih skupina od ugljičnih hondrita.

Prosječni atomski omjeri elemenata R hondrita prikazani su u tablici 3.



Slika 34 NWA 12858 [30]



Slika 35 NWA 12858, nakon mjerenja

4.3.5 *Agoudal*

Željezni meteorit koji pripada kemijskoj skupini IIAB. IIAB skupini pripadaju željezni meteoriti sa najnižom koncentracijom nikla [30].

Analiza prikazana u [31] je pokazala da se Agoudal sastoji od 5% Ni, 91% Fe, 1.51% P, 0.3% Co, i ostalih elemenata u malim udjelima, od kojih su većinski oksidi. Navedeni postoci su masene koncentracije dok su atomske koncentracije prikazane u tablici 2.

Može se vidjeti da se meteorit većinski sastoji od željeza tako da se uz prisutnost nikla lako može reći da se radi o željeznom meteoritu. Obično je prisutnost nikla i fosfora dovoljna da se potvrdi da se radi o željeznom meteoritu (naravno uz veliku prisutnost željeza). Zato ćemo atomske omjere elemenata prikazati u odnosu na nikel u tablici 4.

Aboudal fotografije su prikazane na sljedećim slikama.



Slika 36 Agoudal (IIAB) [30]



Slika 37 Agoudal (IIAB), nakon mjerenja

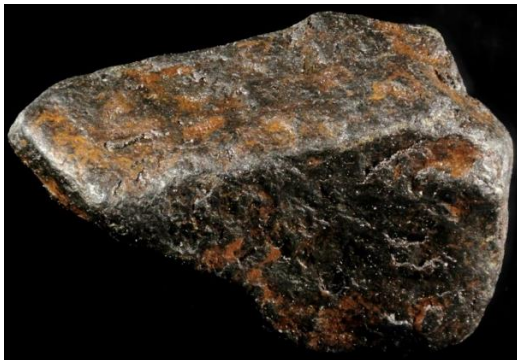
4.3.6 *Gibeon*

Gibeon je meteorit koji je pao u prapovijesti u Namibiji. Željezni je meteorit koji pripada kemijskoj grupi IVA.

Kemijski sastav Gibeona je sljedeći: 90% Fe, 8% Ni, 0.4% Co, 0.04% P [32]. Navedeni postoci su masene koncentracije dok su atomske koncentracije prikazane u tablici 2.

Vidljivo je kako je sastav Gibeon-a sličan kao i kod Agoudal meteorita. Veći je udio nikla ali je manji udio fosfora.

U tablici 4 su prikazani atomski omjeri elemenata u odnosu na nikel. Na sljedećim fotografijama prikazan je Gibeon meteorit.



Slika 38 Gibeon (IVA) [30]



Slika 39 Gibeon (IVA), nakon mjerenja

4.3.7 Campo del Cielo

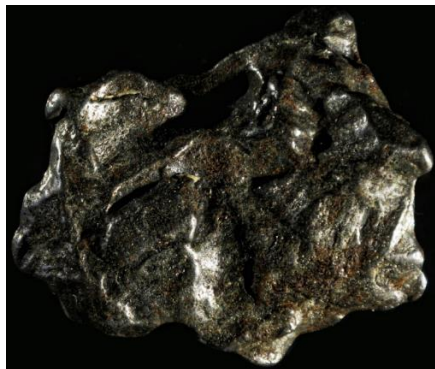
Željezni meteorit koji pripada glavnoj grupi (MG) od IAB kompleksa.

Meteorit je nađen u Argentini. Starost kratera procjenjuje se na četiri do pet tisuća godina. Sadržaj željeza, prijavljen je 1576. godine, ali je već bio dobro poznat lokalnim starosjedičkim stanovnicima. Krateri i njihova okolina sadrže mnogo fragmenata željeznog meteorita. Ukupna težina izvađenih dijelova je oko 100 tona, što meteorit čini najvjerojatnije najvećim pronađenim meteoritom.

Ukupni sastav meteorita Campo del Cielo uglavnom je željezo (92,7%), nikal (6,15%), kobalt (0,42%), ugljik (0,37%) i fosfor (0,28%). Silicij, titan, vanadij, galij, bakar i sumpor prisutni su u tragovima [33]. Navedeni postoci su masene koncentracije dok su prosječne atomske koncentracije prikazane u tablici 2.

Vidljivo je kako je sastav Campo del Cielo sličan kao i kod Agoudal i Gibeon meteorita, što je i za očekivati. Prosječni atomski omjeri elemenata prikazani su u tablici 4.

Na sljedećim slikama prikazane su fotografije Campo del Cielo meteorita.



Slika 40 Campo del Cielo (IAB) [30]



Slika 41 Campo del Cielo (IAB), nakon mjerenja

4.3.8 Eukriti A, B (NWA 13149) i C (fragment od Timura Kryachkoa)

Sva tri meteorita su ahondriti iz skupine eukrita. Ahondriti su kameni meteoriti koji nemaju hondrule i nastali su na diferenciranom roditeljskom tijelu. Eukriti su najzastupljenija vrsta bazalnog ahondrita, povezana geokemijskim svojstvima kao što su omjeri izotopa kisika i određeni omjeri elemenata.

U tablici 2 prikazane su prosječne atomske koncentracije za skupinu eukrita. Može se uočiti kako je udio silicija najveći u eukritima. Također i udio kalcija je veći nego u dosadašnjim meteoritima. U tablici 3 prikazani su prosječni atomski omjeri elemenata eukrita.

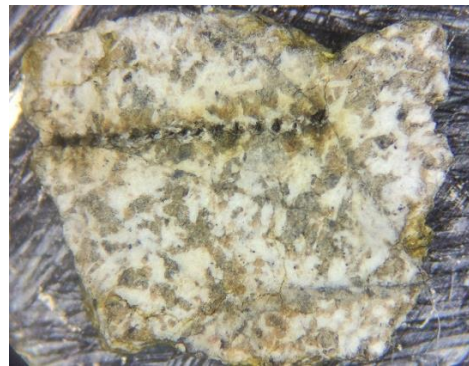
Na sljedećim slikama prikazane su fotografije mjerenih eukrita.



Slika 42 Eukrit A, nakon mjerenja meteorit se odlomio u dva dijela



Slika 43 NWA 13149 [30]



Slika 44 Eukrit B (NWA 13149), nakon mjerenja



Slika 45 Eukrit C [30]



Slika 46 Eukrit C, nakon mjerenja

	Fe	Si	Mg	S	Ni	Ca	Al	Na	Cr	Mn	P	Ti	K	Co	C
NWA 11345	26,18	31,85	33,19	0	1,41	2,04	2,9	1,4	0,33	0,19	0,29	0,09	0,07	0,06	0
Aba Panu i NWA 8784	20,46	35,01	32,59	3,65	1,09	1,74	2,40	1,62	0,40	0,25	0,16	0,07	0,11	0,05	0,40
NWA 10393 i NWA 11536	26,13	31,38	34,05	0	1,31	1,97	2,83	1,01	0,42	0,18	0,28	0,13	0,23	0,08	0
NWA 12858	18,41	45,5	27,77	2,04	0,8	1,26	2,337	1,31	0,34	0,17	0	0	0,08	0	0
Agoudal	92,14	0	0	0	4,817	0	0	0	0	0	2,76	0	0	0,29	0
Gibeon	91,78	0	0	0	7,76	0	0	0	0	0	0,07	0	0	0,39	0
Campo del Cielo	92,42	0	0	0	5,83	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0,39	0,85
Eukriti A, B, C	16,54	45,33	12,93	0	0	9,31	12,21	0,96	0,49	0,56	0	1,61	0,06	0	0

Tablica 2 Literaturne prosječne atomske koncentracije [%] elemenata u meteoritima. Podaci su preuzeti iz referenca [29], [34], [35], [31], [32], [33], [36].

	Fe/Si	Mg/Si	S/Si	Ni/Si	Ca/Si	Al/Si	Na/Si	Cr/Si	Mn/Si	P/Si	Ti/Si	K/Si	Co/Si	C/Si
NWA 11345	0,822	1,059	0,000	0,044	0,064	0,091	0,044	0,010	0,006	0,009	0,003	0,002	0,002	0,000
Aba Panu i NWA 8784	0,584	0,931	0,104	0,031	0,050	0,069	0,046	0,011	0,007	0,005	0,002	0,003	0,002	0,011
NWA 10393 i NWA 11536	0,833	1,085	0,000	0,042	0,063	0,090	0,032	0,013	0,006	0,009	0,004	0,007	0,003	0,000
NWA 12858	0,405	0,610	0,045	0,018	0,028	0,051	0,029	0,007	0,004	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000
Eukriti A, B, C	0,365	0,285	0,000	0,000	0,205	0,269	0,021	0,011	0,012	0,000	0,036	0,001	0,000	0,000

Tablica 3 Omjeri prosječnih atomskih koncentracija elemenata za svaki ne željezni meteorit

	Fe/Ni	P/Ni	Co/Ni	C/Ni
Agoudal	19,13	0,57	0,06	0,00
Gibeon	11,83	0,01	0,05	0,00
Campo del Cielo	15,85	0,09	0,07	0,15

Tablica 4 Omjeri prosječnih atomskih koncentracija elemenata željeznih meteorita.

5 Rezultati elementarne analize

U ovom poglavlju su prikazani rezultati dobiveni mjerenjem XRF i LIBS uređajima. XRF uređajem dobivaju se maseni udjeli elemenata u uzorku (meteoritu). Sa druge strane, LIBS mjerenjima dobivamo spektre iz kojih se ne mogu dobiti koncentracije, korištenjem naše metode, već samo srednji omjeri intenziteta referentnih linija elementa. Zbog toga su u tablicama rezultata XRF mjerenja prikazani preračunati atomske koncentracije i njihovi omjeri sa silicijem (za ne željezne meteorite) i niklom (za željezne meteorite). U tablici sa rezultatima LIBS-a su, dakle, navedeni srednji omjeri intenziteta referentnih linija elemenata da pripadne meteorite.

U zadnjem dijelu ovog poglavlja, prikazan je grafički prikaz rezultata dobivenih XRF i LIBS uređajima kao i podaci iz literature. Prikaz nam služi kao usporedba metoda, odnosno, koliko se dobro dobiveni rezultati slažu sa literaturnim vrijednostima.

Također, prikazan je i grafički prikaz svih LIBS mjerenja kako bismo mogli vidjeti vezu između pojedinih meteorita unutar istih grupa.

5.1 Rezultati XRF analize

Postoci elemenata koji se dobiju mjerenjem XRF uređajem, korištenog za ovaj rad, su zapravo maseni udjeli elemenata u uzorku meteorita. Kako bi usporedili dobivene rezultate sa rezultatima LIBS-a, masenu koncentraciju potrebno je pretvoriti u brojčanu (molarnu). Uočite kako je molarna koncentracija jednaka atomskoj koncentraciji. Zatim je potrebno izračunati atomske omjere pojedinih elemenata i silicija, a kod željeznih meteorita, omjer elemenata i nikla.

Preračunate atomske koncentracije iz masenih koncentracije izmjerenih XRF-om, kao i omjeri atomskih koncentracija elemenata sa silicijem, za svaki meteorit, prikazani su u tablici 5 (ne željezni meteoriti) i tablici 6 (željezni meteoriti).

Elementi	NWA 11345		Aba Panu		NWA 8784		NWA 10393		NWA 11536		NWA 12858		Eukrit A		Eukrit B		Eukrit C	
	C [%]	C/C (Si)	C [%]	C/C (Si)	C [%]	C/C (Si)	C [%]	C/C (Si)	C [%]	C/C (Si)	C [%]	C/C (Si)	C [%]	C/C (Si)	C [%]	C/C (Si)	C [%]	C/C (Si)
Na	0,33	0,01	2,21	0,06	0,89	0,02	0,35	0,01	0,05	0,00	1,52	0,05	0,86	0,02	0,70	0,02	0,70	0,02
Mg	24,84	0,89	30,62	0,89	17,35	0,41	25,31	0,74	24,54	0,80	28,03	0,86	5,84	0,14	5,34	0,12	10,25	0,23
Al	2,55	0,09	3,32	0,10	2,90	0,07	2,80	0,08	2,87	0,09	3,04	0,09	16,35	0,38	17,60	0,41	15,05	0,34
Si	27,85	1,00	34,38	1,00	42,36	1,00	34,08	1,00	30,71	1,00	32,43	1,00	42,87	1,00	43,39	1,00	44,68	1,00
P	0,002	0,0001	0,33	0,01	0,19	0,004	0,26	0,01	0,26	0,01	0,27	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
S	4,11	0,15	3,22	0,09	1,80	0,04	3,68	0,11	1,21	0,04	5,60	0,17	0,24	0,01	0,04	0,00	0,59	0,01
Cl	0,20	0,01	0,00	0,00	0,08	0,002	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,001	0,06	0,00	0,16	0,00
K	0,71	0,03	0,24	0,01	0,59	0,01	0,35	0,01	0,30	0,01	0,00	0,00	0,34	0,01	0,43	0,01	0,27	0,01
Ca	3,90	0,14	2,24	0,07	2,77	0,07	2,62	0,08	2,38	0,08	1,50	0,05	13,34	0,31	16,14	0,37	12,22	0,27
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	0,02	0,46	0,01	0,15	0,00
Cr	0,44	0,02	0,52	0,02	0,55	0,01	0,47	0,01	0,50	0,02	0,39	0,01	0,32	0,01	0,19	0,00	0,31	0,01
Mn	0,25	0,01	0,39	0,01	0,31	0,01	0,21	0,01	0,23	0,01	0,23	0,01	0,59	0,01	0,49	0,01	0,58	0,01
Fe	32,20	1,16	21,98	0,64	28,78	0,68	28,32	0,83	34,50	1,12	25,94	0,80	18,24	0,43	15,05	0,35	14,88	0,33
Co	0,30	0,01	0,17	0,01	0,29	0,01	0,25	0,01	0,33	0,01	0,00	0,00	0,11	0,002	0,10	0,002	0,09	0,002
Ni	2,10	0,08	0,39	0,01	1,15	0,03	1,25	0,04	2,12	0,07	1,04	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,001

Tablica 5 Atomske koncentracije elemenata (C), izmjerene XRF-om, i atomski omjeri elemenata sa Silicijem (C/C (Si)) za svaki ne željezni meteorit.

	Agoudal		Gibeon		Campo del Cielo	
Elementi	C [%]	C/C(Ni)	C [%]	C/C(Ni)	C [%]	C/C(Ni)
Na	0	0	0	0	0	0
Mg	1,666	1,229	0,102	0,034	0	0
Al	8,017	5,914	1,793	0,594	0,902	0,161
Si	17,456	12,877	19,778	6,549	0,808	0,144
P	0,231	0,17	0,781	0,259	0,822	0,146
S	0,074	0,055	0,447	0,148	0,069	0,012
Cl	0,134	0,099	0,655	0,217	0,109	0,019
K	2,486	1,834	0,581	0,192	0	0
Ca	1,759	1,298	0,751	0,249	2,098	0,373
Ti	0	0	0	0	0	0
Cr	0	0	0,028	0,009	0	0
Mn	0,035	0,026	0,036	0,012	0,01	0,002
Fe	66,075	48,743	71,358	23,629	88,195	15,702
Co	0,711	0,525	0,67	0,222	1,37	0,244
Ni	1,356	1	3,02	1	5,617	1

Tablica 6 Atomske koncentracije elemenata (C), izmjerene XRF-om, i atomski omjeri elemenata sa Silicijem (C/C (Ni)) za svaki željezni meteorit.

5.2 Rezultati LIBS analize

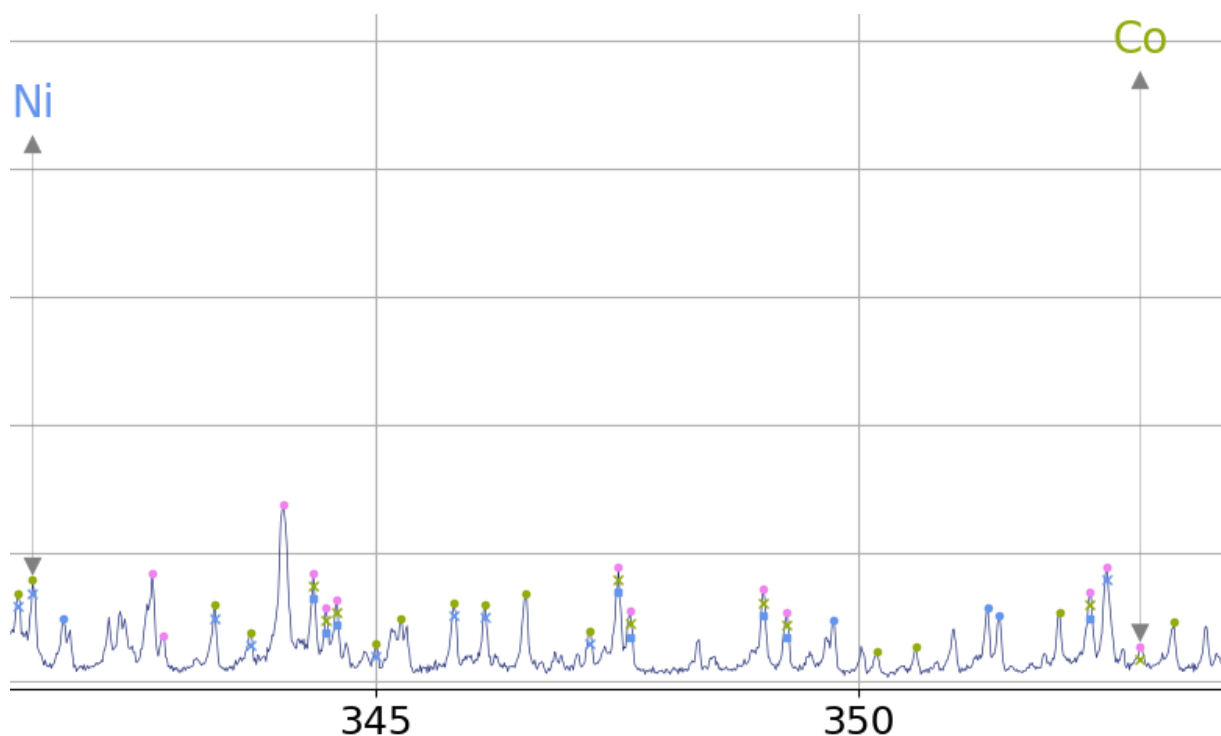
Od samog mjerenja LIBS-om ne dobijemo ništa drugo osim spektra uzorka (meteorita). Kako bi dobili kvantitativne rezultate prvo je potrebna kvalitativna analiza, tj. prvo se moraju identificirati elementi u spektru, odnosno njihove spektralne linije. Asignacija linija radila se usporedbom spektralnih linija pojedinog elementa, sa NIST (engl. *National Institute of Standards and Technology*) atomskom spektralnom bazom za LIBS.

Nakon kvalitativne analize slijedi kvantitativna analiza, odnosno određivanje koncentracija elemenata u uzorku. U ovom radu nije se mogla raditi metoda određivanja

koncentracije korištenjem kalibracijske krivulje (zbog premalog uzorka jedne vrste meteorita) niti metoda bez kalibracijske krivulje (potrebno je poznavanje temperature plazme i gustoće elektrona).

Kvantitativna analiza, kao takva, nije se radila već su se koristile referentne linije pojedinog elementa kako bi se odredili omjeri intenziteta tih linija i usporedili sa atomskim omjerima dobivenim iz XRF-a i teorije. Cijeli spektar se prije toga normalizirao na najveću vrijednost. Korištene referentne linije su određene na osnovu karakteristične linije, za pojedini element, iz NIST i *LibSoft* (aplikacija od proizvođača LIBS-a) baze.

Asignacija spektralnih linija kao i tablice srednje vrijednosti omjera intenziteta linija pojedinog elementa za svaki meteorit su prikazani u slijedećem dijelu. Uočite kako su asignirane sve linije (sa kružićima, iksićima i kvadratićima), a posebno su istaknute oznakom elementa referentne linije od kojih gledamo intenzitete (slika 46).



Slika 47 Uvećani prikaz asignacije spektralnih linija.

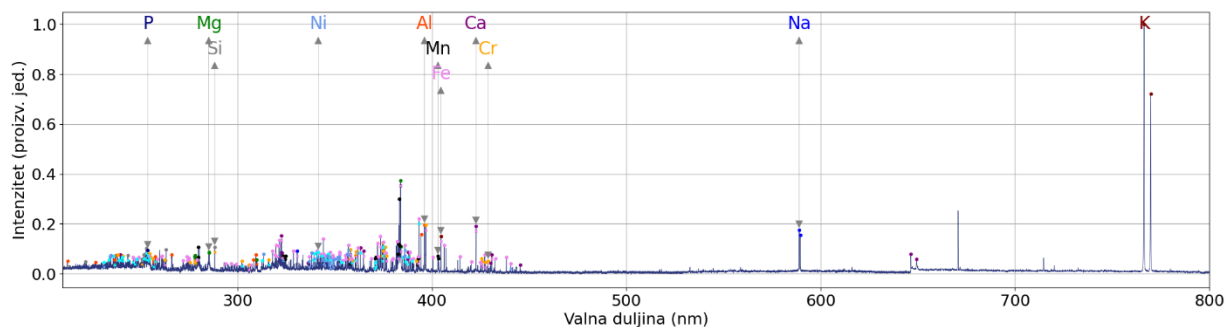
Na slici 46 može se vidjeti kako poneke linije imaju i po tri oznake, kao što je već navedeno. Takva asignacija je bila potrebna jer je spektar dosta kompliciran zbog mnogih elemenata u njemu pa dolazi do preklapanja spektralnih linija. Kako bi se posebno istaknuli koji elementi se preklapaju, na spektralnim linijama može se vidjeti kružić, zvjezdicu ili kvadrat, svaki u pripadnoj boji elementa. Redoslijed pojavljivanja oznaka na pojedinoj liniji određen je samo

proizvoljnim redoslijedom elemenata koji je zadan u posebno napravljenoj Python skripti za ovaj rad. Primjerice, gledajmo jednu liniju u sredini prikazanog spektra koja je asignirana, od njenog vrha, rožim krugom, zelenkastom zvjezdicom i plavim kvadratom. Taj redoslijed je takav jer se u skripti prvo traže sve spektralne linije, koje se preklapaju sa NIST bazom, željeza (roza boja, u ovom slučaju oblika kruga), zatim linije kobalta (zelenkasta boja, u ovom slučaju oblika zvjezdice) i na posljatku nikel (plava boja, u ovom slučaju oblika kvadrata).

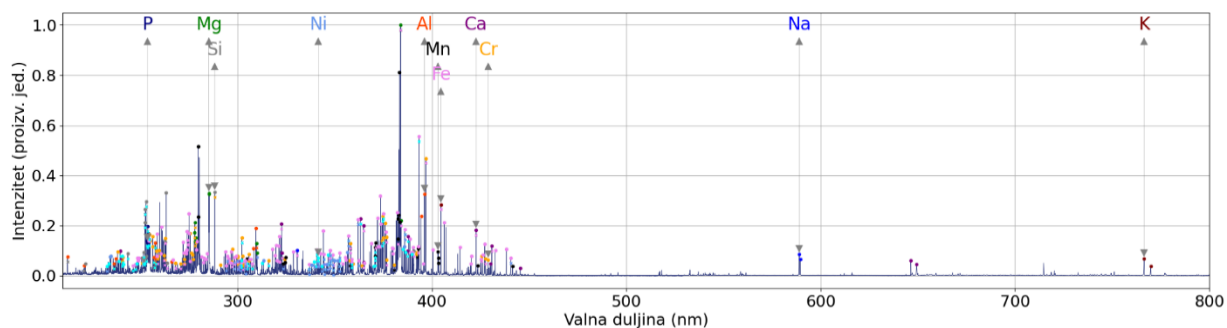
Sva tri spektra, za navedena tri elementa, se preklapaju i zato su svaki označeni svojom bojom i simbolom na svakom vrhu spektralne linije na kojoj dolazi do preklapanja. Naravno, objašnjeni princip vrijedi i za sve ostale elemente.

Odabrane referentne linije za pojedine elemente su asignirane sa pripadnom bojom simbola kao i strelicom na vrhu koje se nalazi oznaka elementa u pripadnoj boji (slika 46). Važno je za napomenuti da se popis elemenata koji se nalaze u spektru uzeo od popisa elemenata koji se dobio XRF analizom meteorita.

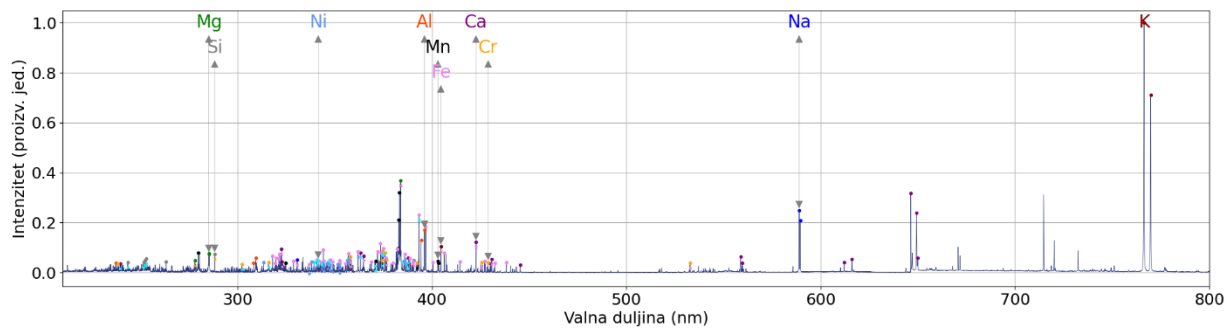
Srednji omjeri elemenata ne željeznih meteorita prikazani su u tablici 7, dok su srednji omjeri elemenata za željezne meteorite prikazani u tablici 8. Na slijedećim slikama prikazani su spektri, sa pripadno asigniranim linijama, pojedinog meteorita.



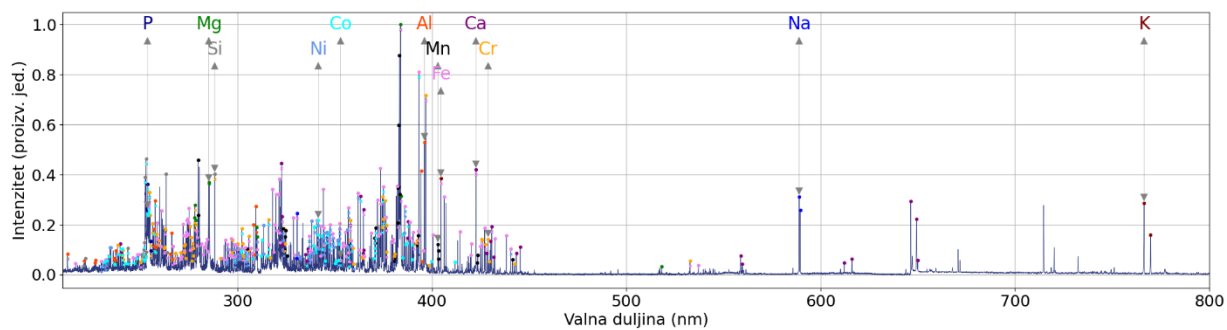
Slika 48 Spektar meteorita NWA 11345 sa asigniranim linijama



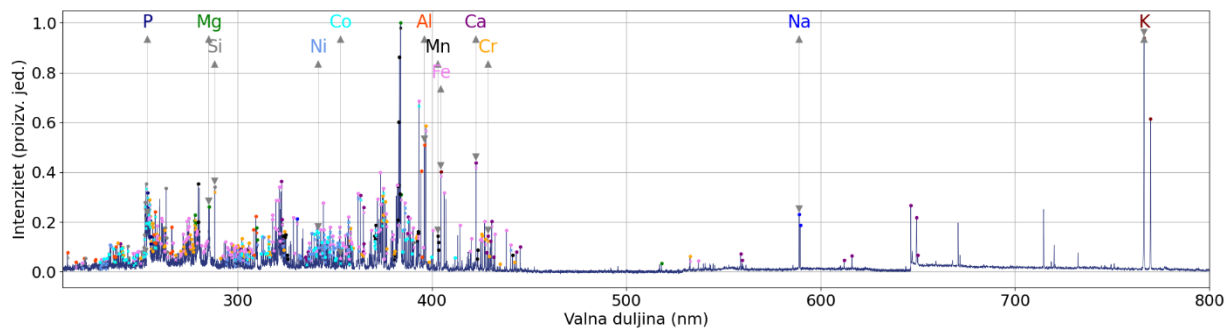
Slika 49 Spektar meteorita Aba Panu sa asigniranim linijama



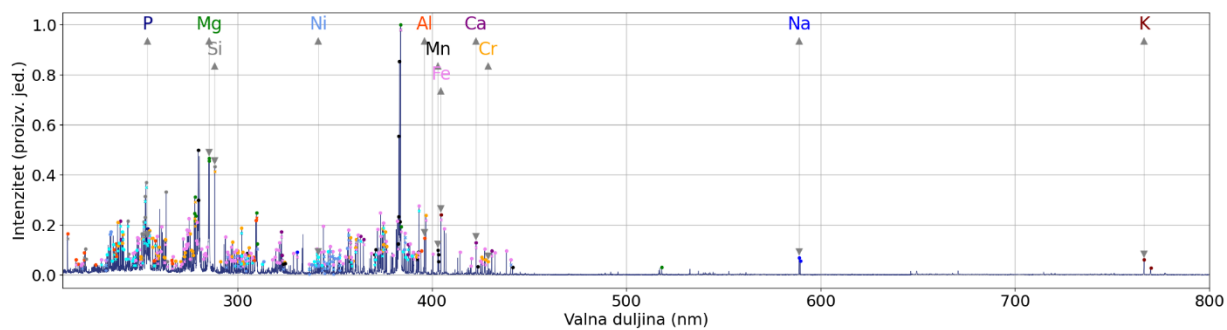
Slika 50 Spektar meteorita NWA 8784 sa asigniranim linijama



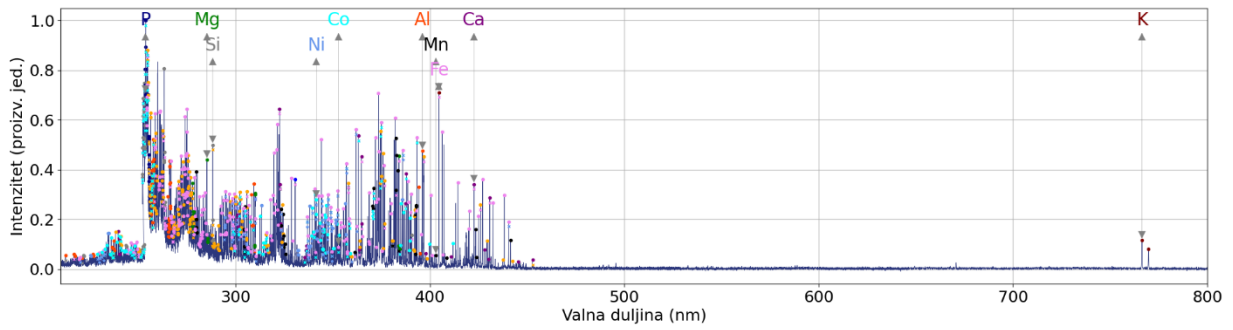
Slika 51 Spektar meteorita NWA 10393 sa asigniranim linijama



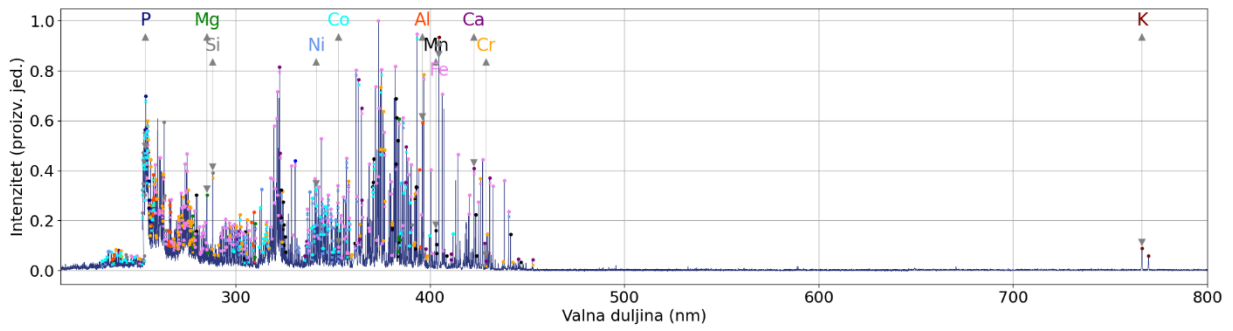
Slika 52 Spektar meteorita NWA 11536 sa asigniranim linijama



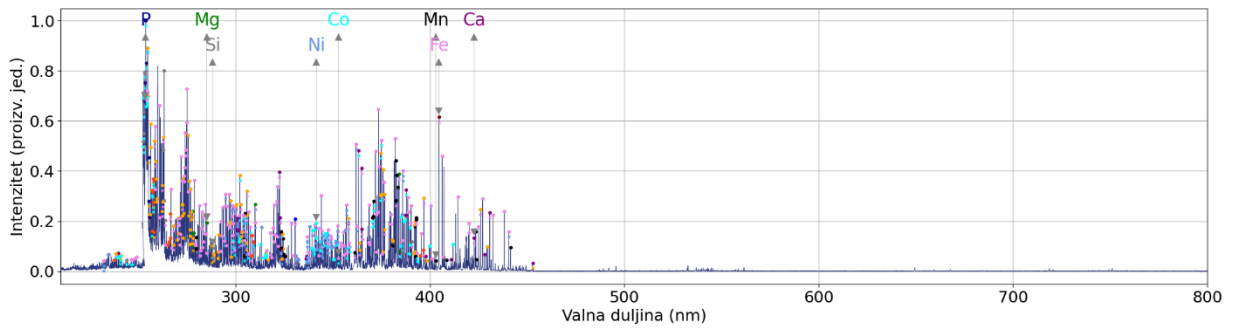
Slika 53 Spektar meteorita NWA 12858 sa asigniranim linijama



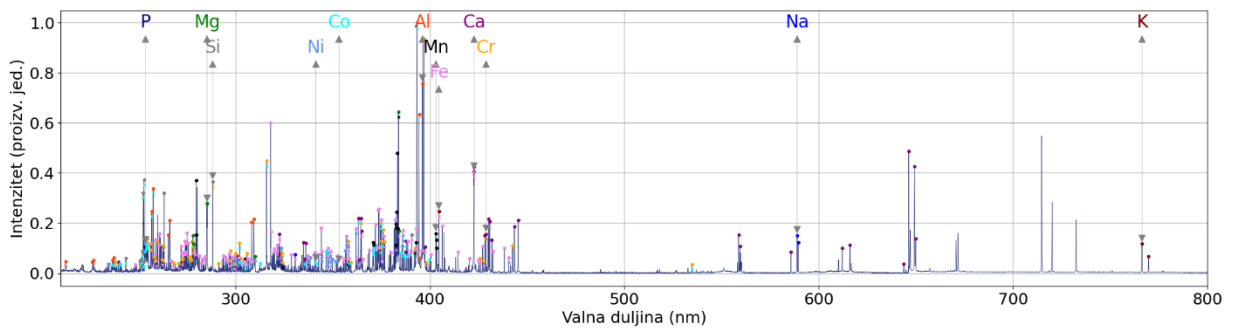
Slika 54 Spektar meteorita Agoudal sa asigniranim linijama



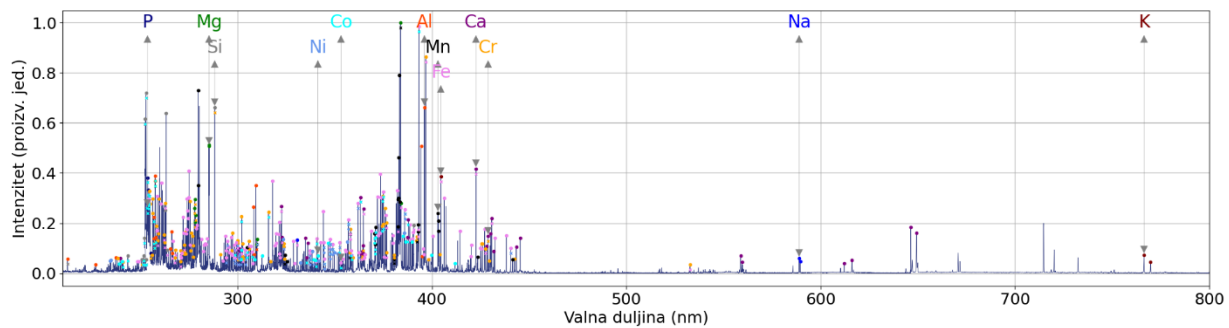
Slika 55 Spektar meteorita Gibeon sa asigniranim linijama



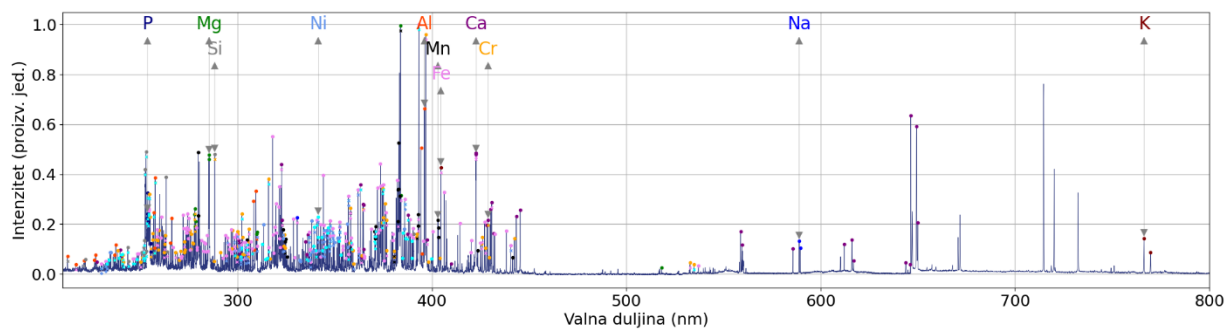
Slika 56 Spektar meteorita Campo del Cielo sa asigniranim linijama



Slika 57 Spektar meteorita Eukrit A sa asigniranim linijama



Slika 58 Spektar meteorita Eukrit B sa asigniranim linijama



Slika 59 Spektar meteorita Eukrit C sa asigniranim linijama

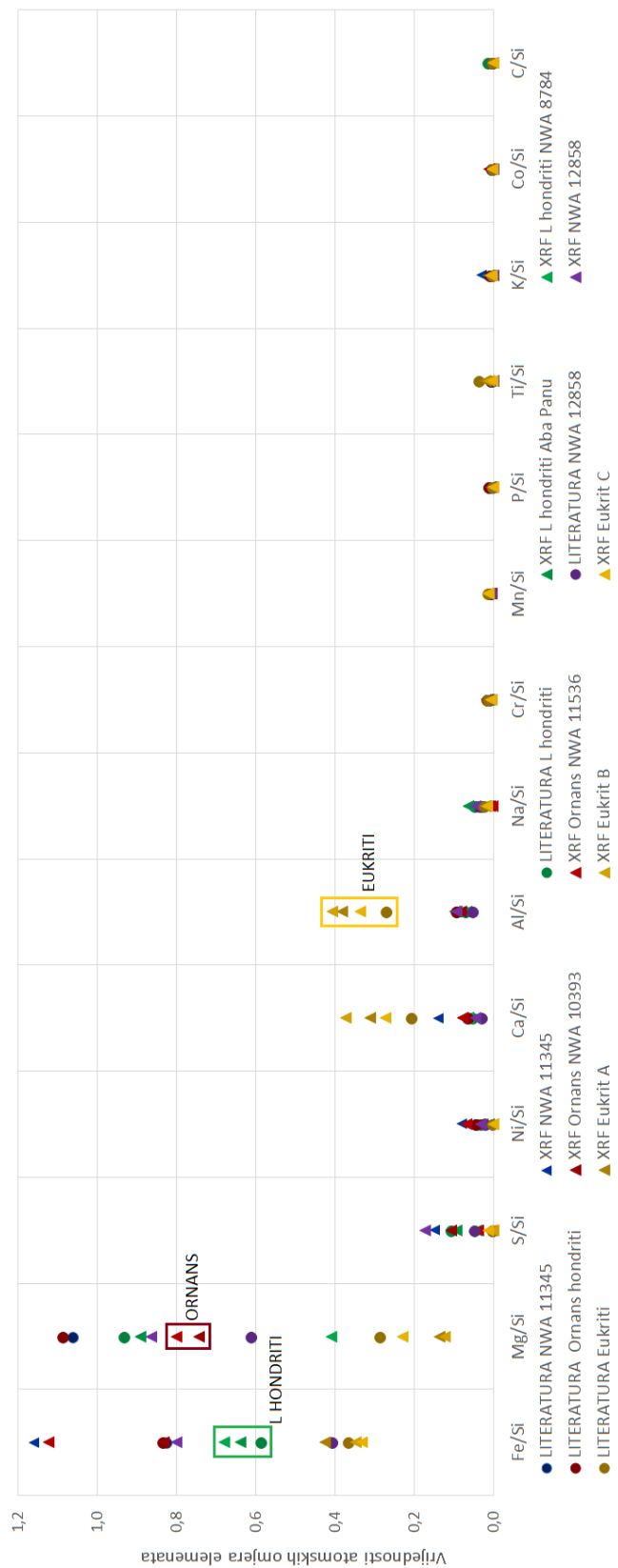
	Na/Si	Mg/Si	Al/Si	P/Si	K/Si	Ca/Si	Cr/Si	Mn/Si	Fe/Si	Co/Si	Ni/Si
NWA 11345	2,786	0,85	2,56	0,55	10,48	2,21	0,65	0,78	1,86	0	0,74
Aba Panu	0,38	0,92	0,97	0,27	0,441	0,58	0,2	0,29	0,62	0	0,2
NWA 8784	3,92	0,7	2,36	0,19	14,83	1,9	0,7	0,42	1,63	0	0,45
NWA 10393	0,53	0,94	1,11	0,52	0,855	0,84	0,27	0,29	0,81	0,07	0,49
NWA 11536	0,424	0,83	1,39	0,66	1,553	1,1	0,37	0,41	1,12	0,13	0,49
NWA 12858	0,309	0,98	0,92	0,5	0,509	0,62	0,2	0,28	0,69	0,04	0,39
Eukrit A	0,278	0,82	1,59	0,34	0,297	0,93	0,35	0,34	0,58	0,01	0,08
Eukrit B	0,259	0,82	1,38	0,32	0,259	0,88	0,33	0,32	0,48	0,02	0,08
Eukrit C	0,767	0,78	2,05	0,31	0,982	1,45	0,57	0,43	0,66	0,03	0,14

Tablica 7 Srednje vrijednost omjera elemenata ne željeznih meteorita.

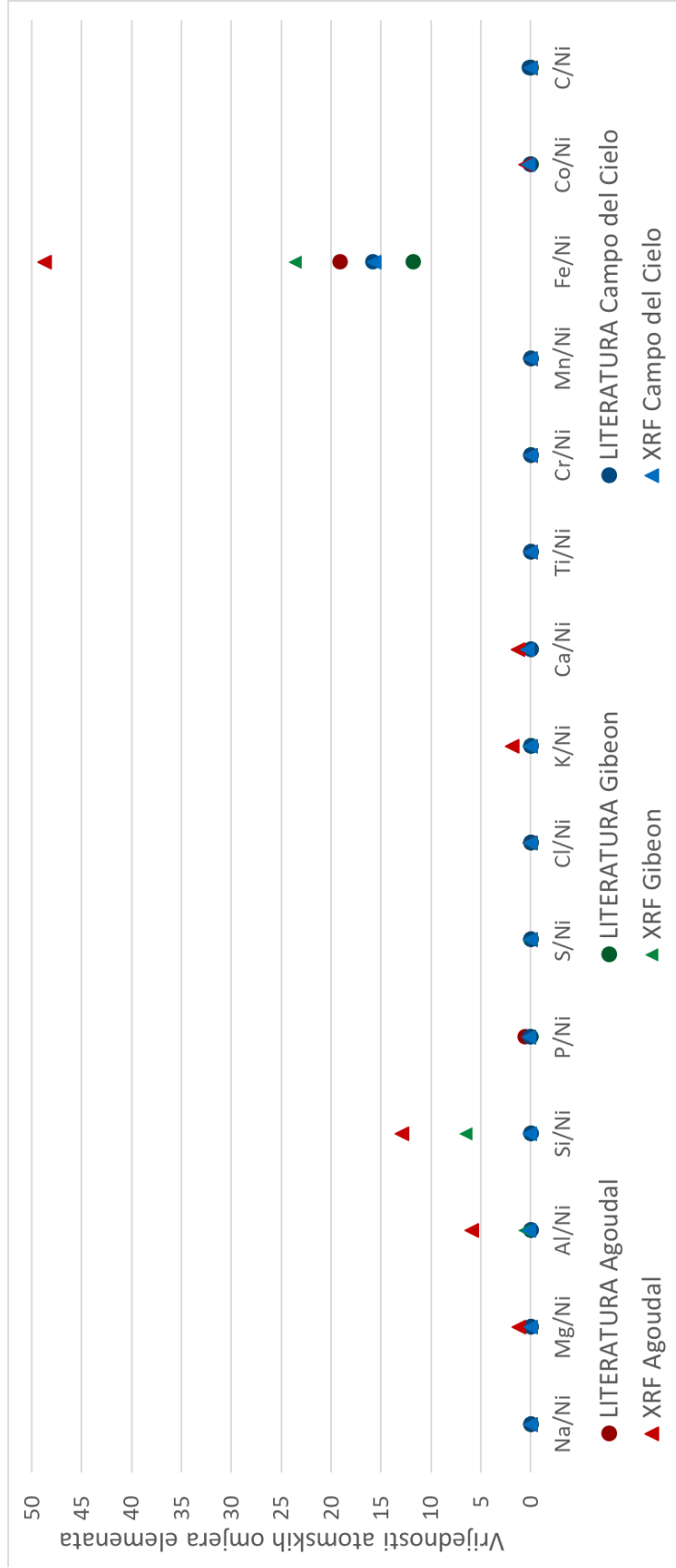
	Agoudal	Gibeon	Campo del Cielo
Na/Ni	0	0	0
Mg/ Ni	1,851	0,96	1,262
Al/ Ni	1,315	0,599	0
Si/ Ni	2,154	1,042	0,688
P/ Ni	2,727	1,748	4,512
K/ Ni	0,307	0,047	0
Ca/ Ni	0,816	0,871	0,384
Cr/ Ni	0	0,067	0
Mn/ Ni	0,069	0,287	0,062
Fe/ Ni	1,688	1,736	2,225
Co/ Ni	0,319	0,295	0,103

Tablica 8 Srednje vrijednost omjera elemenata željeznih meteorita.

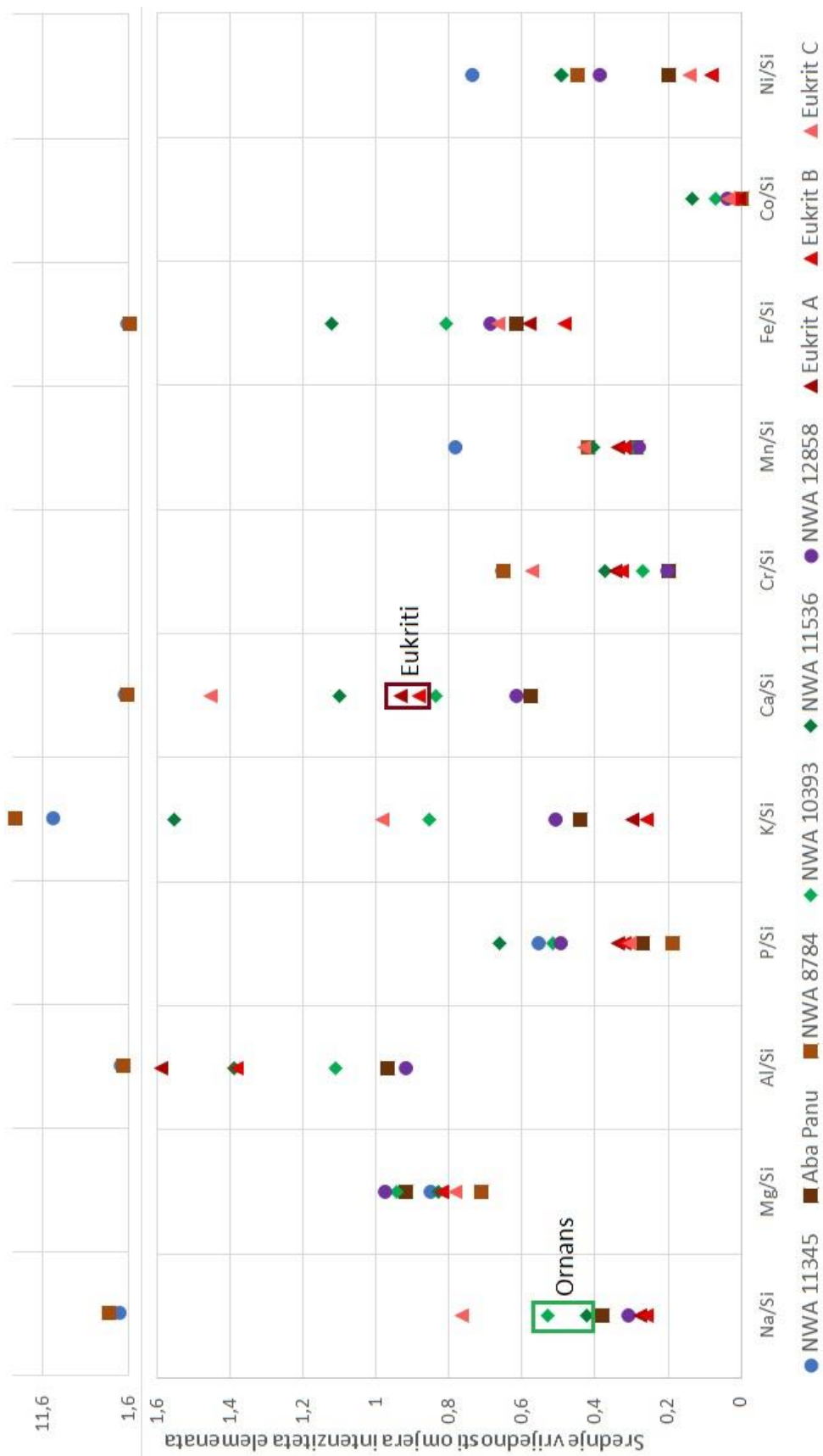
5.3 Usporedba rezultata



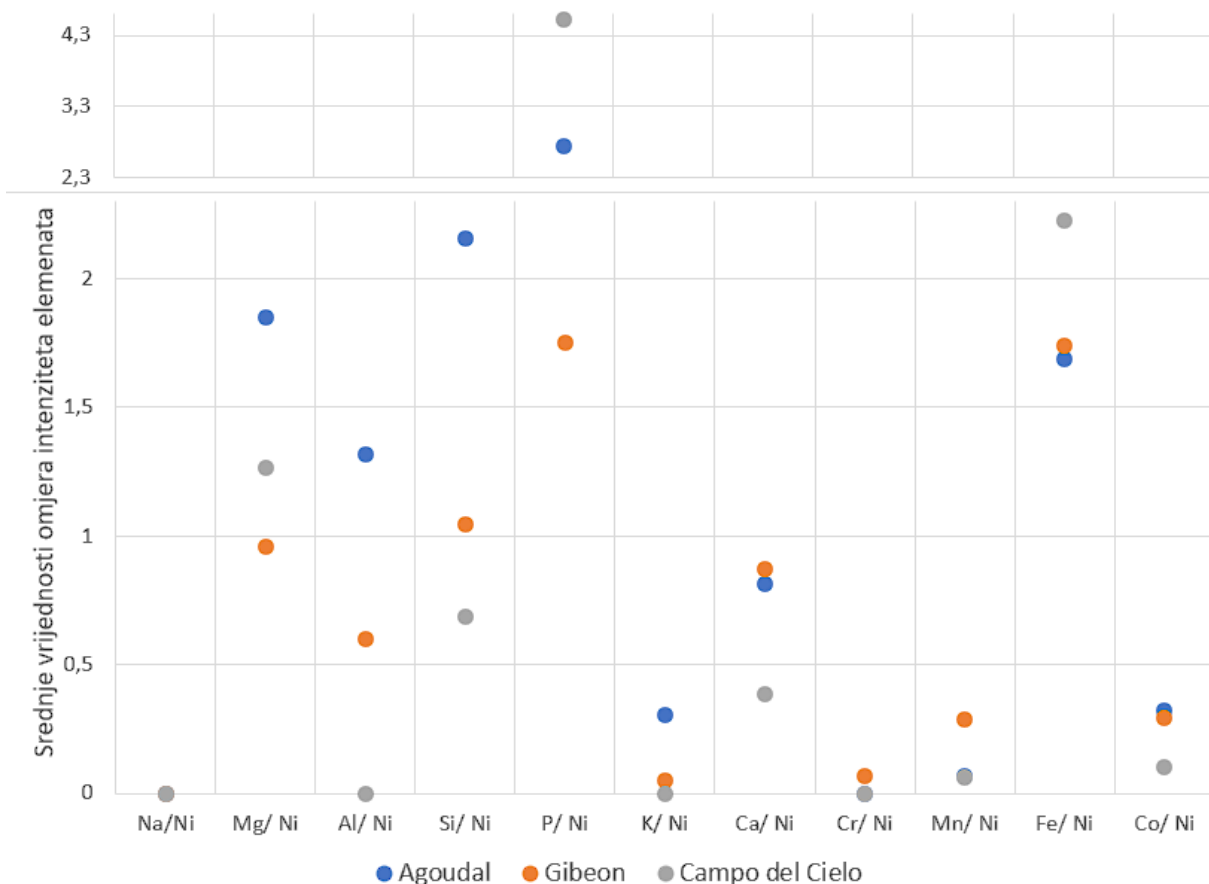
Slika 60 Usporedba vrijednosti atomskih omjera iz literature (krug) sa izmjerjenima XRF-om (trokut). Grupe meteorita su označene istom bojom, različitim nijansi. Također, označena su grupiranja meteorita.



Slika 61 Usporedba vrijednosti atomskih omjera elemenata željeznih meteorita, literature (krug) i izmjerenih XRF-om (trokut) .



Slika 62 Srednje vrijednosti omjera intenziteta elemenata, dobivene LIBS-om, za pojedini ne željezni meteorit. Meteoriti koji su članovi iste grupe, označeni su istom bojom različitih nijansi te imaju isti simbol. Meteoriti koji nisu u istoj grupi označeni su različitim bojama sa istim simbolom. Također, označena su grupiranja meteorita.



Slika 63 Srednje vrijednosti omjera intenziteta željeznih elemenata dobivenih LIBS-om.

Na slici 59 prikazana je usporedba vrijednosti atomskih omjera dobivenih iz literature i XRF-om. Vidljivo je kako su se meteoriti koji pripadaju istoj grupi, grupirali oko sličnih vrijednosti. Primjeri grupiranja su dodatno istaknuti na slici. Promatrajući omjere L hondrita i Eukrita vidljivo je kako su dobiveni rezultati XRF-om u skladu sa teorijom, naravno uz manja odstupanja. Za ostale meteorite, koji nisu dio neke grupe, nisu toliko u skladu sa teorijskim vrijednostima.

Gledajući željezne meteorite vidimo kako za većinu omjera postoji odsupanja od teorijskih vrijednosti. Unatoč tome, meteorit Campo del Cielo odlično prati teorijske vrijednosti, naročito omjer za željezom koji je i najznačajniji. Budući da smo u teorijskom uvodu napomenuli kako mjerenja XRF-om značajnije ovise o geometriji uzorka, takav rezultat nije bio očekivan zbog njegovog nepravilnog oblika.

Budući da je XRF standardno korištena tehnika za kemijsku analizu meteorita, i u ovom radu je potvrđena kao tehnika sa kojom se mogu klasificirati meteoriti.

Na slici 61 prikazani su srednji omjeri intenziteta elemenata meteorita dobivenih LIBS-om. Također, na slici su označeni primjeri grupiranja Eukrita i Ornans meteorita. Bilo je očekivano da će se meteoriti iz grupe L hondrita također grupirati no to se ne opaža. Sa druge strane, vidljive su jasne distinkcije između omjera intenziteta meteorita, NWA 11345 i NWA 12858 koji nisu u zajedničkoj grupi meteorita.

Na slici 62 prikazani su srednji omjeri intenziteta elemenata željeznih meteorita. Osim glavnih elemenata željeznih meteorita (Fe, Ni, Co, C, P) pojavljuju se i ostali elementi za koje je bilo očekivano da nisu prisutni u meteoritu. Vjerojatno je tomu razlog veća osjetljivost spektrometra na pojedine elemente. Unatoč tome, vidljive su grupacije omjera i uočava se određeni trend kod sva tri željezna meteorita.

Sa ovakvom jednostavnom metodom analize spektara dobivenih LIBS-om, mogu se uočiti veze među grupama i distinkcije između meteorita koji nisu u grupama. Upravo to je svojstvo klasifikacije meteorita na osnovu kemijskog sastava. Time je potvrđeno kako se LIBS sa ovakvom metodom omjera srednjih intenziteta može koristiti u svrhu klasifikacije meteorita. Korištenjem drugih metoda obrade spektara mogla bi se povećati točnost i pouzdanost u tehniku LIBS-a.

6 Zaključak

U ovom radu korištena je spektroskopija laserski inducirana plazme za klasifikaciju meteorita. Postoji nekoliko načina klasifikacije meteorita, no ona koja se radila u ovom radu jest na osnovu kemijskog sastava meteorita. Točnije na osnovu atomskih omjera koncentracije elemenata u meteoritu.

Korištenjem jedne od standardnih kvantitativnih metoda analize LIBS spektra (kalibracijska i ne kalibracijska metoda) premašio bi doseg ovog rada. Zbog toga se kvantitativna analiza nije radila kao takva već su se pomoću intenziteta referentnih linija, pojedinog elementa, određivali omjeri intenziteta tih linija sa intenzitetima referentnih linija silicija ili nikla.

Međutim, gledajući prvi član u jednadžbi (7) vidimo kako izraz nije samo ovisan o koncentraciji elementa C. Kako bi uopće mogli koristiti takvu metodu, trebali smo napraviti veliku pretpostavku, da je temperatura plazme, kao i gustoća elektrona, ista za svaku spektralnu liniju istog prijelaza ($E_k \rightarrow E_i$). Uz lokalne parametre, degeneracija gornjeg stanja i vjerojatnost prijelaza, pretpostavka bi vrijedila za svaku pojedinačnu liniju. U tom slučaju imali bi linearnu ovisnost intenziteta spektralne linije sa atomskom koncentracijom elementa, uz karakteristični konstantni član za te uvjete.

Zbog toga nam je za usporedbu dva uzorka bitno uvijek gledati intenzitet iste linije, tj. istoga prijelaza, elementa u spektru svakog mjesta mjerenja na meteoritu. Iako smo gledali omjere intenziteta, vidimo iz jednadžbe (7), da se ostali članovi svedu na konstantan član za pojedini element. Ta konstanta množi koncentraciju elementa. Zbog konstante možemo imati čak i veće intenzitete ionako ima manje promatranog elementa u meteoritu. Zbog toga nismo mogli direktno uspoređivati srednje omjere intenziteta sa atomskim omjerima iz literature i XRF-a.

Budući da se standardno, za analizu kemijskog sastava uzorka, koristi spektroskopija fluorescencije X zraka, iskoristili smo dostupni XRF uređaj za analizu meteorita. Izmjerene koncentracije elemenata usporedile su se sa literaturnim koncentracijama elemenata

Usporedba rezultata pokazala je, kao što je i bilo za očekivati, kako su atomski omjeri dobiveni XRF-om najbliži podacima iz literature. Samo na osnovu XRF-a može se vidjeti kako su pojedini meteoriti unutar iste, zajedničke grupe, npr. eukrita.

Međutim, ako se LIBS uređaj, sa opisanom metodom omjera intenziteta, koristi kao zasebna tehnika, bez usporedbe sa drugima, može se koristiti kao pomoć pri klasifikaciji meteorita. Gledajući grafički prikaz samo srednjih omjera intenziteta referentnih linija elemenata, mogu se uočiti veze između meteorita u istoj grupi.

Ovaj rad ima veliki potencijal za nastavak istraživanja. Korištenjem metoda sa kalibracijskom krivuljom ili bez kalibracijske krivulje (gdje bi se trebala raditi mjerenja temperature plazme i računati gustoće elektrona) točnost bi se značajno poboljšala. U tim slučajevima bi se LIBS mogao samostalno koristiti kao metoda klasifikacije meteorita, a ne kao pomoć pri klasifikaciji kao što je u ovom radu.

Također, nadogradnjom Python skripte, izrađene za potrebe ovog rada, mogli bi se implementirati algoritmi stajnog i dubokog učenja, što je i bio prvotni plan rada. Takvom nadogradnjom, uz LIBS mjerenja, bi si direktno mogla raditi klasifikacija meteorita. Naravno za takvo što je prije potrebno napraviti značajan broj mjerenja unutar raznih grupa meteorita kako bi se na osnovu tih podataka istrenirala neuralna mreža.

7 Literatura

- [1] M. D. O. D. P. S. L. M. C. A. De Giacomo, »Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites,« *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 62, Issue 12,, pp. 1606-1611, 2007.
- [2] V. P. I. S. A. W. Miziolek, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, 2006.
- [3] T. J. M. A. N. K. Michael K. Weisberg, »Systematics and Evaluation of Meteorite Classification,« 2006.
- [4] G. Moore, Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Elsevier, 1989.
- [5] P. A. Höfler, »Bohr atomic model,« Tec-science, 2022. [Mrežno]. Available: <https://www.tec-science.com/chemistry/atomic-models/bohr-atomic-model/>. [Pokušaj pristupa 27 Listopad 2022].
- [6] M. N. B. C. P. L. B. R. T. M. L.A. Taylor, »Bulk chemistry and oxygen isotopic composition of lunar meteorites Dhofar 025 and Dhofar 026,« *Lunar Planet*, 2001..
- [7] N. T. T. S. Z. Xie, »Natural occurrence Fe₂SiO₄ — spinel in the Shoked Umbarger L6 Chondrite,« *American Mineralogist*, svez. 87, p. 1257–1260, 2002.
- [8] M. N. C. S. H. M. J. J. C. C. N. M. I. L. B. R. L. R. C. T. M. L.A. Taylor, »Martian meteorite Dhofar 019: a new Shergottite,« *Meteoritics & Planetary Science*, svez. 37, pp. 1107-1128, 2002.
- [9] B. M. Wilschefski SC, »Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects,« *Clin Biochem*, svez. 40, pp. 115-133, 2019.
- [10] S. H. Seifollah Nasrazadani, »Chapter 2 - Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries,« u *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, 2016, pp. 39-54.

- [11] R. Gill, »X-ray fluorescence spectrometry,« u *Modern Analytical Geochemistry: An Introduction to Quantitative Chemical Analysis Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists*, Routledge, 1997, pp. 87-116.
- [12] M. C. a. A. B. Karl Wirth, »Geochemical Instrumentation and Analysis,« 21 January 2020. [Mrežno]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html. [Pokušaj pristupa 22 October 2022].
- [13] Applied Photonics Ltd, »About LIBS: Instrumentation & Methodology,« Applied Photonics Ltd, [Mrežno]. Available: <https://www.appliedphotonics.co.uk/about-libs/instrumentation-methodology>. [Pokušaj pristupa 23 October 2022].
- [14] Libs-info, »LIBS Info: Understanding: Element Spectra,« Elementia Consulting, 29 Svibanj 2016. [Mrežno]. Available: <https://libs-info.com/understanding/1/>. [Pokušaj pristupa 30 Listopad 2022].
- [15] S. N. T. J. P. Singh, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier, 2007.
- [16] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Springer, 2012.
- [17] G. M. Weyl, »Physics of Laser-Induced Breakdown,« u *Laser-Induced Plasmas and Applications*, New York, Marcel Dekker, 1989, pp. 1-67.
- [18] T. P. Hughes, *Plasmas and Laser Light*, New York: John Wiley, 1975.
- [19] R. G. Root, »Modeling of Post-Breakdown Phenomena,« u *Laser-Induced Plasmas and Applications*, New York, Marcel Dekker, 1989, pp. 68-103.
- [20] D. A. C. i. L. J. Radziemski, »Inertially Confined Fusion,« u *Laser-Induced Plasmas and Applications*, New York, Marcel Dekker, 1987, pp. 137-199.
- [21] J. B. S. a. A. W. Miziolek, »1-9,« u *J. Appl. Phys. B*, 1994, p. 59.

- [22] D. A. C. i. T. M. N. L. J. Radziemski, »Measurement of the properties of a CO₂ laser induced air-plasma by double floating probe and spectroscopic techniques,« *Spectrochim. Acta*, svez. Part B, pp. 517-525, 1985.
- [23] V. G. .. I. F. G. Mazhukin, »Laser-Induced Breakdown of Metal Vapor,« *Microchemical Journal*, svez. 50, br. 3, pp. 413-433, 1994.
- [24] F. L. i. K. N. H. E. Bauer, »Laser induced breakdown spectrometry with an echelle spectrometer and intensified charge coupled device detection,« *Spectrochimica Acta Part B*, svez. 53, br. 13, pp. 1815-1825, 1998.
- [25] E. G. B. W. S. D. W. H. i. J. D. J. E. Carranza, »Comparison of nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy,« *Applied Optics*, svez. 42, br. 30, pp. 6016-6021, 2003.
- [26] A. C. J. M. L.-H. F. Anabitarte, »Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges,« *International Scholarly Research Notices*, 2012.
- [27] D. R. D. S. U. Schlotz, »Introduction to X-ray Fluorescence Analysis (XRF),« Bruker AXS, Karlsruhe, 2016.
- [28] C. F. P. e. a. Alan Townshend, *Encyclopedia of analytical science*, Elsevier Academic Press, 2005.
- [29] B. Mason, »The Carbonaceous Chondrites,« *Space Science Reviews*, svez. 1, br. 4, pp. 621-646, 1963.
- [30] A. M. Davis, H. Holland i K. Turekian, *Treatise on geochemistry*, Oxford: Elsevier Science, 2003.
- [31] M. A. i. sur., »Elemental composition and physical characteristics of the massive meteorite of the Saudi empty quarter,« *Journal of King Saud University - Science*, svez. 33, br. 2, 2021.
- [32] V. F. Buchwald, »Gibeon,« u *Handbook of Iron Meteorites, volume 2*, University of California Press, 1975, p. 584.
- [33] V. F. Buchwald, »Campo del Cielo,« u *Handbook of Iron Meteorites, volume 2*, University of California Press, 1975, p. 373.

[34] H. R., *Meteorites: A Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis*, Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

[35] N. V. J. R. Addi Bischoff, »The Rumuruti chondrite group,« *Geochemistry*, svez. 71, br. 2, pp. 101-133, 2011.

[36] K. & L. K. Kitts, »Survey and evaluation of eucrite bulk compositions,« *Meteoritics & Planetary Science*, svez. 33, pp. 197-213, 1998.

[37] G. P. Vdovykin, »The Mighei Meteorite,« *Space Science Reviews*, svez. 14, br. 6, pp. 832-879, 1973.