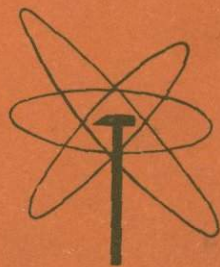


СИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ПОИСКОВ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА



Иркутск, 1979

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Сибирское отделение

Институт геохимии

им. А. П. Виноградова

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR

SIBERIAN BRANCH

A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry

ИРКУТСК

Иркутский институт  
геологии и геофизики  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР

Иркутск

**EXPLORATION GEOCHEMISTRY  
ANALYTICAL METHODS**

Irkutsk, 1979

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Иркутск, 1979



Редакционная коллегия:

В.П.Афонин, В.А.Вахрушев, А.Е.Воронцов, И.К.Карпов,  
В.Д.Козлов, М.И.Кузьмин, И.Л.Лапидес, Я.Д.Райхбаум,  
В.В.Поликарпочкин, Э.И.Пополитов, Б.П.Санин,  
Л.В.Чернышев, Б.М.Шмакин

Ответственный редактор

чл.-корр. АН СССР Л.В.ТАУСОН

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ПРОГНОЗНЫХ ЗАПАСОВ ПО  
ПОТОКАМ РАССЕЯНИЯ

В.В. Поликарпокин

Для планирования геологоразведочных работ и выбора районов и объектов, заслуживающих первоочередного излучения, чрезвычайно важно количественное прогнозирование запасов минерального сырья /1,2/. Большой интерес с этой точки зрения представляет использование данных геохимического опробования по потокам рассеяния. Они позволяют оценивать рудоносность и локальных перспективных участков, и больших площадей, в том числе на ранних стадиях их изучения, когда конкретные месторождения или большая их часть еще не выявлены. Затраты на этот вид работ сравнительно невелики, и они могут быть выполнены на той или иной территории в короткие сроки.

Основы, на которых может быть построена количественная оценка прогнозных запасов по потокам рассеяния, заключаются в следующем. Совершенно ясно, что должна существовать связь между количеством металлов или других веществ в месторождениях и содержаниями их в потоках рассеяния. Но эта связь осложняется целым рядом факторов, из которых прежде всего должны быть учтены размеры рек, в бассейне которых расположены месторождения. Очевидно, чем крупнее река, чем больше площадь ее бассейна выше того участка, где находится месторождение, тем беднее будет его поток рассеяния. Чтобы исключить влияние этого фактора, пользуются продуктивностью потока рассеяния, под которой понимается произведение содержания рудного вещества в потоке рассеяния на соответствующую площадь бассейна. Предполагается, что количество металла в месторождении может быть принято пропорциональным продуктивности его потока рассеяния /4/.

Однако фактические данные показывают, что этот простой способ

оценки в большей части случаев не может быть применен, так как выясняется, что определяемая указанным образом продуктивность изменяется вниз по потоку и не известно, какую ее величину нужно взять, чтобы вычислить запасы месторождения. Это обусловлено тем, что, кроме количества вещества в месторождении и площади бассейна, на потоки рассеяния влияют происходящие в реке процессы измельчения, сортировки и фазовых переходов веществ.

Предложен способ оценки, учитывающий эти процессы /3/, но в нем также есть ряд ограничений и, кроме того, пока он разработан только для ручного счета и в этом варианте очень трудоемок. Более перспективной является разработанная нами новая математическая модель, которая более полно учитывает процессы формирования потоков рассеяния и легко может быть приспособлена для обработки данных на ЭВМ с автоматическим построением карт.

На основании баланса веществ и представлений о кинетике процессов в потоке рассеяния выведено следующее уравнение

$$\frac{1}{k'} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} = a(C - C_{\text{ф}}) + \frac{\Delta (bP')}{\Delta x}, \quad (I)$$

где  $\Delta P$  — приращение продуктивности месторождения на интервале  $\Delta x$ ;  $C$  — содержание вещества в потоке рассеяния;  $C_{\text{ф}}$  — его фоновое содержание;  $P'$  — продуктивность потока рассеяния;  $a$ ,  $b$  и  $k'$  — коэффициенты. Под продуктивностью месторождения понимается количество заключенного в нем вещества, приходящееся на единицу углубки.

В уравнении учтены различные факторы, определяющие образование потока рассеяния. Член, находящийся в левой части уравнения, характеризует количество вещества, поступившее в поток из месторождения, два другие члена — накопление его в данной точке потока и вынос вниз по течению ( $a$  и  $b$  — соответственно коэффициенты накопления и выноса). Уравнение применимо для твердой и жидкой фаз и различных фракций, гранулометрических и минеральных; в зависимости от этого изменяются лишь величины коэффициентов.

Применение уравнения заключается в том, что сначала по шлейфам потоков рассеяния, где  $\Delta P = 0$ , находят величины коэффициентов  $a$ ,  $b$  и закономерности их изменения вдоль потока, а затем они используются для всей совокупности данных опробования. Если накопление вещества в потоке не происходит ( $a = 0$ ) и весь приобретаемый им материал выносится вниз по течению, уравнение

принимает вид:

$$P = k'P'. \quad (2)$$

В этом случае определение продуктивности, как отмечалось выше, упрощается.

Коэффициент  $k'$  в обоих уравнениях зависит от типа месторождений и может быть определен путем опробования потока рассеяния месторождения соответствующего типа с известными запасами. Если величина коэффициента  $k'$  не может быть определена, то продуктивность выражается в условных единицах.

При подсчете приращений  $\Delta P$  продуктивность месторождения в целом определяется интегральным способом, как сумма приращений по интервалам опробования, а продуктивность всей изучаемой площади — как сумма продуктивностей отдельных месторождений. Путем распространения найденной продуктивности на геологически обоснованную глубину подсчета определяются общие прогнозные запасы месторождений и всей территории в целом.

Интегральный способ подсчета запасов может быть применен только в тех случаях, когда плотность опробования достаточно велика и обеспечивает обнаружение всех потоков рассеяния, связанных с промышленными месторождениями. Но большой практический интерес представляет опробование с малой плотностью (порядка 1 пробы на 5–10 км<sup>2</sup> и меньше), не обеспечивающей выявления потоков рассеяния всех месторождений, но достаточной для обнаружения рудных районов. Для правильного размещения средств, выделяемых на геологоразведочные работы, чрезвычайно важно количественное прогнозирование запасов таких вновь выявляемых районов на ранних стадиях их изучения или известных рудных районов по данным быстро выполняемого опробования их по потокам рассеяния с малой плотностью. В этом случае для оценки прогнозных запасов по потокам рассеяния нужно искать другие пути. В частности, она может быть произведена на основе аналогии с более изученными районами путем сравнения спектра содержаний элементов или продуктивностей потоков рассеяния в оцениваемом и эталонном районах.

#### Л и т е р а т у р а

Г. Быховер Н.А. Геолого-экономические основы прогноза минеральных ресурсов. М., "Недра", 1978.

2. Количественная оценка прогнозных запасов и перспективных ресурсов минерального сырья при региональных металлогенических исследованиях (тезисы докладов Всесоюзного семинара). Л., ВСЕГЕИ, 1978.
3. Поликарпочкин В.В. Вторичные ореолы и потоки рассеяния. Новосибирск, "Наука", 1976.
4. Соловов А.П. - В кн.: Количественная оценка прогнозных запасов и перспективных ресурсов минерального сырья при региональных металлогенических исследованиях. Л., ВСЕГЕИ, 1978.

THE ESTIMATION OF MINERAL RESOURCES BY MEANS OF DRAINAGE  
SYSTEMS SAMPLING

V.V.Polikarpochkin

A mathematical model for estimating metal quantity in ore deposits and regions is proposed. The model takes into account different factors influencing the formation of dispersion fluxes. is applied to a wide range of conditions and good for data processing together with automatic mapping. If the sampling density is small then other ways based on geological analogy comparing spectrum concentrations and productivities of dispersion fluxes are taking.

## ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ОРЕОЛОВ РАССЕЯНИЯ В УСЛОВИЯХ ГОЛЬЦОВО-ТАЕЖНЫХ ЛАНДШАФТОВ

В.В. Поликарпочкин, В.К. Тароев,  
А.Е. Гапон, Г.А. Белоголова,  
В.С. Кишечникова

Известно, что элементный состав вторичных ореолов рассеяния в общих чертах соответствует составу коренных рудопоявлений. Однако из-за различной подвижности элементов в зоне гипергенеза соотношение между ними может изменяться почти до полного исчезновения некоторых из них в результате выщелачивания. С явлениями резко выраженного выщелачивания мы встретились в одном из районов гольцово-таежных ландшафтов в северной части Иркутской области.

Рельеф района среднегорный, характеризующийся абсолютными отметками до 1000-1200 м и относительными превышениями 200-300, иногда до 400-500 м. Растительность - тайга северного типа, редкостойная и низкорослая, с преобладанием в древостое лиственницы и кедра, с ольховниково-ерниковым подлеском и моховым покровом. На более высоких отметках она сменяется зарослями кедрового стланика, а еще выше, на гольцах - мохово-лишайниковыми горными тундрами. Почвы горно-подзолистые, горно-лесные перегнойные и гольцово-дерновые.

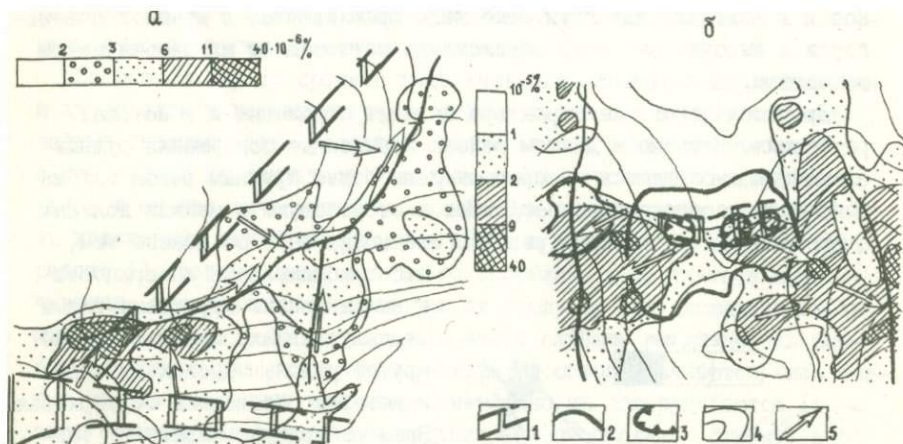
Коренные горные породы представлены преимущественно осадочными толщами - сланцами, алевролитами и песчаниками, реже встречаются известняки. Рыхлый покров, имеющий мощность на вершинах 0,2-0,5, ниже по склону 1-2, а у подножия 3-5 м и более, отличается грубо-обломочным составом, преобладанием фрагментов размером 5-10 см и более и небольшим количеством мелкого материала. На гольцах, а местами и ниже по склону непосредственно на поверхности распространены крупные обломки, обычно покрытые мхом и лишайником, и мелкозем здесь можно добыть лишь разобрав этот крупнообломочный раз-

вал. В рыхлых отложениях склонов отчетливо выделяются два слоя - верхний, мощностью до 30-50 см, испытывающий солифлюкционное смещение, в составе которого наблюдаются продукты выветривания всех расположенных выше по склону пород, и нижний, смещающийся путем более медленного дефлюкционного движения и характеризующийся структурами типа горизонта кос. О подобном же строении рыхлых отложений, определяющем характер вторичных ореолов рассеяния, сообщается в ряде работ по районам с аналогичными условиями /1,2/.

На отдельных участках района была проведена обычная металлометрическая съемка с отбором проб на глубине 20-30 см и передач на анализ мелкого материала ( $< 1$  мм). По ее результатам устанавливается резко выраженная вытянутость ореолов вниз по склону в соответствии с дефлюкционно-солифлюкционным способом их образования /3/ и вместе с тем отчетливо видны явления, связанные с выщелачиванием ореолов.

На рис. 1а и 1б представлены данные, иллюстрирующие выщелачивание из ореолов серебра. В обоих случаях непосредственно над рудными зонами, залегающими главным образом на водоразделах, содержание серебра низкие. На участке, изображенном на рисунке 1а, наиболее высокие содержания его приурочены к верховью ручья, и отсюда вниз по долине практически на всем ее протяжении прослеживается аномалия. Повышенные содержания элемента распространяются также по долине правого притока ручья. На рис. 1б в контурах богатого ореола золота содержания серебра, особенно на водоразделе, сравнительно небольшие, а вниз по склону и в долинах двух протекающих на участке ручьев они увеличиваются, причем ореолы отклоняются от рудной зоны, следуя по направлению переноса (уклону). Наличие повышенных содержаний выше рудной зоны по течению ручьев объясняется тем, что в их верховье также имеются рудопроявления. Здесь тоже наблюдаются более низкие содержания серебра на водоразделах и повышенные - в нижних частях склонов и долинах.

Описанная картина распределения серебра совершенно определенно указывает на то, что происходит выщелачивание этого элемента из ореолов на выходах рудных тел и отложение его ниже по склону и в долинах. Аналогичное явление фиксируется также и по другим элементам, характерным для сульфидной минерализации - Cu, Zn, Pb, Mo, As, Co, Ni и т.д. Наблюдаются случаи, когда содержания элементов на участках повторного отложения достигают больших величин. Например, отмечены содержания молибдена порядка 0,05-



Р и с. 1. Распределение серебра во вторичных ореолах рассеяния.

1 - рудная зона; 2 - контур интенсивного ореола золота; 3 - участки максимальных содержаний в этом ореоле; 4 - изогипсы рельефа; 5 - направление переноса материала на склонах и в ручьях.

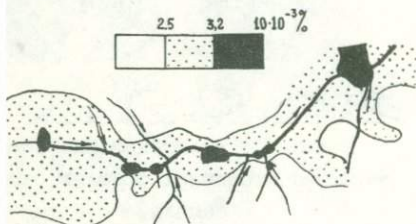
0,1%, чего нет даже в коренных рудопоявлениях.

На возможный механизм этих явлений указывают данные о характере распределения марганца. Для него также устанавливаются пониженные содержания на водораздельных участках и более высокие в нижних частях склонов и в долинах. Марганцу можно приписать роль осадителя металлов из природных вод. В рудных зонах и их ореолах происходит растворение металлов, чему способствует наличие значительных количеств пирита, при выветривании которого в грунтовых водах создается кислая обстановка. Марганец присутствует здесь в двухвалентном состоянии. По мере продвижения вниз по склону грунтовые воды приближаются к дневной поверхности, вследствие чего в них повышается потенциал кислорода. Поэтому марганец здесь окисляется, и выпадает в осадок его гидроксид, увлекающая с собой из раствора и рудные элементы.

Можно полагать, что еще большую роль в этом механизме осаждения рудных элементов из вод играет железо, которое более распространено, чем марганец, легче окисляется и выпадает в осадок. Возможно также, что осаждение рудных элементов в нижней части скло-

нов и в долинах, где грунтовые воды приближаются к дневной поверхности и выходят на нее, обусловлено поглощением их органическим веществом.

Процессы такого же характера находят отражение и в потоках рассеяния. Нередко в данном районе повышенные содержания рудных элементов наблюдаются по сравнительно более крупным рекам или на некотором расстоянии от верховьев и отсутствуют в мелких долинах с временными водотоками (рис.2). Это может быть объяснено тем,



Р и с. 2. Распределение меди в речных отложениях.

что приближение к поверхности и выклинивание грунтовых вод в мелких долинах, имеющих обычно крутой уклон, происходит на некотором расстоянии от верховья. Вниз по долинам нарастают также явления заболачивания, т.е. меняется тип ландшафта.

Золото ведет себя в ореолах двояко. Часто оно не обнаруживает признаков выщелачивания. Иногда даже наблюдается повышение содержания золота во вторич-

ных ореолах по сравнению с коренными зонами (в результате выноса других компонентов). Случай невыщелоченного ореола золота при выносе других элементов, в том числе серебра, представлен на рис.1б. Ореол золота носит здесь резко выраженный дефлюкционный характер. Вниз по склону даже в контурах значительно повышенных содержаний он протягивается далеко за пределы рудной зоны, а при более низких содержаниях — до дна долин. Распространение ореола вверх по склону и водоразделу объясняется наличием обедненной минерализации, сопровождающей основную рудную зону.

Но наблюдаются случаи, когда золото обнаруживает признаки выщелачивания, подобно другим элементам. Изучение приповерхностных частей рудных зон показывает, что выщелачивание золота, как и других элементов начинается еще до выхода соответствующих интервалов на поверхность коренных пород. Резкое падение содержаний золота на границе между рудной зоной в коренном залегании и продуктами ее выветривания указывает на то, что выщелачивание продолжается в рыхлом покрове. Данные говорят о том, что в зависимости от обстановки могут наблюдаться то концентрирование золота в рыхлом

покрове, то его выщелачивание. Очевидно, может изменяться и степень выноса других элементов из ореолов.

Во всяком случае процесс выщелачивания элементов из рудных зон и их ореолов в характеризуемом районе и близких к нему по ландшафтно-геохимическим условиям проявляется в таких масштабах, что с ним нельзя не считаться при проведении поисковых геохимических работ и оценке выявленных аномалий. Три практических следствия из изложенных данных необходимо иметь в виду при проведении этих работ: 1) ореолы бывают настолько ослаблены в результате выщелачивания, что возникает опасность их пропуска при площадных геохимических съемках; 2) могут иметь место случаи, когда потоки рассеяния ярко выражены, а при переходе на склон отмечаются лишь слабые ореолы рассеяния или они совершенно не обнаруживаются (в этих случаях для обнаружения рудных зон необходимо бурение с опробованием на большей глубине); 3) вследствие выщелачивания соотношение элементов во вторичных ореолах может измениться настолько, что не учитывая этого факта можно прийти к совершенно неверным выводам при прогнозировании оруденения на глубину. Например, в данном районе рудные зоны имеют повышенные содержания серебра в своих верхних частях и, если в ореоле наблюдается низкое содержание серебра, это можно принять за признак того, что месторождение глубоко эродировано, тогда как на самом деле бедность серебром может быть обусловлена его выщелачиванием.

#### Л и т е р а т у р а

1. Жбанов Э.Ф., Пак А.С., Егоров К.И., Тарасов В.И., Шобогоров П.Ч., Игнатович З.И., Тайсаев Т.Т., Белоголовов В.Ф. - В кн.: Вторичные ореолы рассеяния и их использование при поисках рудных месторождений Сибири. Улан-Удэ, 1973.
2. Загоскина Е.И. Вторичные ореолы рассеяния Ленского золоторудного района. Автореферат канд. дисс. Иркутск, 1977.
3. Поликарпочкин В.В. Вторичные ореолы и потоки рассеяния. Новосибирск, "Наука", 1976.

LEACHING OF SECONDARY DISPERSION HALOS IN MOUNTAIN-  
TAIGA CONDITIONS

V.V.Polikarpochkin, V.K.Taroev, A.E.Gapon,  
G.A.Belogolova, V.S.Kishechnikova

There is the leaching of elements from secondary dispersion halos of ore zones. There are low concentrations of silver and other ore elements over ore zones and highly increasing ones in the low of slopes and in valleys.

## ФОРМЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ ПРИБАЙКАЛЬЯ

И.С. Ломоносов, Л.Б. Полетаева

Для выяснения форм миграции химических элементов термальные минеральные воды Прибайкалья выбраны не случайно. По разнообразию, характеру типов и количеству минеральных источников эта территория напоминает гидроминеральные пояса Пиринеев, Альп и Кавказа. Из всего многообразия термальных вод наибольшим распространением здесь пользуются азотные сульфатные натриевые (Нилова Пустынь и др.), углекислые гидрокарбонатные кальциевые (Аршан-Тункинский и др.) и метановые гидрокарбонатные натриевые (Жемчуг и др.) термы, которые и явились объектом исследований. Для сравнения были также рассчитаны формы миграции элементов в пресных холодных гидрокарбонатных кальциевых водах региона, основанные на результатах химического анализа и физико-химических константах равновесия.

В условиях равновесия в природной воде – сложной многокомпонентной системе – количественное соотношение между всеми формами элементов определяется константами нестойкости комплексов, концентрациями элементов-комплексобразователей и лигандов, константами диссоциации кислот и оснований. Сумма всех форм в молярных концентрациях элементов равна их общей молярной концентрации, определенной анализом.

Исходя из закона действующих масс, составляется система уравнений, решением которой находятся равновесные концентрации ионов, комплексных частиц, недиссоциированных молекул.

При проведении расчетов были сделаны следующие допущения. Большинство используемых констант соответствует  $25^{\circ}\text{C}$  и  $\mu = 0$ . При задании расчетных уравнений рассматривались только комплексы типа

Система уравнений, принятая для расчетов форм миграции элементов в термальных водах Прибайкалья

$$1. \frac{\gamma_2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{Cl}^-] \gamma_1}{[\text{CaCl}^+] \gamma_1'} = 0,1$$

$$2. \frac{\gamma_2^2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4^0] \gamma_0} = 0,49 \cdot 10^{-2}$$

$$3. \frac{\gamma_2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] \gamma_1}{[\text{CaHCO}_3^+] \gamma_1'} = 0,55 \cdot 10^{-1}$$

$$4. \frac{\gamma_2 [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]}{\gamma_1' [\text{MgOH}^+]} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$5. \frac{\gamma_2^2 [\text{Mg}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]}{\gamma_0 [\text{MgSO}_4^0]} = 0,44 \cdot 10^{-2}$$

$$6. \frac{\gamma_2 [\text{Mg}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] \gamma_1}{\gamma_1' [\text{MgHCO}_3^+]} = 0,69 \cdot 10^{-1}$$

$$7. \frac{\gamma_2 [\text{CO}_2^{2-}] [\text{H}^+]}{\gamma_1 [\text{HCO}_3^-]} = 0,47 \cdot 10^{-10}$$

$$8. [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaCl}^+] + [\text{CaSO}_4^0] + [\text{CaHCO}_3^+] = C_{\text{Ca}} \text{ общ.}$$

$$9. [\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgOH}^+] + [\text{MgSO}_4^0] + [\text{MgHCO}_3^+] = C_{\text{Mg}} \text{ общ.}$$

$$10. [\text{Cl}^-] + [\text{CaCl}^+] = C_{\text{Cl}} \text{ общ.}$$

$$11. [\text{HCO}_3^-] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{MgHCO}_3^+] + [\text{CO}_3^{2-}] = C_{\text{HCO}_3} \text{ общ.}$$

$$12. [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{CaSO}_4^0] + [\text{MgSO}_4^0] = C_{\text{SO}_4} \text{ общ.}$$

$\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2$  - коэффициенты активности нейтральных, одновалентных, двухвалентных комплексов, рассчитанные по уравнению Девиса и формуле Клотца

"ионных пар" (состава 1:1). В общем случае исключались из рассмотрения малоустойчивые комплексы, константы нестойкости которых выше  $10^{-1}$ . Действие ионной силы учитывалось через рассчитанные величины коэффициентов активности ионов, заряженных и нейтральных комплексов. Для расчета макрокомпонентов задаваемая система уравнений была сокращена и состояла из 12 уравнений (табл.), решение которой проведено методом интераций.

Полученные результаты сводятся к следующему.

#### Формы миграции макрокомпонентов

**К а л ь ц и й.** В пресных гидрокарбонатных кальциевых водах (пресный Аршан) основная часть кальция мигрирует в свободном состоянии (91,2%). В виде комплексов —  $\text{CaSO}_4^+$  и  $\text{CaHCO}_3^+$  находится соответственно 1,89 и 3,39% кальция от общего его содержания. В пресных водах источника Хонгорула, где содержание сульфатов выше и составляет 41 мг/л, количество кальция в свободном состоянии 93%, а большая часть связанного кальция находится в форме сульфатного комплекса. В углекислых гидрокарбонатных кальциевых водах Аршана Тункинского доля свободного кальция ниже — 72–76%,  $\text{CaHCO}_3^+$  составляет 14–17%,  $\text{CaSO}_4$  9–10%. В сульфатных натриевых термах Ниловой Пустыни кальций мигрирует в двух основных формах  $\text{Ca}^{2+}$  — 68,4 и  $\text{CaSO}_4$  — 30%. В метановых гидрокарбонатных натриевых минеральных водах Жемчуга в виде свободного иона находится 85% кальция. Хотя эти воды обогащены хлором (до 91 мг/л), остальная часть кальция переносится в виде  $\text{CaHCO}_3^+$ .

**М а г н и й.** В пресных водах в свободном состоянии находится 93–95% магния. Остальная его часть распределена между формами  $\text{MgHCO}_3^+$  и  $\text{MgSO}_4$ , соотношение между которыми примерно одинаковое. В углекислых водах Аршана Тункинского соотношения между  $\text{MgHCO}_3^+$  и  $\text{MgSO}_4$  примерно одинаковое. Доля этих форм в общем балансе магния достигает 25%. Преобладающей формой миграции магния является  $\text{Mg}^{2+}$ . В сульфатных натриевых водах Ниловой Пустыни в свободном состоянии находится около 65% магния, комплексной формой его практически нацело является  $\text{MgSO}_4$ . Если содержание  $\text{MgHCO}_3^+$  в воде Ниловой Пустыни составляет всего 1%, то в гидрокарбонатной натривой воде Жемчуга эта форма достигает 10%, остальная часть магния находится в виде  $\text{Mg}^{2+}$ . Анализ соотношений комплексных форм кальция и магния в минеральных водах Прибайкалья весьма отчетливо от-

ражает действие концентрационного фактора, т.е. доминирующими комплексными формациями их в гидрокарбонатных водах являются  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ , в сульфатных  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ .

**Сульфаты.** В пресных водах в виде свободного  $\text{SO}_4^{2-}$  находится около 85% сульфата, остальная часть его в равных долях падает на комплексы  $\text{MgSO}_4^0$  и  $\text{CaSO}_4^0$ . В воде пресного источника Хонгорула доля  $\text{MgSO}_4^0$  до 10%. Для вод Аршана Тункинского соотношение между комплексами изменяется - в виде  $\text{CaSO}_4^0$  переносится около 20-40% сульфата,  $\text{MgSO}_4^0$  составляет 8-20%. В виде свободного  $\text{SO}_4^{2-}$  находится 56-59% от общего содержания сульфата. В сульфатных натриевых водах Ниловой Пустыни доминирующими формами миграции сульфата являются  $\text{SO}_4^{2-}$  - 92,5% и  $\text{CaSO}_4^0$  - 6,87%.

**Гидрокарбонаты.** Как для пресных гидрокарбонатных кальциевых вод, так и для минеральных вод Ниловой Пустыни и Жемчуга основной формой нахождения гидрокарбоната является его ионная форма  $\text{HCO}_3^-$  (98%). В углекислых водах Аршана Тункинского в виде свободного  $\text{HCO}_3^-$  мигрирует меньшее количество гидрокарбоната (91-93%). В общем балансе гидрокарбоната  $\text{CaHCO}_3^+$  в этих водах составляет 4-7,6%,  $\text{MgHCO}_3^+$  1-2,5%,  $\text{CO}_3^{2-}$  содержится всего 0,01-0,02%.

**Хлор.** Основной формой миграции хлора является свободный  $\text{Cl}^-$ . В виде  $\text{Cl}^-$  он переносится как в пресных, так и в минеральных водах Жемчуга. В более минерализованных углекислых водах Аршана Тункинского доля  $\text{Cl}^-$  падает до 95-97%, вероятной формой его переноса является также комплекс  $\text{CaCl}^+$ .

#### Формы миграции микрокомпонентов

Строгий расчет форм нахождения микрокомпонентов требует совместного решения всех уравнений, связывающих содержания этих компонентов. Однако в большинстве случаев в таком строгом решении нет необходимости. Микрокомпоненты в водах содержатся в концентрациях на несколько порядков ниже главных компонентов вод, они не вносят значительного вклада в уравнения баланса макрокомпонентов. Учитывая это, можно рассчитать содержания форм макрокомпонентов, в том числе и равновесные концентрации лигандов, а затем подставить их в уравнения констант комплексов и баланса форм микроэлементов.

Такой подход принят нами для углекислых гидрокарбонатных кальциевых вод Аршана Тункинского, о содержании микроэлементов в ко-

торых имеются наиболее полные сведения. Эти воды характеризуются наиболее высоким содержанием железа (II), которое практически нацело находится в виде свободного  $Fe^{2+}$  (98-99%), остальная часть его приходится на комплекс  $FeOH^+$ . По сравнению с железом (II), железо (III) в свободном состоянии не мигрирует. Наиболее вероятной формой его нахождения являются комплексы  $Fe(OH)^{2+}$  (84-87%), и  $FeHCO_3^{2+}$  (12-15%).

При  $Eh = +340-301$  мв,  $pH = 6,2-6,4$  формой миграции марганца в этих водах являются  $Mn^{2+}$  (32%),  $MnSO_4$  (40-42%),  $MnHCO_3^+$  (22-24%). Только около 4% цинка мигрирует в виде  $Zn^{2+}$ , основная же часть его связана в комплекс  $ZnHCO_3^+$  (93-94%), доля комплекса  $ZnSO_4$  составляет менее 1%. Еще меньшая часть меди (0,05-0,4%) переносится в водах Аршана Тункинского в виде свободного иона  $Cu^{2+}$ . Как и цинк, медь в углекислых водах может переноситься в виде  $CuHCO_3^+$  (99%). В свободном состоянии в виде  $Pb^{2+}$  мигрирует 18% свинца от общего его баланса, столько же (17%) находится в виде  $PbOH^+$ , большая часть (64,4%) связана в комплекс  $PbSO_4$ . В отличие от тяжелых большая часть щелочных металлов (76-77%)  $Li$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  переносится в виде свободных ионов  $Li^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ . Из комплексных форм около 21-23% падает на нейтральные хлоридные комплексы -  $LiCl^0$ ,  $RbCl^0$ ,  $CsCl^0$ .

Полученные результаты демонстрируют неодинаковое поведение макро- и микрокомпонентов и их различную способность находиться в свободном и связанном состоянии. Эти данные могут быть использованы и для других районов, где имеются воды аналогичного состава.

В заключение необходимо подчеркнуть, что полученные результаты свидетельствуют лишь о наиболее вероятных формах нахождения элементов, но и они позволяют глубже познать сущность химического состава природных вод и по-новому подойти к решению сложных вопросов формирования подземных вод.

#### MIGRATION FORMS OF CHEMICAL ELEMENTS IN THERMAL WATERS OF CISBAIKALIA

I.S.Lomonosov, L.B.Poletaeva

The migration forms of macro- and microelements in thermal waters of Cisbaikalia are estimated by chemical analysis and physico-chemical equilibrium constants. It is that 25-40% of main macroelements migrate as  $CaSO_4$ ,  $CaHCO_3^-$ ,  $MgSO_4$  and  $MgHCO_3^+$ , 95-97% of Cl do so as  $Cl^-$ . The basic part of Zn, Cu, Pb is in a complex state. In  $HCO_3^+$  (93-94%),  $CuHCO_3^+$  (99%),  $PbSO_4$  (64.4%) and 22-23% of rare alkali exist as  $LiCl^0$ ,  $RbCl^0$ ,  $CsCl^0$ .

ВОДНЫЕ ПОТОКИ РАССЕЯНИЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКОГОРНОГО  
РЕЛЬЕФА ТАЕЖНОГО ЛАНДШАФТА ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

Г.П. Королева

Внедрение в практику поисковых работ гидрохимического метода, как одного из глубинных, требует широкого и тщательного изучения процессов формирования химического состава природных вод в различных геологических и ландшафтных условиях.

С этой целью в 1976 и 1977 гг. проводились гидрохимические исследования на одном из золоторудных полей Енисейского края, характеризующегося трудными поисковыми условиями в силу сплошной залесенности, широкого развития болот и повышенной мощности рыхлых отложений. Изучались водные потоки рассеяния трех рудопроявлений золота.

В пределах первого рудопроявления развиты терригенные метаморфизованные породы, представленные кварцитовидными песчаниками, мраморизованными известняками и сланцами, обогащенными углистым веществом.

Второе рудопроявление находится в восточной части рудного поля. Здесь широким распространением пользуются алевролитоглинистые и кварцево-серицит-углистые сланцы, алевролиты и туфопесчаники с интенсивным прожилковым окварцеванием.

В пяти километрах южнее первого расположено третье рудопроявление, для которого характерны филлитизированные глинистые и песчано-глинистые сланцы с прослоями алевролитов и песчаников. Сульфидная минерализация на всех трех рудопроявлениях представлена пиритом, пиротином, сфалеритом, галенитом, халькопиритом и др.

Опробование поверхностных водотоков проводилось через 500 метров. Всего отобрано было 93 пробы, в которых определялся макрокомпонентный состав воды, а также проводилось соосаждение металлов

методом ТПИ /4/. Анализ вод на золото выполнялся в Институте геохимии СО АН СССР методом атомной абсорбции на спектрометре фирмы Perkin - Elmer модель 503. /2/. По макрокомпонентному составу, как было отмечено и ранее проведенными исследованиями /3/, воды гидрокарбонатные кальциево-магниевого. РН колеблется от 6 до 8,5. Минерализация - 40-100 мг/л. Из микроэлементов во всех пробах обнаружены Ag, Pb, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr, Bi, Sn, V, Ti, Mn, P; в части проб - Co, Mo, Sb, Zr и только в отдельных пробах - Ga. Золото обнаружено в 80% проанализированных проб.

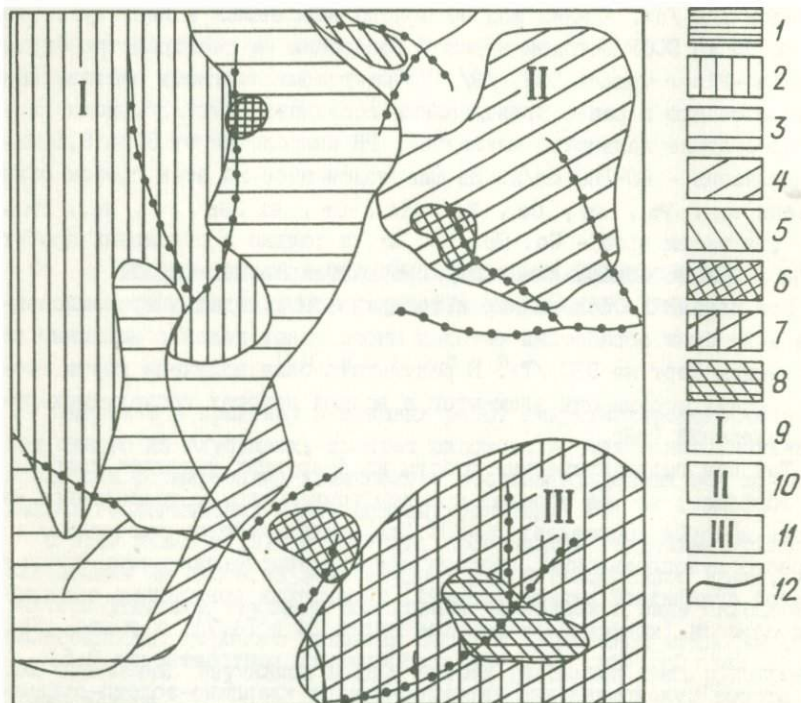
Все данные по содержанию в поверхностных водах микрокомпонентов и Au были обработаны методом многомерных полей с машинным построением карт на ЭВМ /1/. В результате была получена карта геохимических ассоциаций элементов в водных потоках исследуемых рудопроявлений (рис.).

Так как гидрохимические работы на безрудных участках пока не проводились, за фон условно приняты концентрации, накопленная частота которых составляет 20-30%. Для водных потоков рассеяния и первого рудопроявления, представленного кварцевожильным типом с убогой сульфидной минерализацией, характерны повышенные содержания серебра (коэффициент контрастности 24 и 14,7), а также Sb, Bi, Sn, Co, Pb, Zn, Cu (коэффициенты контрастности 3-5).

Второе рудопроявление характеризуется кварцево-золото-сурьмяной рудной минерализацией. В водных потоках этого рудопроявления отмечены повышенные содержания Sb (коэф.контр.6), Bi и Cr (коэф.контр.3).

Рудная минерализация третьего рудопроявления - прожилково-вкрапленная, сульфидная с преобладанием арсенопирита, галенита, сфалерита. Водные потоки этого рудопроявления характеризуются повышенными содержаниями Zn (коэф.контр.46 и 28), Sn (коэф.контр. 45 и 27) и в меньших количествах Bi, Sb, Pb (коэф.контр.3-4).

Полученные данные о химическом составе водных потоков свидетельствуют о различии рудной минерализации этих рудопроявлений, а следовательно и о разных коренных источниках. Все это предопределяет необходимость использования гидрохимического метода для выявления перспективных площадей.



Карта геохимических ассоциаций элементов в водных потоках  
рассеяния

I-8 - геохимические ассоциации (в числителе - элементы, в знаменателе - коэффициенты контрастности):

$$\begin{aligned}
 &1 - \text{Au} ; \frac{\text{Ag}}{13}, \frac{\text{Bi}}{3,3}, \frac{\text{Sb}}{3}; \quad 2 - \frac{\text{Ag}}{24}, \frac{\text{Co}}{7}, \frac{\text{Sn}}{4}, \frac{\text{Sb}}{4}, \text{Au}, \frac{\text{Zn}}{3,5}, \frac{\text{Bi}}{3,5}, \frac{\text{Pb}}{3}; \\
 &3 - \frac{\text{Ag}}{14,7}, \frac{\text{Sn}}{3,5}, \frac{\text{Bi}}{3}, \frac{\text{Co}}{2,8}, \text{Au}; \quad 4 - \frac{\text{Sb}}{6}, \frac{\text{Cr}}{3}, \frac{\text{Bi}}{3}; \quad 5 - \text{Au}, \frac{\text{Bi}}{2,5}, \frac{\text{Mn}}{2,5}; \\
 &6 - \text{Au}, \frac{\text{Bi}}{3,2}, \frac{\text{Sn}}{2,6}, \frac{\text{Zn}}{2,5}; \quad 7 - \frac{\text{Zn}}{28}, \frac{\text{Sn}}{27}, \text{Au}, \frac{\text{Co}}{2,6}, \frac{\text{Pb}}{2,2}, \frac{\text{Bi}}{2,1}; \\
 &8 - \frac{\text{Zn}}{46}, \frac{\text{Sn}}{45}, \frac{\text{Sb}}{7}, \text{Au}, \frac{\text{Bi}}{2,5}, \frac{\text{Pb}}{2,5};
 \end{aligned}$$

9 - первое рудопроявление;

10 - второе рудопроявление;

11 - третье рудопроявление;

12 - гидросеть.

## Л и т е р а т у р а

1. Евдокимова В.Н. - В кн.: Геохимические методы поисков рудных месторождений в Сибири и на дальнем Востоке. Новосибирск, "Наука", 1978.
2. Меньшиков В.И., Хлебникова А.А., Цыханский В.Д. - В кн.: Тезисы докладов на X Всесоюзном совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, "Наука", 1976.
3. Нестеренко Г.В., Воротников Б.А., Осинцев С.Р. - В кн.: Золото и редкие элементы в геохимических процессах. Новосибирск, "Наука", 1976.
4. Удодов П.А., Онуфриенок И.П., Парилов Ю.С. Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири, М., "Высшая школа", 1962.

### WATER STRAY FLUXES IN CONDITIONS OF LOW-UPLAND RELIEF IN A TAIGA LANDSCAPE OF ENISEY MOUNTAIN-RIDGE

G.P.Koroleva

There is the microcomponent composition of water stray fluxes of a gold ore field in the Southern Enisey mountain-ridge. The chemical composition indicates different kinds of ore mineralization. Data are machined by a multidimensional method. Chemical elements associations have been mapped.

ОСОБЕННОСТИ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛОВ РАССЕЯНИЯ  
РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

Г.Т. Русяева, Г.А. Белоголова,  
В.Н. Сарапулова

Площадь исследований характеризуется расчлененным увалисто-холмистым рельефом, сплошной залесенностью и широким развитием болот.

Абсолютные отметки убывают от водораздельной части к долине ручья (с севера на юг) от 550 до 330 м (рисунок). Неширокие водораздельные участки покрыты рыхлыми отложениями небольшой мощности (1-2 м).

Сложена территория метаморфизованными породами кординской свиты верхнего протерозоя, представленными алевролитито-глинистыми и кварц-серицит-углистыми сланцами, туфопесчаниками и алевролитами.

С целью изучения характера вторичных ореолов на одном из золоторудных участков была проведена площадная съемка по сети 50x500 м. Проводилось опробование почв (иллювиальный горизонт), лесной подстилки и ветвей березы пушистой (без листьев). Зола исследовалась приближенно-количественным спектральным методом на наиболее характерные рудообразующие элементы: Ag, As, Cu, Pb, Zn, Mo, Sn. Золото определялось атомно-абсорбционным методом с чувствительностью 0,002 г/т. Данные опробования обработаны на ЭВМ с построением карт содержаний перечисленных химических элементов по методу многомерных полей. Ниже приводится описание моноэлементных карт, изображенных на рисунке.

**З о л о т о.** Наиболее высокие содержания этого металла в почве, лесной подстилке и березе приурочены к самой возвышенной части водораздела и соответствуют положению рудных тел. Наибольшей

контрастностью обладают ореолы в подстилке (25-90) и почве (15-20), как это обычно наблюдается на повышенных участках рельефа. Ореолы рассеяния золота в березе менее контрастны, но довольно отчетливо отражают рудную обстановку.

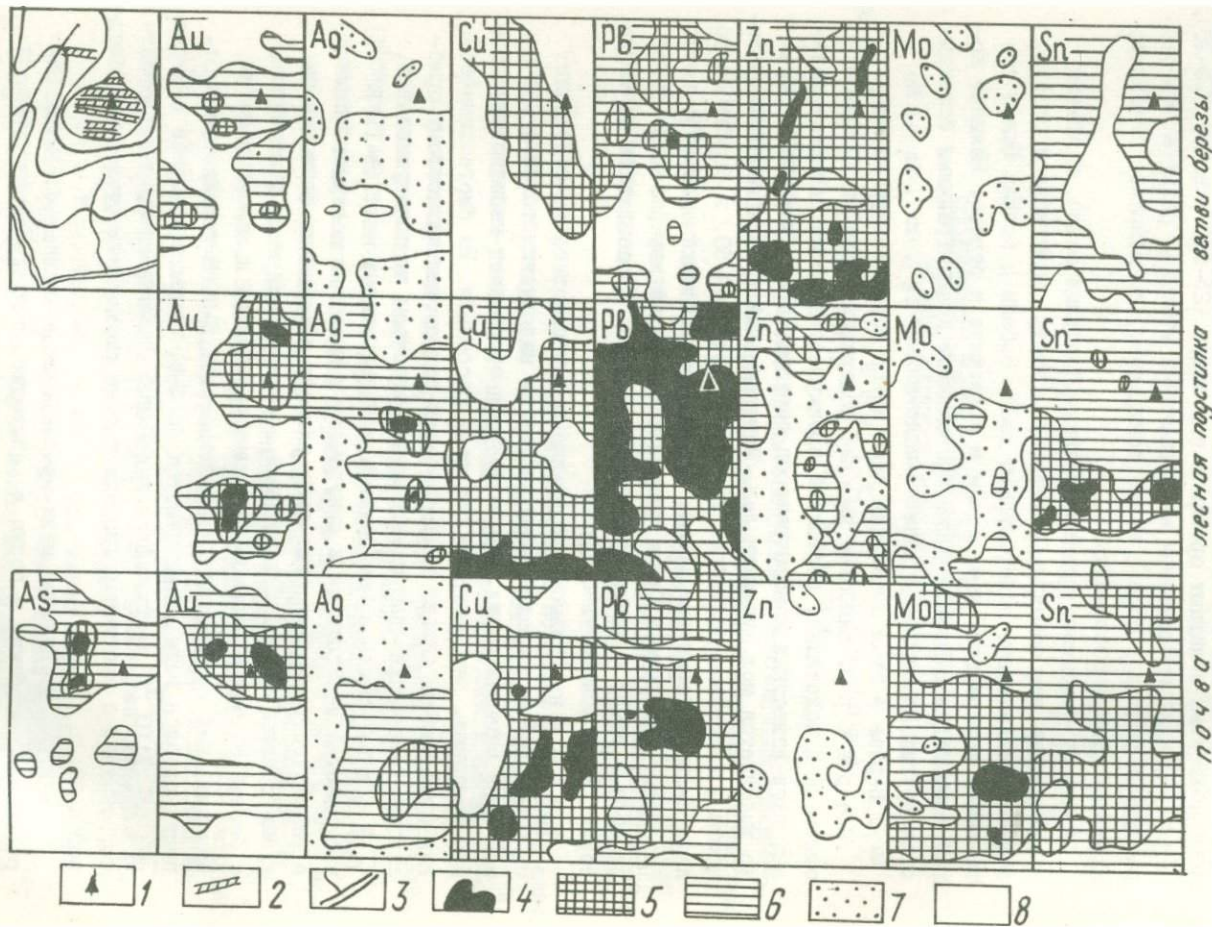
К югу от основного рудопроявления (Северная зона), в нижней части склона все объекты опробования (почвы, подстилка и береза) зафиксировали новую золоторудную зону. Ореолы в почвах Южной зоны менее контрастны, чем ореолы в подстилке и березе. Наличие новой зоны подтверждается также аномальными концентрациями большинства других элементов в почве и подстилке: Ag, Cu, Zn, Mo, Sn. Береза в этом отношении дает менее определенную картину.

**С е р е б р о.** Наиболее высокие содержания серебра ( $200-700 \cdot 10^{-6}\%$ ) отмечены в подстилке, состоящей преимущественно из остатков зеленых мхов-известных концентраторов серебра, среди которых особенно выделяется мох кукушкин лен. Максимальный коэффициент контрастности в подстилке достигает 25-155, в почве 40-50, в березе всего лишь 8-15. Интенсивные ореолы серебра в подстилке одинаково четко фиксируют Северную и Южную рудные зоны. Самый контрастный ореол серебра в почве с концентрациями  $70-200 \cdot 10^{-6}\%$  расположен на территории Южной золоторудной зоны.

**М ы ш ь я к.** Наивысшие содержания мышьяка в почве составляют 0,003-0,004% и сосредоточены в ореолах над рудным телом в Северной зоне минерализации. Южную зону он обозначает небольшими, менее контрастными, разорванными ореолами рассеяния. Из биогеохимических проб мышьяк сильно улетучивается при озолении, поэтому приближенно-количественным спектральным анализом не обнаруживается.

**М е д ь.** Ореолы с наибольшими концентрациями меди ( $6-11 \cdot 10^{-3}\%$ ) наблюдаются в подстилке и приурочены к подножию северного склона в южной части участка, где этот элемент интенсивно поглощается мхами и лишайниками. Над рудными зонами ореолы меди в подстилке и березе на общем высоком фоне невыразительны и малоконтрастны. Максимальный коэффициент контрастности 1,5-3. В почвах контрастность ореолов меди увеличивается до 4-5. Самые высокие ее содержания ( $6-11 \cdot 10^{-3}\%$ ) наблюдаются над Южной рудной зоной, что, вероятно, связано с частичной миграцией меди по долинам ручьев из Северной зоны.

**С в и н е ц.** Подобно меди ореолы свинца во всех объектах опробования, особенно в почве и подстилке, отличаются высоким общим фоном и небольшой контрастностью (3-5). Наибольшие концентрации свинца ( $5-10 \cdot 10^{-3}\%$ ) отмечаются в лесной подстилке благодаря



восточная бережья

лесная подстилка

ДЮЧВ

Лито- и биогеохимические ореолы рассеяния золота, серебра, меди, свинца, цинка, молибдена, олова и мышьяка в березе, лесной подстилке и почве.

Схематическое изображение участка: 1 - наивысшая абсолютная отметка; 2 - область расположения рудных тел; 3 - гидросеть. Содержания элементов в %: 4 - Au - высокие; As -  $3\cdot 4\cdot 10^{-3}$ ; Ag -  $200\cdot 700\cdot 10^{-6}$ ; Cu -  $6\cdot 11\cdot 10^{-3}$ ; Pb -  $5\cdot 10\cdot 10^{-3}$ ; Zn -  $200\text{--}1700\cdot 10^{-3}$ ; Mo -  $8\text{--}22\cdot 10^{-4}$ ; Sn -  $6\text{--}36\cdot 10^{-4}$ . 5 - Au - средние; As -  $2\text{--}3\cdot 10^{-3}$ ; Ag -  $70\text{--}200\cdot 10^{-6}$ ; Cu -  $4\text{--}6\cdot 10^{-3}$ ; Pb -  $3\text{--}5\cdot 10^{-3}$ ; Zn -  $80\text{--}200\cdot 10^{-3}$ ; Mo -  $5\text{--}8\cdot 10^{-4}$ ; Sn -  $3\text{--}6\cdot 10^{-4}$ . 6 - Au - низкие; As -  $1\text{--}2\cdot 10^{-3}$ ; Ag -  $16\text{--}70\cdot 10^{-6}$ ; Pb -  $2\text{--}3\cdot 10^{-3}$ ; Zn -  $50\text{--}80\cdot 10^{-3}$ ; Mo -  $3\text{--}5\cdot 10^{-4}$ ; Sn -  $0,6\text{--}3\cdot 10^{-4}$ . 7 - Ag -  $3\text{--}16\cdot 10^{-6}$ ; Zn -  $8\text{--}16\cdot 10^{-3}$ ; Mo -  $1\text{--}3\cdot 10^{-4}$ . 8 - фоновые содержания.

специфике ее состава - полуразложившимся остаткам мхов и лишайников, концентрирующим свинец и другие abiогенные элементы. Высокий общий фон и отсутствие определенной закономерности в распределении по площади делают свинец малоценным индикатором при биогеохимических поисках.

Ц и н к. Концентрации цинка в почвах составляют  $8\text{--}16\cdot 10^{-3}\%$ . Основные площади с повышенными его содержаниями приурочены к Южной рудной зоне. Концентрации цинка в золе березы и подстилке значительно выше. Максимальное превышение в березе по отношению к почвам составляет два порядка:  $1700\cdot 10^{-3}\%$ , против  $16\cdot 10^{-3}\%$ . Среди древесных растений береза является одним из сильных концентраторов цинка, с чем связано возникновение "ложных" аномалий, не связанных с месторождениями. Благодаря высокой миграционной способности цинк, как и медь, образует ореолы с наибольшим содержанием у подножий склонов и вдоль водотоков.

М о л и б д е н. Наиболее высокие концентрации этого элемента отличаются в почве, особенно вблизи Южной зоны минерализации (до  $8\text{--}22\cdot 10^{-4}\%$ ). В Северной зоне содержания снижаются до  $5\text{--}8\cdot 10^{-4}\%$ . Еще ниже они в подстилке и березе: соответственно  $1\text{--}3$ ,  $3\text{--}5\cdot 10^{-4}\%$ . Ореолы молибдена в березе носят фрагментарный характер и отмечают рудные зоны весьма неотчетливо.

О л о в о. Как и другие abiогенные элементы, олово максимально концентрируется в подстилке. Наибольшие по содержанию ореолы ( $6-36 \cdot 10^{-4}\%$ ) расположены на территории Южной рудной зоны и четко ее фиксируют. Ореолы олова в почве (по расположению) в общих чертах отражают наличие двух зон минерализации; пробы золы березы дают неопределенную картину.

В заключение можно отметить, что в изученных ландшафтно-геологических условиях Енисейского кряжа наибольшей контрастностью обладают ореолы золота и серебра во всех трех объектах опробования: в почвах, лесной подстилке и березе.

Анализ особенностей биогеохимических ореолов подтверждает уже известное положение о том, что наиболее эффективным индикатором при поисках золоторудной минерализации является само золото. Наиболее четкую корреляцию с рудной минерализацией дает опробование почвы и лесной подстилки. Биогеохимические поиски по ветвям березы менее информативны, но в условиях развития закрытых ореолов они могут найти свое применение.

#### PECULIARITIES OF LITHO- AND BIOGEOCHEMICAL DISPERSION HALOS OF ENISEY MOUNTAIN-RIDGE DEPOSITS

G.G. Ruzsayeva, G.A. Belogolova, V.N. Sarapulova

There is the behaviour of dispersion halos of Au, As, Ag, Cu, Mo, Pb, Zn and Sn in the soil, floor litter (soil horizon A<sub>0</sub>) and branches of birch.

Some elements, as Zn, concentrate in birch floor litter, but other elements, as Mo and Cu, do so only in soil.

ПОТОКИ РАССЕЯНИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В УСЛОВИЯХ  
НИЗКОГОРНЫХ ТАЕЖНЫХ ЛАНДШАФТОВ

Г.А. Белоголова, В.А. Загоскин,  
Л.А. Филиппова

В одном из районов, характеризующемся преобладающим развитием низкогорных мерзлотно-таежных ландшафтов были проведены исследования потоков рассеяния рудных месторождений. Опыт проведения более ранних работ показывает, что в подобных ландшафтных условиях геохимическая съемка по потокам рассеяния является наиболее надежным геохимическим методом на первых этапах поисковых работ /1/.

Район сложен осадочно-метаморфическими породами верхнепротерозойского возраста, представленными в основном сланцевыми толщами, среди которых существенное распространение получают черносланцевые горизонты. В западной части площади породы прорваны гранитной интрузией. Вблизи от нее среди наиболее метаморфизованных пород отмечаются линзовидные тела ортоамфиболитов, прослеживающиеся в субмеридиональном направлении.

В рассматриваемой части территории известны золоторудные и золото-сурьмяные проявления. Большинство исследователей выделяет здесь два этапа минералообразования. С первым связано формирование золото-кварцевой малосульфидной минерализации, со второй - кварц-антимонитовой.

Съемкой по потокам рассеяния было покрыто 750 км<sup>2</sup>. Опробование илистого материала производилось из русел рек и ручьев через 100м. Анализ проб осуществлялся приближенно-количественным спектральным методом. Содержания золота определялись на атомном абсорбциометре фирмы "Perkin-Elmer". Обработка полученных данных производилась на ЭВМ по методу многомерных полей с последующим построением моно- и полиэлементных карт /2/.

Распределение наиболее значимых элементов (золота, сурьмы, мышьяка, серебра, меди, молибдена, никеля, кобальта, иттрия, лантана, висмута и бора) на площади приведено на схематической карте геохимических классов (рисунок). В каждом классе элементы располагаются в порядке убывания коэффициентов контрастности, которые отражают относительную степень накопления элементов в потоке рассеяния.

Все известные рудопоявления золота и сурьмы, указанные на рисунке римскими цифрами, фиксируются аномалиями в потоках рассеяния. Располагаются они в основном в западной части изученной площади, и лишь одно из них на северо-западе. Следует отметить, что интенсивность аномалий не вполне отвечает оценкам, сделанным по геологическим данным. Например, перспективы участка II выше, чем участка III, а интенсивность их аномалий находится в обратном соотношении.

Обнаружен ряд аномальных участков, в пределах которых оруденение ранее не было известно. К числу их относятся: аномалия I в юго-западной части площади; аномалия 2, расположенная на фланге известного участка I, и аномалии 3 и 4, зафиксированные в потоках северо-восточнее рудопоявления III.

Собственно золоторудные проявления (III и IV) сопровождаются, наряду с аномалиями золота, высокими содержаниями серебра, меди, молибдена, никеля, кобальта и цинка, которые в целом отражают минеральный состав руд этих проявлений. По пространственному положению аномалии этих участков приурочены к единой геохимической зоне субмеридионального простирания.

Рудные участки (I, II, II-A, V, VI), несущие золото-сурьмяную и сурьмяную минерализацию, фиксируются в потоках высокими концентрациями золота, сурьмы, мышьяка, бора и висмута. Аномалии, обусловленные этими рудопоявлениями, прослеживаются в виде зоны северо-восточного направления. Рудопоявление сурьмы (V), расположенное в полосе этой зоны, отражено в речных потоках очень высокими концентрациями данного элемента.

Место пересечения выделенных двух зон (участок I и аномалия 2) отмечается геохимическим классом, в котором, наряду с высокими содержаниями золота, повышены концентрации мышьяка, серебра, сурьмы, цинка, бора, висмута, меди, молибдена, никеля и кобальта.

Между участками V и VI дополнительно намечается субширотная геохимическая зона, фиксирующаяся в верховьях нескольких парал-

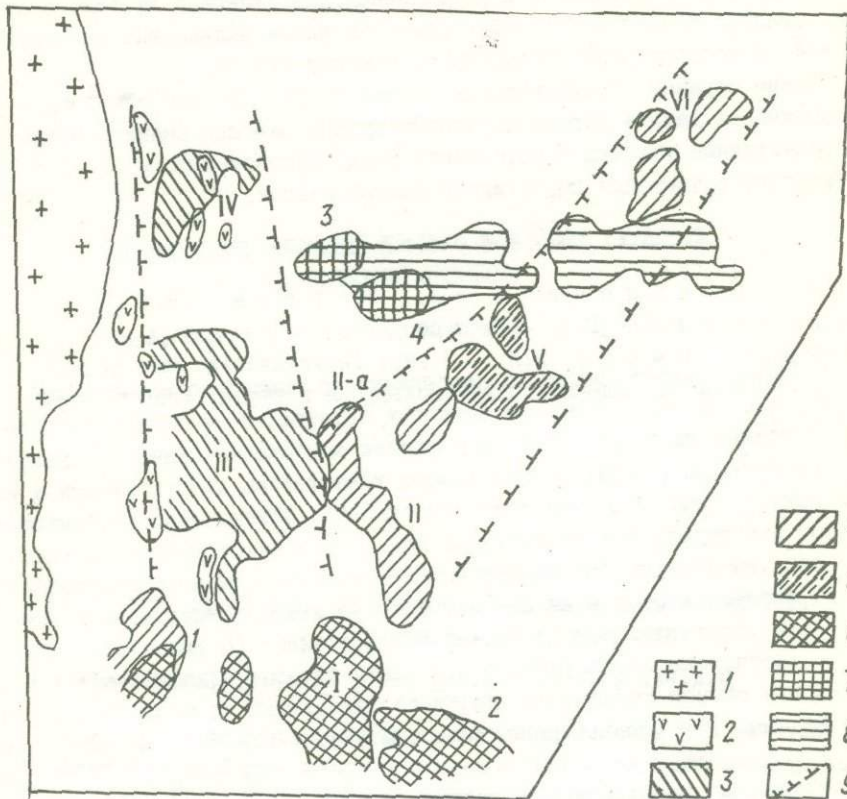


Схема распределения геохимических классов в потоках рассеяния I - граниты; 2 - ортоамфиболиты. Геохимические классы: 3 - золото, серебро, медь, молибден, никель, кобальт, цинк; 4 - золото, сурьма, мышьяк, бор, висмут; 5 - сурьма, золото, мышьяк, бор, висмут; 6 - золото, мышьяк, серебро, сурьма, цинк, бор, висмут, медь, молибден, никель, кобальт; 7 - золото, иттрий; 8 - иттрий, золото, лантан, скандий; 9 - контур выделенных геохимических зон.

лельных ручьев аномалиями с повышенными содержаниями иттрия, золота, скандия и лантана. К ней приурочены вновь выявленные аномалии 3 и 4, в которых резко повышены содержания иттрия.

Таким образом, геохимическая съемка по потокам рассеяния дает возможность даже в хорошо изученных рудных районах выявить новые перспективные участки и установить общие закономерности пространственного размещения разнотипной минерализации.

#### Л и т е р а т у р а

1. Поликарпочкин В.В., Шергин Б.В., Белоголова Г.А. - Наст.сборник.
2. Евдокимова В.Н. - В кн.: Геохимические методы при поисках месторождений олова, вольфрама и ртути. Владивосток, 1975.

#### DISPERSION TRAINS OF ORE DEPOSITS IN CONDITIONS OF HIGHLAND TAIGA LANDSCAPE

G.A.Belogolova, V.A.Zagoskin, L.A.Filippova.

There is the effectiveness of geochemical search on dispersion trains. This method distinguishes known ore lots and makes out new ones. It also comes up with mineralization situation regularities in the region.

## ОБРАЗОВАНИЕ АНОМАЛИЙ НА ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ ПОДНОЖИЙ СКЛОНОВ

В.А. Загоскин, Е.И. Загоскина

Описываются барьерные геохимические аномалии, имеющие широкое распространение на территории холодной гумидной зоны, в условиях таежных и таежно-мерзлотных ландшафтов. Такие аномалии выявляются в нижних частях затаеженных горных склонов при проведении металлометрических съемок с неглубоким отбором проб (ниже органо-генных почвенных горизонтов). Они характеризуются следующими особенностями: а) приуроченностью к пониженным частям рельефа, особенно к подножиям пологих склонов с повышенной обводненностью рыхлого покрова; б) сравнительной однородностью структуры, редкой встречаемостью высоких концентраций химических элементов; в) своеобразием геохимических спектров, включающих обычно наиболее типичные элементы-мигранты в зоне гипергенеза: Mn, Zn, Ni, Co, Cu, Mo, Ag и др.

Повсеместно устанавливается пространственная связь рассматриваемых аномалий с рудными образованиями и сопровождающими их вторичными ореолами, которые располагаются на более верхних гипсометрических уровнях горных склонов. В то же время они, как правило, разделены безаномальной зоной, размеры которой зависят от протяженности соответствующего склона и местоположения на нем коренного источника.

Нижнесклоновые аномалии "снимаются" с геохимической карты, если металлометрические пробы перед анализом отмыть до серого шлиха. При этом вторичные ореолы рудных тел, находящихся выше по склону, по большинству химических элементов становятся более отчетливыми и локальными.

Вышеизложенное не оставляет сомнений в том, что описываемые

аномалии по своей генетической природе относятся к барьерным. Предполагается, что они образуются путем осаждения перечисленного ряда выщелачиваемых из вторичных ореолов рудных элементов, привносимых преимущественно в солевых формах с повышенных участков рельефа, где располагается коренной первоисточник. Отложение происходит в результате смены окислительной обстановки на восстановительную при нисходящем движении склоновых приповерхностных вод в зоне развития торфянистых оглеенных почв, ниже гумусового слоя (в горизонтах В, ВС). Наиболее вероятный механизм отложения-сорбция на своеобразных "сизых" илах, характерных для этой части почвенного профиля горно-таежных склонов. Все это дает основание именовать формируемые таким способом аномалии литосорбционными.

В методическом плане литосорбционные аномалии служат поисковым признаком оруденения, находящегося выше по склону. С другой стороны, данные аномалии могут резко подавлять (маскировать) вторичные ореолы рудных образований в нижних частях рельефа; в этом случае они играют отрицательную роль при поисках.

Учитывая наибольшие методические трудности при обследовании именно нижних частей затаеженных горных склонов, где вторичные ореолы рассеяния, как правило, резко ослаблены вблизи дневной поверхности, представляется целесообразным на стадии крупномасштабных поисков, особенно при проверке перспективных участков, выделяемых по потокам рассеяния, изменить технологию обработки металлотрических проб: вместо просушивания и просеивания осуществлять промывку в небольших специальных лотках до получения серого шлиха. Имеющиеся к настоящему времени материалы сопоставления результатов литохимических съемок, выполненных одновременно с применением обычной и предлагаемой техники обработки проб, свидетельствуют о значительных преимуществах нового подхода.

#### ANOMALY FORMATION ON GEOCHEMICAL BARRIERS OF SLOPE FLOORS

V.A.Zagoskin, E.I.Zagoskina

There are geochemical anomalies resulting from depositions of Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Ag, and Mo. The supposed formation mechanism is sorption on silty matter of peaty soil. Instead sifting should be used washing for small weight samples.

Геохимические классы и коэффициенты контрастности (КК) элементов в потоках рассеяния Хапчерангинского рудного района при разной плотности опробования

2 пробы на 1 км <sup>2</sup> (I)			1 проба на 1 км <sup>2</sup> (II)			1 проба на 2 км <sup>2</sup>		
№ класса	Формула класса	Месторождения и участки	№ класса	Формула класса	Месторождения и участки	№ класса	Формула класса	Месторождения и участки
1	Фон (КК = I, I-I, 5)	Безрудные площади	1	Фон (КК = I, I-I, 5)	Безрудные площади	1	Фон (КК = I, 0-I, 8 иногда до 2-2,7 у Ag и Bi)	Безрудные площади
2	Фон (КК < I для Cu, Mo, Zr, иногда Ag, Zn, Sn и др.)	Безрудные заболоченные участки	2	Фон (КК = I для Ag, Cu, Mo, Zn и др.)	Безрудные заболоченные участки	2	Фон (КК < I у Ag, Cu, Sn и др.)	Безрудные заболоченные участки
3	$\frac{Bi}{9-26}$ $\frac{Sn}{6-18}$ $\frac{Ag}{9}$ $\frac{W}{5-6}$ $\frac{Pb}{3-9}$ $\frac{As}{3-7}$ $\frac{Zn}{3-4}$ $\frac{Cu}{2-3}$	Тарбальджей, Хапчеранга - оловянная зона, Харатуй	3	$\frac{Bi}{5-12}$ $\frac{Ag}{6-9}$ $\frac{W}{5-8}$ $\frac{Pb}{3}$ $\frac{Sn}{2-3}$ $\frac{As}{2}$ $\frac{Zn}{2}$ $\frac{Cu}{2}$	Тарбальджей, Хапчеранга - северная и восточная окраины	3	$\frac{Ag}{16-17}$ $\frac{Bi}{3-12}$ $\frac{W}{3}$ $\frac{Ni}{2-3}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Pb}{2}$ $\frac{Co}{2}$ $\frac{Sn}{2}$ $\frac{Mo}{2}$	Хапчеранга, Харатуй, Курултыкен, техногенная аномалия, участки на северо-западе района
4	$\frac{Ag}{14-32}$ $\frac{Pb}{3}$ $\frac{Bi}{2-4}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Zn}{2}$	Хапчеранга-полиметаллическая зона, Улясутай, Курултыкен и др.	4	$\frac{Ag}{3I}$ $\frac{Pb}{3}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Co}{2}$ $\frac{Mo}{2}$ $\frac{Zn}{2}$	Хапчеранга-оловянная и полиметаллическая зоны, Улясутай	4	$\frac{Y}{4}$ $\frac{Ag}{2}$ $\frac{Zr}{2}$ $\frac{La}{1,3}$	Редкоземельная Ильгирская аномалия
5	$\frac{W}{4}$ $\frac{Ag}{3}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Zn}{2}$ $\frac{Be}{2}$	Участки в Тиринской зоне и северо-восточной части района	5	$\frac{Ag}{8-16}$ $\frac{Pb}{2-5}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Sn}{2}$	Бедные периферические части оловянных и полиметаллических аномалий, участки на северо-западе р-на, Харатуй	5	$\frac{Ag}{8}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Pb}{2}$	Тиринская зона
6	$\frac{Y}{3-23}$ $\frac{Ag}{2-13}$ $\frac{La}{3-9}$ $\frac{Be}{3-5}$ $\frac{Zr}{3-4}$	Редкоземельная Ильгирская и Верхне-Тиринская аномалии	6	$\frac{Y}{4-7}$ $\frac{Be}{2-6}$ $\frac{La}{3-4}$ $\frac{Zr}{3}$ $\frac{Ag}{3}$	Редкоземельная Ильгирская аномалия	6	$\frac{Ag}{6}$ $\frac{Bi}{3}$ $\frac{Pb}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{W}{2}$	Тарбальджейская зона
7	$\frac{Ag}{2-7}$ $\frac{Bi}{2-3}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Pb}{2}$	Тиринская зона - наиболее бедные ее участки	7	$\frac{Ag}{2-7}$ $\frac{Bi}{2-6}$ $\frac{Y}{2-3}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Co}{2}$	Тиринская зона - наиболее бедные ее участки	7	$\frac{Ag}{8}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Pb}{2}$	Тарбальджейская зона
8	$\frac{Ag}{2-7}$ $\frac{Bi}{2-5}$ $\frac{Ni}{2-3}$ $\frac{Pb}{до 3}$ $\frac{Be}{2}$ $\frac{Sn}{2}$	Тарбальджейская зона - наиболее бедные ее участки	8	$\frac{Ag}{7}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Co}{2}$	Тарбальджейская зона - наиболее бедные ее участки	8	$\frac{Ag}{33}$ $\frac{Y}{4}$ $\frac{Ni}{3}$ $\frac{Co}{2}$ $\frac{La}{2}$ $\frac{Cu}{2}$ $\frac{Bi}{2}$	Техногенная аномалия
9	$\frac{Sn}{23-126}$ $\frac{Ag}{33-9I}$ $\frac{Zn}{13-34}$ $\frac{Pb}{10-22}$ $\frac{Bi}{7-16}$ $\frac{W}{2-19}$ $\frac{As}{3-II}$	Техногенная аномалия	9	$\frac{Sn}{29}$ $\frac{Ag}{17}$ $\frac{Bi}{14}$ $\frac{Pb}{9}$ $\frac{As}{6}$ $\frac{W}{5}$ $\frac{Zn}{4}$ $\frac{Cu}{2}$	Техногенная аномалия			

Геохимические классы и коэффициенты контрастности (КК) элементов в потоках рассеяния Хапчерангинского рудного района при разной плотности опробования

2 пробы на 1 км <sup>2</sup> (I)			1 проба на 1 км <sup>2</sup> (II)			1 проба на 2 км <sup>2</sup>		
№ класса	Формула класса	Месторождения и участки	№ класса	Формула класса	Месторождения и участки	№ класса	Формула класса	Месторождения и участки
1	Фон (КК = I, I-I, 5)	Безрудные площади	1	Фон (КК = I, I-I, 5)	Безрудные площади	1	Фон (КК = I, 0-I, 8 иногда до 2-2,7 у Ag и Bi)	Безрудные площади
2	Фон (КК < I для Cu, Mo, Zr, иногда Ag, Zn, Sn и др.)	Безрудные заболоченные участки	2	Фон (КК = I для Ag, Cu, Mo, Zn и др.)	Безрудные заболоченные участки	2	Фон (КК < I у Ag, Zn, Mo, Cu, Sn и др.)	Безрудные заболоченные участки
3	$\frac{Bi}{9-26}$ $\frac{Sn}{6-18}$ $\frac{Ag}{9}$ $\frac{W}{5-6}$ $\frac{Pb}{3-9}$ $\frac{As}{3-7}$ $\frac{Zn}{3-4}$ $\frac{Cu}{2-3}$	Тарбальджей, Хапчеранга - оловянная зона, Харатуй	3	$\frac{Bi}{5-12}$ $\frac{Ag}{6-9}$ $\frac{W}{5-8}$ $\frac{Pb}{3}$ $\frac{Sn}{2-3}$ $\frac{As}{2}$ $\frac{Zn}{2}$ $\frac{Cu}{2}$	Тарбальджей, Хапчеранга - северная и восточная окраины	3	$\frac{Ag}{16-17}$ $\frac{Bi}{3-12}$ $\frac{W}{3}$ $\frac{Ni}{2-3}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Pb}{2}$ $\frac{Co}{2}$ $\frac{Sn}{2}$ $\frac{Mo}{2}$	Хапчеранга, Харатуй, Курлуткен, техногенная аномалия, участки на северо-западе района
4	$\frac{Ag}{14-32}$ $\frac{Pb}{3}$ $\frac{Bi}{2-4}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Zn}{2}$	Хапчеранга - полиметаллическая зона, Улясутай, Курлуткен и др.	4	$\frac{Ag}{3I}$ $\frac{Pb}{3}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Co}{2}$ $\frac{Mo}{2}$ $\frac{Zn}{2}$	Хапчеранга - оловянная и полиметаллическая зоны, Улясутай	4	$\frac{Y}{4}$ $\frac{Ag}{2}$ $\frac{Zr}{2}$ $\frac{La}{1,3}$	Редкоземельная Ильтирская аномалия
5	$\frac{W}{4}$ $\frac{Ag}{3}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Zn}{2}$ $\frac{Be}{2}$	Участки в Тыринской зоне и северо-восточной части района	5	$\frac{Ag}{8-16}$ $\frac{Pb}{2-5}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Sn}{2}$	Бедные периферические части оловянных и полиметаллических аномалий, участки на северо-западе р-на, Харатуй	5	$\frac{Ag}{8}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Pb}{2}$	Тыринская зона
6	$\frac{Y}{3-23}$ $\frac{Ag}{2-13}$ $\frac{La}{3-9}$ $\frac{Be}{3-5}$ $\frac{Zr}{3-4}$	Редкоземельная Ильтирская и Верхне-Тыринская аномалии	6	$\frac{Y}{4-7}$ $\frac{Be}{2-6}$ $\frac{La}{3-4}$ $\frac{Zr}{3}$ $\frac{Ag}{2}$	Редкоземельная Ильтирская аномалия	6	$\frac{Ag}{6}$ $\frac{Bi}{3}$ $\frac{Pb}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{W}{2}$	Тарбальджейская зона
7	$\frac{Ag}{2-7}$ $\frac{Bi}{2-5}$ $\frac{Y}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Pb}{2}$	Тыринская зона - наиболее бедные ее участки	7	$\frac{Ag}{2-7}$ $\frac{Bi}{2-6}$ $\frac{Y}{2-3}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Co}{2}$	Тыринская зона - наиболее бедные ее участки	7	$\frac{Ag}{8}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Pb}{2}$	Тарбальджейская зона
8	$\frac{Ag}{2-7}$ $\frac{Bi}{2-5}$ $\frac{Ni}{2-3}$ $\frac{Pb}{до 3}$ $\frac{Be}{2}$ $\frac{Sn}{2}$	Тарбальджейская зона - наиболее бедные ее участки	8	$\frac{Ag}{7}$ $\frac{Bi}{2}$ $\frac{Ni}{2}$ $\frac{Co}{2}$	Тарбальджейская зона - наиболее бедные ее участки	8	$\frac{Ag}{33}$ $\frac{Y}{4}$ $\frac{Ni}{3}$ $\frac{Co}{2}$ $\frac{La}{2}$ $\frac{Cu}{2}$ $\frac{Bi}{2}$	Техногенная аномалия
9	$\frac{Sn}{23-126}$ $\frac{Ag}{33-9I}$ $\frac{Zn}{13-34}$ $\frac{Pb}{10-22}$ $\frac{Bi}{7-16}$ $\frac{W}{2-19}$ $\frac{As}{3-II}$	Техногенная аномалия	9	$\frac{Sn}{29}$ $\frac{Ag}{17}$ $\frac{Bi}{14}$ $\frac{Pb}{9}$ $\frac{As}{6}$ $\frac{W}{5}$ $\frac{Zn}{4}$ $\frac{Cu}{2}$	Техногенная аномалия			

## К ВОПРОСУ О ПЛОТНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ ПО ПОТОКАМ РАССЕЙНИЯ ПРИ ПОИСКАХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Л.А. Филиппова, В.Н. Евдокимова

Геохимическая съемка территории Хапчерангинского оловянно-полиметаллического рудного района (Вост.Забайкалье) показала, что при поисках по потокам рассеяния с плотностью опробования в среднем 9 проб на  $1 \text{ км}^2$  фиксируются все имеющиеся на площади месторождения и отдельные рудопроявления /3,4/, т.е. решаются поисковые задачи 1:50 000 масштаба. При этом различным типам месторождений соответствуют определенные типы геохимических аномалий, отличающиеся по ассоциациям элементов.

Для выяснения влияния плотности опробования на результаты поисков по потокам рассеяния и выявления рудных объектов различной крупности нами проведена обработка данных указанной выше съемки с включением лишь части отобранных проб в водотоках, дающих различную плотность опробования. Механически через определенное число проб были составлены выборки: 1) соответствующая плотности 2 пробы на  $1 \text{ км}^2$  (выбиралась каждая 5-я проба, начиная с 1-й); 2) соответствующая плотности 1 проба на  $1 \text{ км}^2$  (каждая 10-я проба, начиная с 1-й); 3) соответствующая плотности 1 проба на  $2 \text{ км}^2$  (каждая 20-я проба, начиная с 1-й). Обработка их велась, как и в случае фактической съемки, методом многомерных полей на ЭВМ /1/ с выделением классов, различающихся по набору и концентрациям элементов, и построением моно- и полиэлементных карт. Путем анализа выделенных машиной классов определяются характерные геохимические ассоциации элементов.

Полученные данные показывают, что при плотности опробования 2 пробы на  $1 \text{ км}^2$  результаты близки фактической съемке (рис., 1). Все месторождения (Хапчеранга, Тарбальджей и др.) и перспективные

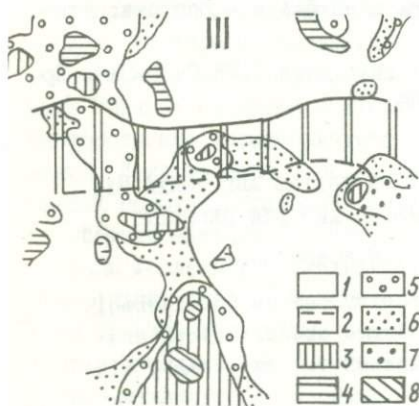
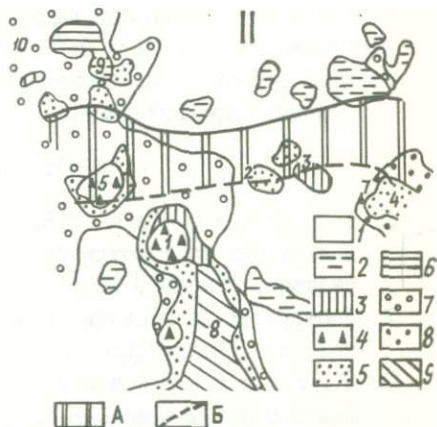
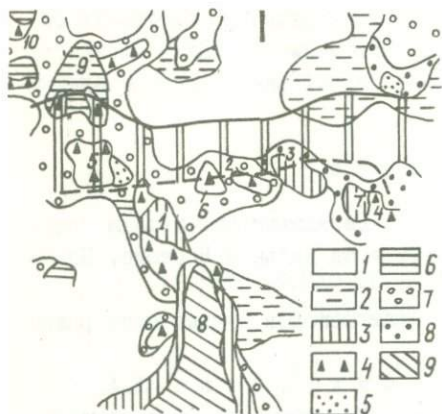
участки (Илыгирский, Верхне-Тыринский, Улясутайский и др.) обозначаются отчетливыми аномалиями.

Классы элементов в пределах каждой аномалии отражают практически те же геохимические ассоциации (табл.), что и при фактической плотности опробования. Так, в аномалиях от месторождений типа касситерит-кварцевых жил, штокверков и оловоносных грейзенов (Тарбальджей, северная часть Хапчеранги) геохимическую ассоциацию составляют  $Bi$ ,  $W$ ,  $As$ ,  $Sn$ ,  $Cu$ , присутствуют также  $Ag$ ,  $Pb$  и  $Zn$  (класс 3). При переходе к полиметаллическим аномалиям (южная часть Хапчеранги, Улясутай, Курултыкен и др.) в ассоциациях резко увеличивается роль  $Ag$ , заметно уменьшаются содержания  $Bi$ ,  $Sn$ ,  $Cu$ , падают до фона  $W$  и  $As$ , хотя  $Pb$  и  $Zn$  остаются почти без изменений (класс 4). Отчетливо проявляется редкоземельная специфика ассоциаций Илыгирской и Верхне-Тыринской аномалий (класс 6). Сохраняется также и выявленная при фактической съемке закономерность размещения аномалий на площади в виде двух зон - широтной Тарбальджейской (класс 8) с оловянно-полиметаллической спецификой аномалий и северо-западной Тыринской (класс 7), отличающейся наличием редкоземельной ассоциации элементов.

При уменьшении плотности опробования до I пробы на  $1 \text{ км}^2$  (рис., II) фиксируются не все, а наиболее крупные аномалии (Хапчеранга, Тарбальджей, Улясутай, Илыгирская). При этом в классах сохраняются еще признаки обуславливающего их типа рудной минерализации (см. табл.).

Дальнейшее разрежение плотности до I пробы на  $2 \text{ км}^2$  (рис., III) приводит к выявлению главным образом Тарбальджейской и Тыринской рудных зон, хотя в ослабленном виде обозначаются и некоторые конкретные аномалии (Хапчерангинская, Харатуйская и др.). В отличие от предыдущих случаев в классах этих аномалий и рудных зон наблюдается значительное смешение ассоциаций элементов различных типов рудной минерализации (см. табл.), что затушевывает их металлогеническую специфику. Сильно падает в данном случае и контрастность аномальных элементов в классах. Как видно из таблицы, это происходит закономерно по мере уменьшения плотности опробования.

Из приведенных данных следует, что плотность опробования при поисках по потокам рассеяния без существенной потери информации можно значительно уменьшить, по сравнению с требуемой по инструкции /2/. Выявление перспективных участков, что является задачей поисков I: 50 000 масштаба, достигается при плотности опробования



Геохимические карты Хапчерангинского рудного района по потокам рассеяния при плотности опробования 2 пробы на 1 км<sup>2</sup> (I), 1 проба на 1 км<sup>2</sup> (II) и 1 проба на 2 км<sup>2</sup> (III).

A – блок среднепалеозойских филлитов и филлитовидных сланцев; B – Тарбальджейский разлом. I–9 – геохимические классы (характеристику см. в табл.).

На картах цифрами обозначены месторождения: I – Хапчерангинское оловянно-полиметаллическое,

2 – Курултыкенское полиметаллическое, 3 – Тарбальджейское оловянно-редкометаллическое, 4 – Харатуйское оловянно-полиметаллическое; аномалии: 5 – Улясутайская полиметаллическая, 6 – Верхне-Курултыкенская полиметаллическая, 7 – Харатуйская оловянно-редкометаллическая, 8 – техногенная, 9 – Илыгирская редкоземельная, 10 – Верхне-Тыринская редкоземельная.

I–2 пробы на 1 км<sup>2</sup>, что соответствует примерно масштабу 1:200 000. Большая плотность, порядка 10–ти проб на 1 км<sup>2</sup> (опробование по рекам через 100 м), необходима для количественной оценки зафиксированных в потоках рассеяния аномалий и выявления месторождений залегающих в трудных поисковых условиях. Рудные районы и крупные зо-

ны минерализации вполне надежно обнаруживаются при плотности опробования I проба на  $2 \text{ км}^2$  и, возможно, меньшей. Такую плотность следует применять на плохо изученных территориях с неопределенными рудными перспективами.

### Л и т е р а т у р а

1. Евдокимова В.Н. - В кн.: Геохимические методы поисков рудных месторождений в Сибири и на Дальнем Востоке. Новосибирск, "Наука", 1978.
2. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. М., "Недра", 1965.
3. Поликарпочкин В.В., Филиппова Л.А., Евдокимова В.Н. - В кн.: Геохимические методы поисков рудных месторождений в Сибири и на Дальнем Востоке. Новосибирск, "Наука", 1978.
4. Филиппова Л.А. - В кн.: Ежегодник-1975 СибГЕОХИ. Иркутск, Вост.-Сиб. книж. изд-во, 1976.

### THE SAMPLING DENSITY OF DISPERSION TRAINS AND THEIR USE FOR PROSPECTING POLYMETALLIC AND TIN DEPOSITS

L.A. Filippova, V.N. Evdokimova

There it is that the sampling density may be considerably thin. Some deposits, ore zones and large ore districts are easily made out by sampling densities of  $1-2 \text{ samp./km}^2$ ,  $0.5 \text{ samp./km}^2$  and  $1-2 \text{ samp./km}^2$ , respectively.

## РОЛЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОД В ЛОКАЛИЗАЦИИ ОРУДЕНЕНИЯ

Б.П. С а н и н, А.М. С п и р и д о н о в

Физико-механические свойства пород изучались на одном из молибденовых месторождений Джидинского рудного района. Вмещающие оруденение породы представлены порфиритами основного и среднего состава, известняками, кремнистыми образованиями, грейзенизированными гранит-порфирами и линзовидными телами известковых скарнов. Месторождение характеризуется прожилково-вкрапленным типом оруденения. Локализовано оно в основном в порфиритах, реже - в кремнистых породах, гранит-порфирах и скарнах. В известняках молибденовой минерализации не встречено.

Были исследованы физико-механические свойства 268 образцов разнотипных пород в лаборатории Восточно-Сибирского геофизического треста. Полученные результаты обработаны на ЭВМ по методу кластер-анализа. На рисунке приводится группировка параметров физико-механических свойств пород по тесноте корреляционной зависимости между ними. Каждая группа (выделено 6 групп) характеризуется своими особенностями. Например, увеличение удельного и объемного весов пород и магнитной восприимчивости их связано с процессом сульфидизации. Изменение пористости пород, как правило, ведет к резкому изменению их упругих свойств.

В целом установлена взаимосвязь определенных параметров физико-механических свойств пород и уровней концентрации рудных элементов. Как следует из таблицы, отсутствует прямая зависимость между общей и эффективной пористостью и концентрацией рудных элементов. Установлено, что наибольшая часть оруденения приурочена к порфиритам с низкими значениями эффективной пористости, но характеризующимися высокими упругими свойствами, что и определяет

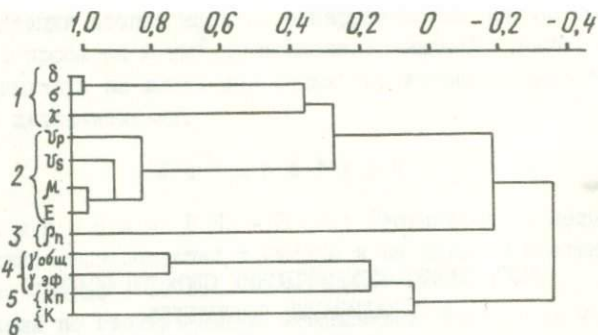


График корреляционной зависимости параметров физико-механических свойств пород

Условные обозначения:  $\delta$  - удельный вес ( $\text{г}/\text{см}^3$ ),  $\epsilon$  - объемный вес ( $\text{г}/\text{см}^3$ ),  $\chi$  - магнитная восприимчивость ( $n \cdot 10^{-6}$  CGSM),  $V_p$  - скорость распространения продольных волн (м/сек),  $V_s$  - скорость распространения поперечных волн (м/сек),  $M$  - модуль сдвига ( $\text{Г} \cdot 10^5$ ,  $\text{кг}/\text{см}^2$ ),  $E$  - модуль Юнга ( $\text{Е} \cdot 10^5$ ,  $\text{кг}/\text{см}^2$ ),  $\rho_n$  - удельное сопротивление,  $\gamma_{общ}$  - общая пористость (%),  $\gamma_{эф}$  - эффективная пористость (%),  $K_n$  - коэффициент Пуассона,  $K$  - карбонатность (%).

развитие прожилковой минерализации в этих породах.

В кремнистых породах и гранит-порфирах возрастает эффективная пористость и уменьшаются параметры упругих свойств, вследствие чего повышается роль вкрапленной минерализации. Известняки имеют очень низкую общую и эффективную пористость, являются более пластичными породами, поэтому они менее благоприятны для локализации оруденения. Молибденовая минерализация в известняках известна только на участках развития скарнов. В общем случае в породах модуль упругости уменьшается по мере увеличения пористости. В противоположность этому в скарнах увеличивается не только модуль упругости, но и пористость. Такое несоответствие указанных параметров с общими тенденциями объясняется /1/ тем, что в составе измененных пород начинают преобладать новообразованные минералы, характеризующиеся высоким модулем упругости (гранат, пироксен, кварц, карбонат). Этим, вероятно, определяется то, что для скарнов в целом характерна вкрапленная минерализация. В то же время скарны, представленные в основном гранатом, обладают более высоким модулем упругости, чем пироксеновые и амфиболовые разновидности. Этим можно объяснить, что в гранатовых скарнах чаще отмечена прожилковая минерализация.

## Физико-механические свойства пород месторождения

Порода	Магнитная восприимчивость	Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %		Упругость			Модуль		Среднее содержание элементов (n · 10 <sup>-3</sup> %)							
				Общая	Эффективная	Коэффициент Пуассона	V <sub>p</sub> , м/сек	V <sub>s</sub> , м/сек	Сдвига G · 10 <sup>5</sup> , кг/сек <sup>2</sup>	Юнга E · 10 <sup>5</sup> , кг/сек <sup>2</sup>	Mo	W	Cu	Pb	Zn	Ag	B	Bi
Порфириты	1235	2,96	2,93	1,06	0,43	0,23	5190	3010	2,74	6,82	100	40	35	3	8	0,02	1,5	0,04
Кремнистые	890	2,76	2,72	1,49	0,86	0,25	5040	2910	2,30	5,80	36,7	4,2	21,0	1,6	15,3	0,019	2,6	0,09
Известняки	10,5	2,73	2,72	0,83	0,41	0,31	5370	2850	2,25	5,93	4,0	0,9	4,5	6,8	6,6	0,008	1,6	0,03
Гранит-порфиры	2,5	2,62	2,58	2,10	1,10	0,26	4417	2595	1,78	4,48	65	8	7,5	30	8	0,015	5,5	0,04
Скарны	3103	3,25	3,04	2,74	1,40	0,26	5320	2883	2,95	7,56	35,6	26,8	5	2,3	6	0,006	0,8	0,04

Таким образом, установлено, что физико-механические свойства пород в значительной степени определяют внутреннюю структуру штокверка локализацию оруденения и морфологию рудных тел.

#### Л и т е р а т у р а

И. Розанов Ю.А. - В кн.: "Физико-механические свойства горных пород верхней части земной коры". М., "Наука", 1968.

#### THE ROLE OF PHYSICO-MECHANIC ROCK FEATURES IN ORE LOCALIZATION

B.P.Sanin, A.M.Spiridonov

Parameter interrelation of physico-mechanic features of rocks and their influence on ore localization is shown. They do considerably determine the ore area localization and morphology of ore bodies.

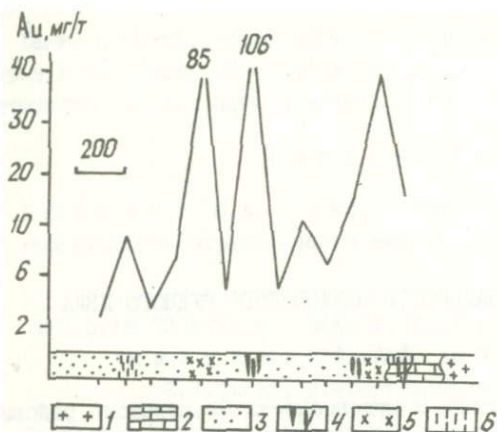
Г.М. Гундобин, Ф.А. Ахмадулин

Основные вопросы геологии и рудоносности Ольховского района рассмотрены в ряде работ /3,3,6,7 и др./. Большинство исследователей /5,1,6,7,8/ золоторудную минерализацию парагенетически связывают с гранитоидами Ольховского комплекса. Рудопроявления обычно приурочены к зоне контакта гранитоидных интрузий, располагаясь как в гранитоидах, так и во вмещающих их известняках чибижекской, песчано-сланцевых отложениях осиновской и эффузивах кизирской свит. Оруденение представлено кварц-сульфидными жилами и массивными сульфидными (преимущественно пирит-пирротинового состава) залежами.

Исследования экзоконтактной зоны Ольховского массива показали, что формирование месторождений и рудопроявлений сопровождалось широким развитием рассеянного типа минерализации (рис.1), за счет которого формировались площадные ореолы, охватывающие весь рудный район.

Наглядное представление о развитии рассеянного типа минерализации дают схемы распределения отдельных элементов (рис.2,3) в литохимических потоках рассеяния. Правомерность использования этого метода для целей изучения пространственного размещения рудной минерализации была показана на целом ряде объектов /9,4/. Опытные работы на месторождениях рассматриваемого района подтвердили эти выводы. Установлено, что состав литохимических потоков рассеяния тождествен коренным источникам, а смена в пространстве элементных ассоциаций в потоках в общем виде отвечает минеральной зональности рудных полей.

Из схемы распределения золота, серебра, молибдена (рис.2,3) видно, что изолиния со значением контрастности 2-3 единицы окон-



Р и с. 1. Распределение золота в зоне экзоконтакта Ольховского массива. 1 - граниты, 2 - известняки, 3 - роговики, 4 - окварцевание, 5 - хлоритизация, 6 - зоны трещиноватости.

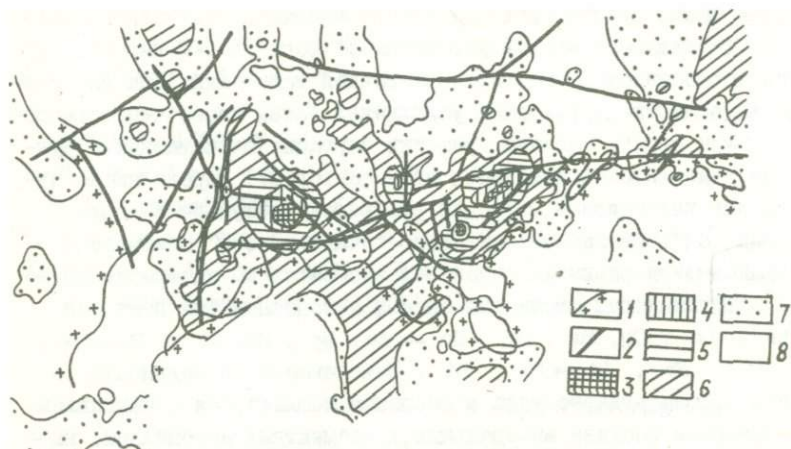
и отвечают площадям месторождений и рудопроявлений. Объединяющие эти участки ореолы низкой контрастности соответствуют территории рудного узла.

Основная часть аномального поля располагается в зоне экзоконтакта, в сторону эндоконтакта аномальные концентрации, как правило, не распространяются более, чем на 1,5-2,0 км. По отношению к массиву гранитоидов элементы зональности в ореольном поле не проявлены.

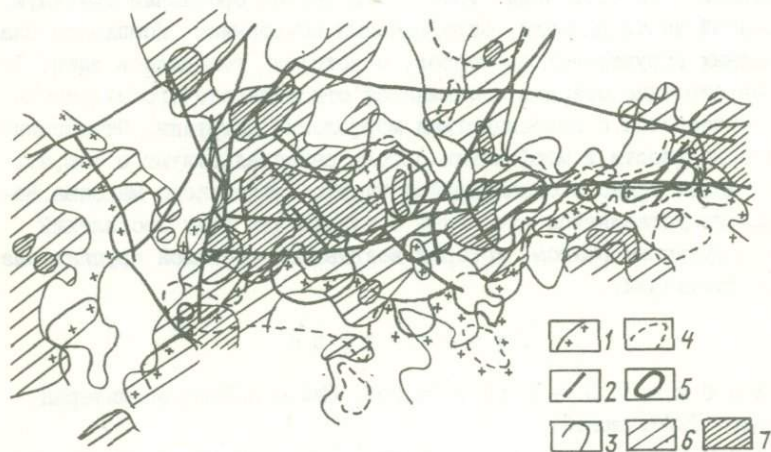
Характерной особенностью строения ореолов является постепенное их затухание на восточном и резкое замыкание на западном флангах, что обусловлено особенностями развития разрывных и пликтивных дислокаций. Наличие продольных разрывных нарушений на восточном фланге не препятствует развитию рудного процесса в данном направлении и поэтому наблюдаемое здесь ослабление интенсивности ореолов следует рассматривать либо как естественное затухание анализируемой рудной системы, либо оно обусловлено ее погружением на глубину. Замыкание ореолов на западном фланге связано с крупной поперечной зоной разрывов, которая обуславливает также и резкое погружение складчатых структур в этой части площади.

туривает обширное поле, вытянутое в субширотном направлении. Оно осложнено рядом ответвлений субмеридионального и северо-восточного простирания. Аномальные поля в целом вытянуты вдоль северной границы гранитоидного массива и контролируются системой региональных разломов субширотного направления. Наблюдаемые ответвления связаны с системой сопряженных разломов. Участки сочленения разноплановых структур фиксируются резким возрастанием контрастности аномалий

туривает обширное поле, вытянутое в субширотном направлении. Оно осложнено рядом ответвлений субмеридионального и северо-восточного простирания. Аномальные поля в целом вытянуты вдоль северной границы гранитоидного массива и контролируются системой региональных разломов субширотного направления. Наблюдаемые ответвления связаны с системой сопряженных разломов. Участки сочленения разноплановых структур фиксируются резким возрастанием контрастности аномалий



Р и с. 2. Ореолы серебра. I - Границы гранитных массивов; 2 - разломы; 3-8 - содержания серебра (мг/т): > 150 (3), 101-150(4), 41-100(5), 21-40(6), 10-20(7), < 10(8).



Р и с. 3. Ореолы золота и молибдена. I - границы гранитных массивов; 2 - разломы; 3-5 - контрастности ореолов золота от меньших значений к большим; 6-7 - контрастности ореолов молибдена: 2-3(6), 4-II(7).

Осевая линия ореола проходит вблизи контакта Ольховского массива, но в отдельных местах удаляется от него на 5-7 км, что обусловлено особенностями развития разрывной тектоники. Как уже указывалось, области структурных усложнений (зоны пересечения разломов, выступы кровли массива, участки виргации пликативных структур или участки сочетания всех этих факторов), определяющие пути наиболее интенсивной миграции растворов выступают в роли "очаговых зон". Именно относительно "очаговых зон" отмечается смена максимумов развития отдельных элементов по латерали. Намечается следующий ряд смены элементных ассоциаций (от центра к флангам): Cu, Co, Au, Ag, Mo → Au, Ag, Co, Ni, Pb → Ag, Au, Ni, Pb, Li → Pb, Li. Намечающаяся зональность в строении ореола рудного узла в основном согласуется с направленным изменением состава минеральных и элементных ассоциаций, наблюдаемым по восстанию рудных зон на месторождениях.

Отмеченную смену элементных ассоциаций, вероятно, следует рассматривать с позиций удаления от рудоносного источника. В качестве главной "очаговой зоны" может быть назван ореольный максимум в западной части площади, определяемый сочетанием комплекса благоприятных структурных элементов, о которых говорилось выше. Зональное строение ореолов проявляется относительно его максимума и не согласуется с особенностями морфологии интрузии. Отмеченные черты зональности и морфологии ореола свидетельствуют о том, что он не связан прямо с обнажающейся частью Ольховского массива. Вероятным представляется его связь с единым для всех проявлений района глубинным очагом, который вскрывался системой крупных разрывных нарушений.

#### Л и т е р а т у р а

1. А л а б и н Л.В. - В кн.: Тр. Зап.-Сиб. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, вып. 3.
2. Б у л ы н н и к о в А.Я. - В кн.: Тр. Томского гос. ун-та, т. 102. Томск, 1948.
3. Б у л ы н н и к о в А.Я. - В кн.: Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 134. Томск, 1968.
4. Г у н д о б и н Г.М., К о л е с н и к о в В.Н. - В кн.: Ежегодник-1973 СибГЕОХИ. Новосибирск, "Наука", 1974.
5. И в а н к и н П.Ф., А л а б и н Л.В., Д о л г у ш и н С.С.,

- Зимоглядов Б.Н., Рогов Н.В, Сенкевич  
Э.П. - В кн.: Тр. СНИИГТИМС, вып.104, Новосибирск,1969.
6. Коробейников А.Ф., Мацюшевский А.В.,  
Чесноков В.Л., Черняев Е.В. - "Геология и гео-  
физика", 1976, № 9.
7. Коробейников А.Ф., Мацюшевский А.В.  
- "Геохимия",1976, № II.
8. Коробейников А.Ф. - "Геохимия", 1977, № I.
9. Филиппова Л.А., Поликарпочкин В.В. - В  
кн.: Ежегодник 1971 СибГЕОХИ. Новосибирск, "Наука",1972.

#### SOME ZONING FEATURES OF THE OLKHOVSKY ORE REGION

G.M.Gundobin, F.A.Akhmadulin

There are some area type halos. The element associations are zonally distributed. Geochemic zonality draws the region's perspective.

## ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ НА ХОДЖЕРТУЙСКОМ МОЛИБДЕНОВОМ РУДОПРОЯВЛЕНИИ

С.Г. Петровская, Т.М. Кузьмина

Рассматриваемое молибденовое рудопроявление относится к ходжертуй-шалотскому типу /8/. Характерным для него, в отличие от месторождений джидинского типа, где в значительных количествах присутствует вольфрамовая минерализация, является развитие преимущественно молибденовой.

Последняя приурочена к жильоподобным телам кварц-мусковитовых грейзенов, а также к вмещающим их грейзенизированным и окварцованным гранитам и граносиенитам. Молибденовая минерализация представлена двумя типами: вкрапленниками молибденита в парагенезисе с пиритом и мусковитом в грейзенизированных породах и грейзенах и кварц-пирит-молибденитовыми прожилками. По составу грейзенов и прожилков и их взаимоотношениям намечается последовательность в образовании минеральных ассоциаций (табл. I).

Исследование газово-жидких включений в кварце различных минеральных ассоциаций показало, что температуры их формирования различны. Надежность температурных интервалов гарантируется тем, что в каждом случае исследовалось несколько шлифов, в которых делалось не менее десятка замеров.

Как видно из таблицы I, формирование кварц-мусковитовых грейзенов на рудопроявлении происходило в значительном диапазоне температур (от 480 до 260°). Начало нового этапа минералообразования (прожилки с молибденитом), по сравнению с конечным периодом предыдущего (грейзены), нередко характеризовалось более высокими температурами. Присутствие включений с твердыми фазами KCl, NaCl, MoO<sub>2</sub> и др. указывает на гетерогенизацию системы в процессе минералообразования.

Т а б л и ц а I

Результаты исследования температур гомогенизации газовой-жидких включений в кварцах из разных минеральных ассоциаций

Минеральные ассоциации (в последовательности их формирования)	Тип гомогенизации	Т гомогенизации, °С
1. Мусковит-кварцевый грейзен с порфиroidной структурой с очень редкой вкрапленностью пирита	в газ в жидкость	480-410 330-310
2. Мусковит-кварцевый грейзен с редкой вкрапленностью пирита, более равномерно- и тонкозернистый, плотный. То же в участках вкрапленности мелкочешуйчатого молибденита.	в газ в жидкость в жидкость	405-365 330-260 390-350; 310; 330-280; 365-320
3. Мусковит-кварцевый грейзен менее плотный, среднезернистый, часто с сахаровидным кварцем с меньшим количеством мусковита, нередко обильно насыщенный пиритом. Встречается вкрапленность мелкочешуйчатого молибденита.	в жидкость	330-310 (сделаны единичные замеры)
4. а) Кварцевые прожилки с пиритом и крупночешуйчатым молибденитом	в газ	510-460 присутствуют включения с твердыми фазами KCl, NaCl, MoO <sub>2</sub>
	в жидкость	340-300 и 370-350
б) Кварцевые прожилки с пиритом и мелкочешуйчатым молибденитом	в газ	430-365 и 420
	в жидкость	340-300
5. Грейзен, содержащий прожилки (а) и (б)	в жидкость	<u>интервалы</u> 360-300; 330-310; 365-300; 305; 290-250; 520-490 (единичные)
6. Кварцевые прожилки с пиритом, молибденитом, флюоритом	в жидкость	350-310

Таблица 2

Содержание элементов-примесей в пиритах и молибденитах Ходжертуйского (1) рудопоявления и Мало-Ойногорского (2) месторождения,  $n \times 10^{-4}\%$

Элементы	Пирит		Молибденит	
	1	2	1	2
Mo	не обн.-150	не обн.-40		
Cu	10-87	30-600	8-61	сл.-200
Pb	15-500	не обн.-%	52-180	(-)-100
Zn	65-310	не обн.-%	не обн.	(-)-100
Ag	1-6	0,6-3	3,5-II	(-)-I
Co	10-100	10-200	не обн.	не обн.
Ni	2-4,7	10-100	не обн.	не опр.
Co:Ni	4-42	0,8-I		
Bi	не обн.-40	не обн.-200	не обн.	не обн.-20
Ti	70-370	не обн.-1000	не опр.	не опр.
As	не обн.	не обн.-дес%	не опр.	не обн.
Be	не обн.	не обн.-100	не опр.	не обн.-100

Анализы спектральные количественные выполнены А.Д.Глазуновой и Е.С.Костюковой

На первом этапе оно происходило из газообразных растворов, которые при понижении температуры переходили в жидкое состояние. Подобные явления отмечаются исследователями /3/. Температуры формирования минеральных ассоциаций с молибденитом в целом близки к таким же на других месторождениях /5,6/.

Выделенные минеральные ассоциации различаются не только температурными условиями формирования, но, как было показано ранее /4/, специфическими геохимическими особенностями. Дополнением к ранним исследованиям являются результаты определений содержания элементов-примесей в отдельных минералах.

В пиритах и молибденитах (табл.2) Ходжертуйского рудопоявления отмечается повышенное содержание элементов-примесей, характерных для данной минерализации (Mo, Ag, Pb, Zn, Bi и др.). В то же время из таблицы 2 видно, что их концентрации (кроме Mo и

Ag) ниже, чем в тех же минералах на Мало-Ойногорском месторождении. Меньшее число элементов-индикаторов молибденового оруденения (отсутствуют W, Be, As и др.) или более низкие содержания имеющихся являются характерным в целом для всей минерализации Ходжертуйского рудопроявления.

Анализ мусковитов рудопроявления на содержание щелочных элементов и бария и сравнение их с мусковитами Джидинского месторождения (табл.3) показывает, что они значительно обеднены Rb, Cs, частично Li и обогащены Ba. В то же время непосредственно на Ходжертуйском рудопроявлении отмечается увеличение щелочных элементов (особенно Li) в мусковитах из грейзенов и оторочек прожилков по сравнению с мусковитами из грейзенизированных пород (внешняя зона). Считается правомерным /1,7/ использование литий-рубидиевого (также литий-цезиевого) отношения в минералах как показателя относительного изменения режима кислотности - щелочности растворов. Увеличение отношений Li:Rb и Li:Cs в мусковитах Ходжертуйского рудопроявления по сравнению с Джидинским может свидетельствовать об относительно большей кислотности растворов при формировании минеральных ассоциаций на этом рудопроявлении. О большей кислотности растворов может свидетельствовать и увеличение содержания Ba. Увеличение Li:Rb и Li:Cs отношений во внутренних, по сравнению с внешними, фациях грейзенов и в оторочках прожилков является показателем относительного увеличения кислотного характера растворов в указанном направлении. На подобный режим кислотности растворов обращает внимание Д.О.Онтоев /2/, когда указывает, что вольфрамное и молибденовое оруденение приурочено к внутренним фациям грейзенов.

Таким образом, специфика молибденовой минерализации Ходжертуйского рудопроявления заключается:

1) в наличии в общем небольшого набора элементов-примесей в сульфиде, что, вероятно, отражает простоту развития здесь рудного процесса; 2) в увеличении Li:Rb и Li:Cs отношений в мусковитах по сравнению с Джидинским месторождением, что дает возможность делать вывод о большей кислотности растворов; 3) в проявлении некоторых специфических особенностей температуры гомогенизации газозо-жидких включений в кварце из разных минеральных образований.

Содержания щелочных элементов и бария в слюдах

Элементы	Минеральные образования, из которых извлечены слюды				
	Ходжертуйское рудопроявление			Джидинское месторождение (по данным /I/)	
	Замещенные вкрапленники полевых шпатов в зоне грейзенизации	Кварц-мусковитовые грейзены	Оторочки прожилков	Грейзены	Оторочки прожилков
K	7,7 - 8,8	7,5 - 9,0	7,5 - 8,4	8,5 - 8,9	7,8 - 8,6
Na	0,5 - 0,6	0,4 - 0,6	0,4 - 0,6	0,5 - 0,7	0,2 - 0,7
Rb	742 - 982	745- 1082	785 - 1120	2210 - 2820	1840 - 3340
Li	140 - 215	370- 500	215 - 435	154 - 536	266 - 749
Cs	9 - 17	5 - 15	7 - 25	22 - 39	19 - 82
Li:Rb	18 - 28	34 - 55	27 - 39	6 - 23	8 - 27
Li:Cs	12 - 20	26 - 50	17 - 30	5 - 13	7 - 19
K:Rb	89 - 115	84 - 116	75 - 91	34 - 42	23 - 34
Ba		800- 2000		120	160 - 400

П р и м е ч а н и е. K, Na в %; Ba, Rb, Li, Cs в г/т. Анализ выполнен Д.Н.Орловой (метод фотометрии пламени).

## Л и т е р а т у р а

1. О н т о е в Д.О., З д о б н о в а С.И., Д у д ы к и н а А.С. - "Изв.АН СССР. Сер.геолог.", 1968, № 3.
2. О н т о е в Д.О. Стадийность минерализации и зональность месторождений Забайкалья. М., "Наука", 1974.
3. С о т н и к о в В.И. и др. Медно-молибденовая рудная формация. Новосибирск, "Наука", 1977.
4. П е т р о в с к а я С.Г. - В кн.: Геохимические методы поисков. Методы анализа. Иркутск, 1977.
5. П и з н ю р А.В. - В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования (Тезисы докладов), т. I, Новосибирск, 1977.
6. П о к а л о в В.Т., Б о л о х о н ц е в а С.В. - В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования (тезисы докладов), т. I, Новосибирск, 1977.
7. Ш м а к и н Б.М., К и р и л л о в А.И., Р ы б а к о в а М.М. - В кн.: Геохимия редких элементов в изверженных горных породах. М., "Наука", 1964.
8. Щ е г л о в А.Д. Эндогенная металлогения Западного Забайкалья. Л., "Недра", 1966.

### ABOUT FORMATION CONDITIONS AND GEOCHEMICAL PECULIARITIES OF MINERALS ASSOCIATIONS IN MOLYBDENUM DEPOSITS

S.G.Petrovskaya, T.M.Kuzmina

The deposit mineralization is characterized by low elements-admixtures in sulphides. For two greisen types of the muscovite-quartz composition there is the temperature interval of homogenisation for gas-liquid inclusions 480°-260°C and for quartz-molybdenite veins 510°-350°C. In muscovites of the inside greisen facies and vein edgings there are increased ratios of Li:Rb and Li:Cs. This means a more acid solution in the inner zones than in the outer ones.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ПИРИТАХ  
РУДНЫХ ТЕЛ И ЭНДОГЕННЫХ ОРЕОЛОВ ОДНОГО ИЗ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕВЕРО-ВОСТОКА СССР

Р.Г. Кравцова, А.А. Хлебникова

Золото-серебряное оруденение на месторождении связано в основном с крутопадающими адуляр-кварцевыми жилами, залегающими в андезитах, которые на глубине сменяются дацитами, липарит-дацитами. Месторождение было сформировано в близповерхностных условиях и относится к формации малых глубин преимущественно убогосульфидных руд.

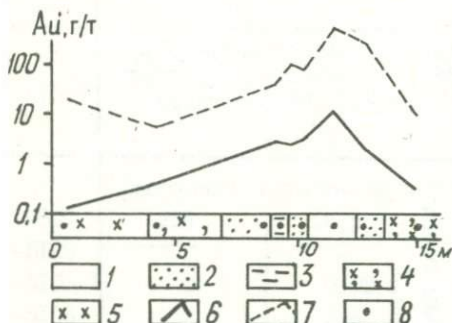
Главные рудные жилы I и 3 сложены кварцем (90-95%), карбонатом (до 5%), адуляром (3-5%), серицитом, гидрослюдай (I-10%). Среди рудных минералов распространенными являются пирит, прустит, аргентит, электрум, пираргирит, полибазит, штроймейерит. Менее характерны галенит, сфалерит, халькопирит. Пирит один из наиболее распространенных рудных минералов на месторождении. Он концентрирует большинство рудных элементов. Все проанализированные пириты характеризуются одним и тем же набором элементов-примесей (Au, Ag, Zn, Pb, As, Co, Ni, Cu, Mo), отличаясь друг от друга лишь уровнем концентраций. Это позволяет использовать пирит в качестве минерала-индикатора геохимических особенностей месторождения.

Наиболее высокие концентрации золота отмечены в пиритах из рудоносных кварцевых жил и синрудных метасоматитов, находящихся в непосредственной близости от них. По мере удаления от рудных зон содержания золота уменьшаются, достигая минимума в зонах региональной пропилитизации. Прямой корреляции между содержанием золота в пиритах и валовым содержанием его в данной пробе не наблюдается. Однако высокие значения золота характерны только для тех участков,

где содержания золота в породах также повышены (рисунок).

Изучение содержаний золота в породах и пиритах показало,

что отмеченная тенденция его распределения сохраняется на всех вскрытых горизонтах месторождения. Для более точного сравнения был введен коэффициент обогащения ( $K_o$ ), равный отношению содержания золота в пирите к его содержанию в породе. Он показал, что пириты сильно обогащены золотом относительно его содержаний в породе, причем зависимость обратная: чем меньше содержание золота, тем больше коэффициент обогащения (таблица I). Значения коэффициентов обогащения увеличиваются по направлению распространения полей аномальных концентраций золота от рудных жил (3,3-9,5) к внешним зонам (17-22), достигая максимальных значений в метасоматитах хлоритового типа (больше 80), что говорит о возрастании доли



I - кварцевая жила;

2 - кварц-серицитовый тип изменений, 3 - адуляровый тип изменений, 4 - кварц серицит-хлоритовый тип изменений, 5 - хлоритовый тип изменений; 6 - содержание золота в породе, 7 - содержание золота в пирите; 8 - место отбора проб.

связанного с пиритом золота.

С целью определения содержаний золота в различных формах нахождения его в пиритах навеску весом 1 г подвергали последовательной обработке двумя растворителями. В качестве селективных растворителей использовали азотную кислоту и царскую водку. Сначала производили обработку пиритного концентрата азотной кислотой до полного растворения пирита и путем анализа раствора определяли в нем содержание "связанного" золота. Остаток нерастворенных азотной кислотой микровключений минералов, где может находиться и самородное золото, подвергали полному разложению царской водкой и определяли "свободное", т.е. самородное золото. Золото определялось атомно-адсорбционным методом с предварительной экстракцией сульфидами нефти /4/.

Результаты фазового анализа в пиритах приведены в таблице 2.

Распределение золота в рудных жилах и вмещающих их метасоматитах, г/т

Тип изменений	В породе ( $C_0$ )	В пирите (C)	Коэффициент обогащения $K_0 = C:C_0$
Разрез вкрест простирания зоны эндогенных ореолов рассеяния жилы I штольни IO			
Хлоритовый	0,15	13,2	88
Адуляровый	2	44,2	22,1
Кварц-серицитовый	2	35,8	17,9
Разрез по вертикали через зоны эндогенных ореолов рассеяния жилы № I по скважинам I, 2-бис, 3			
Хлоритовый	0,005	0,43	86
Адуляровый	0,05	0,92	18,4
Кварц-серицитовый	0,1	1,7	17
Разрез по вертикали через жилу I			
Кварц-адуляровая жила, штольня I	1,1	10,4	9,5
Кварц-адуляровая жила, штольня II	0,55	1,8	3,3

Т а б л и ц а 2

Отношение содержаний различных форм нахождения золота в пиритах из рудных жил и вмещающих их пород

№ пробы	Содержание золота в пирите, г/т			$C_3:C_1$	$C_3:C_2$
	валовое ( $C_1$ )	"свободное" ( $C_2$ )	"связанное" ( $C_3$ )		
	Кварцевые, адуляр-кварцевые жилы				
P-4607	218	55,9	162	0,7	2,8
P-5I03	0,39	-	0,39	I	-
P-5I03/I	0,37	0,09	0,28	0,8	3,1
P-5I06	32,7	2,6	30	0,9	II,5
P-5I09	15,6	0,4	15	I	37,5
	Метасоматиты				
P-4602	13,2	II,0	2,2	0,16	0,2
P-4605	44	4I	2,4	0,05	0,06
P-4608	I73	I53	20	0,11	0,13
P-4609	7,3	6,6	0,7	0,09	0,1
P-5I02	3,9	2,9	0,96	0,25	0,46

"Связанное" золото, по данным одних исследователей, может входить в кристаллическую решетку пиритов (катионная форма нахождения золота) или находиться в пирите в виде собственного сульфида, который при распаде образует с пиритом твердый раствор /1/.

По данным других исследователей, это очень тонкое самородное золото, размер частиц которого меньше 0,1 микрона, способное при растворении сульфидов, в данном случае пиритов, также переходить в раствор /2/. Таким образом, разными исследователями установлено, что "связанное" золото - это очень тонкое золото, сокристаллизованное с пиритом. Характерно то, что в пиритах из рудных жил преобладающей формой нахождения золота является "связанная". Это хорошо видно по приведенным в таблице 2 коэффициентам отношений  $C_3:C_1$  и  $C_3:C_2$ , где содержание золота в пирите:  $C_1$  - валовое;  $C_2$  - "свободное";  $C_3$  - "связанное". Эти отношения соответственно равны 0,7-1 и 2,8-37,5.

Для вмещающих рудные тела метасоматитов характерны низкие отношения  $C_3:C_1$  (0,05-0,25) и  $C_3:C_2$  (0,06-0,46). Иными словами, в пиритах из вмещающих пород преобладает "свободная" форма нахождения золота.

Эти данные позволяют сделать вывод, что если в рудных жилах золото и пирит сингенетичны, то во вмещающих породах они отлагаются в разное время, причем соотношение минералов (золото развивается по периферии кристаллов пирита, по трещинкам в нем) показывает, что кристаллизация пирита опережает перенос и осаждение золота.

Вышеперечисленные закономерности распределения золота в рудах и помех аномальных концентраций характерны для различных зон и уровней месторождения. Учитывая высокую степень обогащения золотом пиритов по отношению к его содержанию в породе, данные по пиритам (и вообще сульфидным концентратам) можно использовать для усиления контрастности ореолов и выявления элементов их зональности, что имеет большое практическое значение для поисково-разведочных работ.

#### Л и т е р а т у р а

1. К о р о б у ш к и н И.М. - "Докл.АН СССР", 1970, т.192, № 5.
2. П е т р о в с к а я Н.В. - В кн.: Самородное золото. М."Наука", 1973.
3. М а с л е н и ц к и й И.М. - "Зап.Ленингр.горного института". 1948, т.17-18.
4. Т о р г о в В.Г., Х л е б н и к о в а А.А. - "Журн.анал. химии", 1977, т.32, вып.5.

#### DEPOSITION AND DISPERSION OF GOLD IN ORE PYRITES AND PRIMARY HALOS IN GOLD-SILVER DEPOSITS OF NORTH-EAST USSR

R.G.Kravtsova, A.A.Khlebnikova

There are two forms of gold deposition in pyrites: one is free gold, characteristic of pyrites of metasomatites, the other is gold dust, distinct for pyrites of ore veins.

## ПЕРВИЧНЫЕ ОРЕОЛЫ ОДНОГО ИЗ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНЫХ САЯН

В.Н. Чумакин

В геологическом строении рудного поля, в пределах которого находится характеризующее месторождение, принадлежащее к золото-сульфидной формации, принимают участие осадочно-вулканогенные образования нижнего и среднего кембрия, разновозрастные дайки и интрузии гранодиоритов ордовикского возраста. Гранодиориты слагают крупный массив, в краевых частях которого развиты более основные разновидности.

Осадочно-вулканогенные образования и древние дайки под действием интрузии претерпели интенсивный метаморфизм. Карбонатные породы мраморизованы, эффузивы и сланцы окварцованы и превращены в роговики.

Золотое оруденение локализуется в экзо- и эндоконтакте интрузии. В карбонатных породах распространены сульфидные, реже карбонатно-гематитовые рудные тела в форме линз, жил, столбообразных залежей.

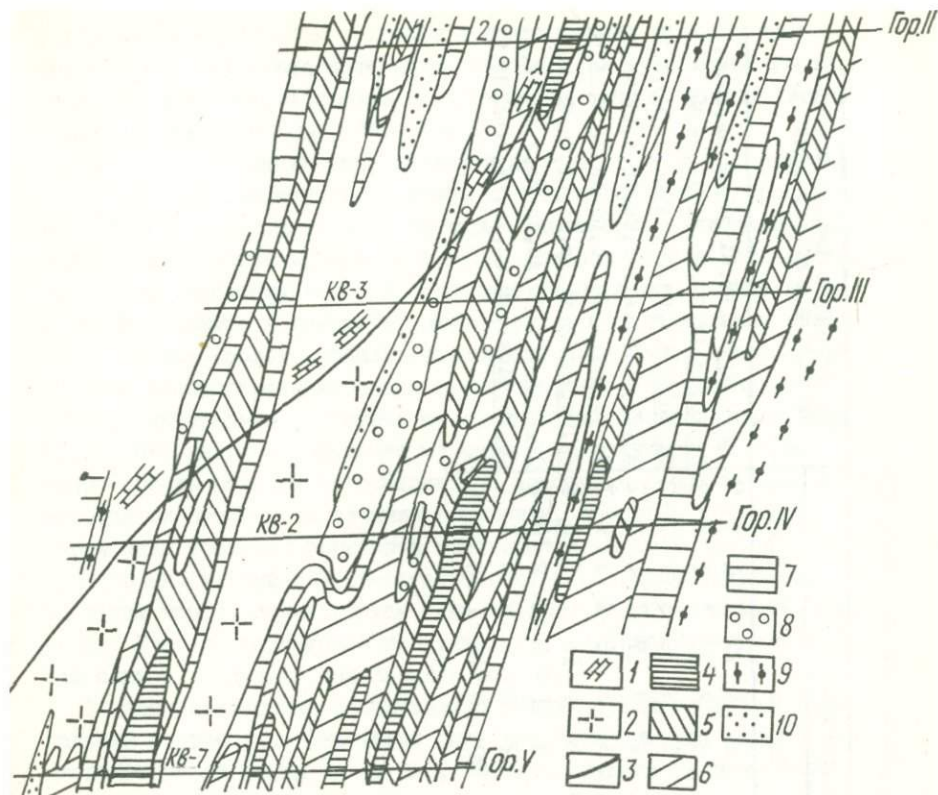
В роговиках, ороговикованных породах и гранитоидах оруденение представлено кварцевыми и кварц-сульфидными жилами. Основными минералами всех типов руд являются пирротин, пирит, халькопирит. В меньших количествах присутствуют марказит, сфалерит, арсенопирит, галенит, блеклая руда (теннантит), самородное золото, магнетит, самородный висмут, висмутин, тетраэдрит, гематит, гессит, креннерит, борнит, халькозин. Жильные минералы представлены кварцем, карбонатами (кальцит, сидерит, анкерит, доломит), серицитом, хлоритом, серпентином. По Д.А. Тимофеевскому, руды сформированы в 4 стадии минерализации: I - пирротиновую, 2 - кварц-пиритовую, 3 - золото-полиметаллическую, 4 - карбонатную. Золото отлагалось на всех ста-

диях, но в основном концентрируется и ассоциирует с минералами полиметаллической стадии. В эту стадию выделяются также теллуриды золота и серебра, висмут и висмутовые минералы, блеклые руды, галенит, сфалерит, халькопирит.

Самородное золото тонко распылено в сульфидных рудах, кварцевых и карбонатно-гематитовых жилах и продуктах их окисления; отмечается оно также в березитизированных гранитоидах и в зонах грейзенизации. Видимое золото в первичных рудах встречается преимущественно в кварцевых жилах и карбонатно-гематитовых рудных телах. В целом преобладает дисперсное золото. В кварцевых жилах золотишки характеризуются уплощенной и пластинчатой формой, размер их 0,05–0,6 мм. Золото, связанное с карбонатами, имеет губчатое строение и размер золотинок 0,2–0,5 мм. Пробность золота колеблется от 688 до 358. Распределение золота крайне неравномерное: характерны обогащенные рудные столбы на фоне участков с относительно низкими его содержаниями.

Пространственное положение максимумов и минимумов золота и элементов-спутников в рудных телах и их ореолах устанавливалось путем обработки геохимических данных на ЭВМ методом многомерных полей /1,2,3/ с построением карт элементных ассоциаций. Выделение ассоциаций проводилось по величинам коэффициентов контрастности (КК) с нормированием по фоновым содержаниям. По КК становится возможным сопоставлять степень ассоциаций элементов с различными уровнями содержаний, что позволяет в каждой точке строить упорядоченный ряд элементов и точки с одинаковыми рядами объединять в геохимические зоны.

В разрезе золото-сульфидного месторождения выделяется восемь зон ассоциаций элементов, закономерно сменяющих друг друга вкрест простирания и по восстанию рудных тел (рис.). Наименование ассоциациям дается по первым трем элементам упорядоченного ряда. Первые две ассоциации (серебро-висмут-золотая и кобальт-золото-висмутовая с высокой контрастностью Au, Bi, Ag, Co, в меньшей мере Pb и Ni) отвечают рудным телам и непосредственно прилегающим к ним зонам окolorудной проработки. При этом серебро-висмут-золотая ассоциация пространственно отвечает рудным столбам и в большей мере распространяется в нижней части разреза. Вкрест простирания и по восстанию, реже по падению, она сменяется кобальт-золото-висмутовой. Для серебро-висмут-золотой ассоциации по сравнению с кобальт-золото-висмутовой, характерен повышенный уровень концент-



Элементные ассоциации по вертикальному разрезу золото-сульфидного месторождения.

I-8 - элементные ассоциации (количественную характеристику см. в табл.); 9 - известняки; 10 - гранодиориты.

раций Mo, Ag, As и пониженный Bi, Co и Cu.

Третья ассоциация (серебро-золото-висмутовая) располагается, как правило, по периферии первых двух и характеризуется пониженем концентраций всех элементов, особенно золота. Как видно из рисунка, доминирующее развитие она получила на 4 и 5 горизонтах. Иногда место серебро-золото-висмутовой ассоциации занимает кобальт-свинец-золотая.

В следующих четырех ассоциациях (5-8), располагающихся на периферии от рудных тел и рудоконтролирующих структур, в березитизи-

Элементные ассоциации месторождения

Номер ассоциации	Кол-во точек	Коэффициенты контрастности											Упорядоченные ряды химических элементов в ассоциациях	
		Au*	Ag	Bi	Cu	Pb	Zn	As	Co	W	Li	Ni		Mo
1	17	I4I	32	87	6	I2	2	4	27	I	I	9	7	Au, Bi, Ag, Co, Pb, Ni, Mo, Cu, As, Zn, W, Li
2	29	I30	I3	233	I3	I0	2	2	30	I	I	9	2	Bi, Au, Co, Ag, Cu, Pb, Ni, As, Zn, Mo, W, Li
3	34	37	22	72	9	I0	3	3	I6	I	I	7	2	Bi, Au, Ag, Co, Pb, Cu, Ni, Zn, As, Mo, W, Li
4	19	3I	4	I	2	7	2	3	7	I	I	5	I	Au, Pb, Co, Ni, Ag, As, Cu, Zn, W, Li, Mo, Bi
5	18	II	35	8	29	8	3	5	8	2	2	9	I	Ag, Cu, Au, Ni, Co, Pb, Bi, As, Zn, W, Li, Mo
6	35	9	8	3	2	20	2	4	I5	I	3	8	I	Pb, Co, Au, Ag, Ni, As, Bi, Li, Cu, Zn, W, Mo
7	II	3	II	I	I5	7	3	I	7	2	2	I3	2	Cu, Ni, Ag, Co, Pb, Au, Zn, Mo, W, Li, As, Bi
8	36	2	2	I	2	4	2	2	5	2	3	I	I	Co, Pb, Li, Au, Ag, Cu, Zn, As, W, Mo, Bi, Ni
Фоновые содержания, в $10^{-4}\%$		002	2	I0	I0	20	I0	I0	I	I0	50	I0		

\* Золото дано в условных единицах.

рованных гранодиоритах и серпентитизированных, ожелезненных известняках и доломитах содержание золота и висмута резко уменьшается. Главенствующая роль в иерархических рядах данных ассоциаций принадлежит Ag, Pb, Cu и Co.

Пятая (золото-медь-серебряная) и шестая (золото-кобальт-свинцовая) ассоциации непосредственно контактируют либо с третьей или четвертой ассоциациями, которые располагаются вблизи рудных тел или рудоконтролирующих структур. При этом пятая (золото-медь-серебряная) ассоциация распространена на западном фланге месторождения, близко к контакту гранодиоритов с карбонатными породами, а шестая (золото-кобальт-свинцовая) ассоциация имеет более широкое распространение среди гидротермально измененных гранодиоритов, значительно удаленных от границы их с карбонатными породами. Самое дальнее положение от рудных тел занимает седьмая (серебро-никель-медная) ассоциация. По восстанию 5-ая, 6-ая и 7-ая ассоциации смещены в верхние горизонты, особенно последняя, которая ниже третьего горизонта практически не встречается.

Восьмая (литий-свинец-кобальтовая) ассоциация приурочена к участкам пород, подвергшихся лишь слабому гидротермальному изменению. Уровень содержания продуктивных элементов в этой ассоциации близок к фоновым для данного района.

В целом элементные ассоциации в общих чертах отражают минеральный состав руд. Они могут быть разделены на два типа: I — с главенствующей ролью Au и Bi, соответствующие рудным столбам, распространенным преимущественно в нижней части разреза и характеризующиеся широким развитием минералов золото-полиметаллической стадии; 2 — ассоциации, пространственно накладывающиеся на участки околорудных метасоматитов, в которых фиксируются в незначительных количествах минералы всех стадий.

Исходя из пространственного расположения геохимических зон, относительно высоких концентраций золота вкост простирания и по восстанию рудных тел, устанавливается последовательная смена элементных ассоциаций:

Au, Bi, Ag → Bi, Au, Co → Ag, Cu, Au → Pb, Co, Au → Cu, Ni, Ag → Co, Pb, Li.

Установленное упорядоченное расположение рудных элементов и их пространственную ориентировку следует использовать при поисково-разведочных и разведочно-эксплуатационных работах на золото-сульфидных месторождениях.

## Л и т е р а т у р а

1. Евдокимова В.Н., Китаев Н.А. - В кн.: Геохимические поиски месторождений в Сибири и на Дальнем Востоке по вторичным ореолам рассеяния. Иркутск, 1973.
2. Евдокимова В.Н. - В кн.: Геохимические методы поисков месторождений олова, вольфрама и ртути в Сибири и на Дальнем Востоке. Новосибирск, "Наука", 1978.
3. Чумакин В.Н., Евдокимова В.Н., Буланов В.А. - В кн.: Тезисы докладов молодых ученых Иркутского государственного университета им. А.А. Жданова, Иркутск, 1972.

### PRIMARY HALOS OF A GOLD DEPOSIT IN EASTERN SAYAN

V.N.Chumakin

There is a character of ore body zonality and halos according to chemical elements in associations. Two majorities have been found: zonalities with orderly ore elements and their orientation. These regularities help exploring and exploiting.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КЛАРКОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ  
ЗОЛОТА В ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

А.А. Хлебникова

Общепринятый способ перевода золота в раствор при проведении анализа сводится к обработке проб "царской водкой". Однако при анализе геологических проб после такой обработки обычно остается нерастворимый осадок. Можно предполагать, что в нем остается часть присутствующего в пробе золота, для извлечения которого требуется растворение этого осадка.

Для проверки данного предположения анализируемые пробы обрабатывались "царской водкой", после чего определялось количество перешедшего в раствор золота по методике, изложенной в /3,4/. Найденные значения, пересчитанные на содержание золота в пробе, обозначены как  $C_I$  и представлены в таблице.

Остающиеся после растворения в "царской водке" осадки (граниты, биотиты, амфиболы) далее обрабатывались смесью плавиковой и хлорной кислот /1/. Полученные после растворения осадков растворы нагревали с "царской водкой" и анализировали по той же методике /3, 4/. Найденные концентрации золота  $C_2$  (в расчете на исходную пробу) приведены в таблице.

Как видно из таблицы, в случае малых содержаний золота (№№ I-4, 7-9, II-I2) величина  $C_2$  сравнима с  $C_I$ , т.е. значительная часть золота (до 80%) остается в не растворимом в "царской водке" осадке. Для пород и минералов с повышенным содержанием золота (№№ 5,6,10, I3) концентрация  $C_2$  остается примерно той же (в пределах одного типа пород или минералов), однако резко повышается количество золота  $C_I$ , сразу переходящего в раствор при обработке пробы "царской водкой". Так как в таких пробах  $C_I \gg C_2$ , то можно не проводить специального растворения осадка, полагая, что полная концентрация

Результаты определения золота в породах и минералах

№	Анализируемый материал	Содержание Au, г/т		Золото, остающееся в осадке, %
		$C_1$	$C_2$	
I	гранит	0,0006	0,0004	40
2	"-	0,0008	0,0003	27
3	"-	0,0010	0,0006	37
4	"-	0,0018	0,0006	25
5	"-	0,0040	0,0007	15
6	"-	0,040	0,0008	2
7	биотит	0,002	0,008	80
8	"-	0,003	0,002	40
9	"-	0,004	0,006	60
10	"-	0,05	0,004	7,2
II	амфибол	0,003	0,002	40
12	"-	0,005	0,003	37
13	"-	0,03	0,001	3

золота  $C = C_1$ . Для проб с малым (кларковым) содержанием золота растворение осадка является обязательным, так как полное содержание золота в пробе  $C = C_1 + C_2$ .

Можно предполагать, что концентрация  $C_2$  характеризует количество "невидимого" золота, входящего в кристаллическую решетку. По мнению ряда авторов, "невидимое" золото является химически связанным, по мнению других - оно представляет собой ультрамелкие включения в кристаллическую решетку (см. обзоры /2,5,6/).

Накопление золота в породах и минералах происходит, по-видимому, в основном за счет увеличения самородного ("видимого") золота, которое хорошо растворяется в "царской водке". Поэтому можно ожидать, что величина  $C_1$  характеризует количество содержащегося в пробе "видимого" золота.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при анализе проб и минералов с повышенным содержанием золота достаточно обработать пробы "царской водкой", а при анализе проб с кларковым содержанием золота требуется последующее разложение осадка. Такое двухступенчатое определение золота дает представление о concentra-

циях золота в различных его формах.

### Л и т е р а т у р а

1. Долежал Я., Повондра П., Шулъцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М., "Мир", 1968.
2. Петровская Н.В. Самородное золото. М., "Наука", 1973.
3. Торгов В.Г., Хлебникова А.А. - "Журн.анал.химии", 1977, т.32, № 5.
4. Хлебникова А.А. - В кн.: Ежегодник 1974 СибГЕОХИ. Новосибирск, "Наука", 1976.
5. Щербakov Ю.Г. Распределение и условия концентрации золота в рудных провинциях. М., "Наука", 1967.
6. Щербakov Ю.Г. Геохимия золоторудных месторождений в Кузнецком Алатау и Горном Алтае. Новосибирск, "Наука", 1974.

#### PARTICULARITIES OF DETERMINING CLARKE OF GOLD CONCENTRATIONS IN ROCKS AND MINERALS

A.A.Khlebnikova

It is shown that the whole gold concentration in rocks and minerals is the sum  $C=C_1+C_2$ , where  $C_1$  is a gold quantity able to dissolve in nitrohydrochloric acid and  $C_2$  is one kept in the sediment. In case of large gold concentrations there is  $C_1 \gg C_2$  but in others it is usually  $C_2 \gg C_1$  and an additional dissolution is necessary. The quantities  $C_1$  and  $C_2$  do supposedly characterize different gold forms.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ СЕРЫ  
В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ  
(косвенный метод)

В.К. Халтуева, В.М. Новиков

Недостатком методов определения общей серы /1,2/ является многостадийность, малая экспрессность и необходимость наличия большого количества исследуемого материала. В литературе имеются сведения по определению серы атомно-абсорбционным методом /3,4/. Прямое определение серы атомно-абсорбционным методом затруднительно вследствие того, что резонансная линия этого элемента ( $1807,4 \text{ нм}$ ) расположена в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. В этом случае целесообразно применять косвенные методы. Важным этапом при разработке косвенных атомно-абсорбционных методов является выбор химической реакции. Наибольшее распространение получило определение сульфат-иона, основанное на специфической реакции его с хлоридом бария /5,6/, которое может быть выполнено в двух вариантах: 1) определение серы из растворенного осадка сульфата бария; 2) определение серы по избытку бария, вводимого при осаждении сульфат-иона.

Нами разработан метод косвенного атомно-абсорбционного определения серы общей в горных породах и минералах в пределах концентраций 0,10–10%, из навески 0,1 г. При работе в указанном интервале концентраций были использованы оба варианта. Определение содержания серы до 5% проводилось по первому варианту. В пробах с содержанием серы более 5% определение выполнялось по второму варианту. В качестве растворителя осадка сульфата бария применен раствор натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na – ЭДТА). Для подавления возможной ионизации бария использован буферный раствор хлористого натрия. Устранение мешающего влияния

На -ЭДТА, силикат- и фосфат - иона осуществлено введением раствора хлористого лантана.

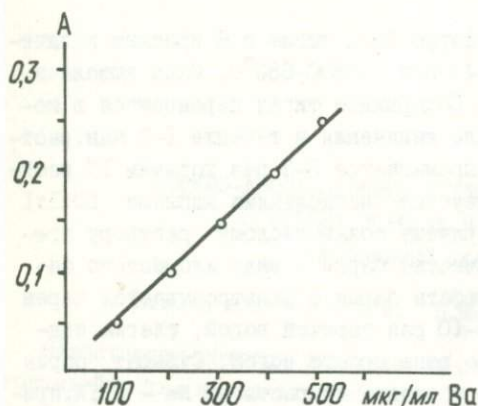
Навеска 0,1 г спекается в фарфоровом тигле с 6 кратным количеством смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}(1:4)$  при  $t=800-850^\circ\text{C}$ . Спек выщелачивается 15-20 мл горячей воды. Содержимое тигля переносится в коническую колбу на 100 мл. После кипячения в течение 1-2 мин. раствор отфильтровывается. Осадок промывается 5-8 раз горячим 1% раствором соды. Фильтрат нейтрализуется несколькими каплями  $\text{HCl}:1$  до слабо кислой реакции. К горячему солянокислому раствору прибавляется точное (75 мг) количество бария в виде хлористого бария. Через 8 часов осадок сульфата бария отфильтровывается через плотный фильтр, промывается 8-10 раз горячей водой, слегка подкисленной  $\text{HCl}$ , последние два раза просто водой. Сульфат бария растворяется на фильтре 40 мл горячего 4% раствора  $\text{Na} - \text{ЭДТА}$ , приготовленного на 10% аммиаке, переносится в мерную колбу на 100 мл. Добавляется 1500 мкг/мл  $\text{Na}$ , 1000-1200 мкг/мл  $\text{La}$  в виде растворов хлористых солей и доводится водой до метки. Фильтрат и промывные воды после осаждения сульфата бария собираются в мерную колбу на 100 мл, добавляется 1000-1200 мкг/мл  $\text{La}$  и доводится до объема дистиллированной водой. Содержание бария определяется на атомном спектрометре Перкин-Элмер 403, по резонансной линии  $\text{Ba } 553,6 \text{ нм}$  в пламени ацетилен-воздух. Чувствительность метода 5 мкг/мл  $\text{Ba}$ , и предел обнаружения 3 мкг/мл  $\text{Ba}$ . Концентрация бария определяется по градуировочному графику. Градуировочный график прямолинеен до концентрации 500 мкг/мл  $\text{Ba}$  (рисунок).

В качестве эталонов для построения градуировочного графика используются стандартные растворы, подготовленные к съемке аналогично пробам с содержанием 50; 100; 200; 300; 400; 500 мкг/мл  $\text{Ba}$ . При работе по первому варианту расчет содержания серы осуществляется по формуле

$$C_{\text{Sод.}} = \frac{\sqrt{\text{Ba}}}{4,28} \cdot \frac{V}{H} \cdot 10^{-4},$$

где  $C_{\text{Sод.}}$  - концентрация общей серы в %;  $\sqrt{\text{Ba}}$  - найденная по графику концентрация бария в мкг/мл;  $V$  - объем в мл;  $H$  - навеска пробы в граммах; 4,28 - коэффициент пересчета с бария на серу. При работе по второму варианту содержание серы определяется по формуле

$$C_{\text{Sод.}} = 17,5 - \frac{\sqrt{\text{Ba}}}{4,28} \cdot \frac{V}{H} \cdot 10^{-4},$$



Градуировочный график пламя - ацетилен-воздух

результатами химического анализа. Расчет таблицы дает  $t = 2,85$ .

Сравнительная таблица результатов анализа двух методов

Наименование проб	S общ., %	
	ААС	хим'
Лазурит	0,47	0,41
Кварц-серицитовый сланец	0,58	0,60
Кварц-полевошпатовый сланец	1,06	1,19
Углистый сланец	1,08	1,12
Лазурит	1,42	1,43
Кварц-серицитовый сланец	2,56	2,66
Кварц-полевошпатовый сланец	2,68	2,72
Лазурит	2,30	2,34
Кварц-серицитовый сланец	3,43	3,58
Углистый сланец	6,55	6,49
Кварц-полевошпатовый сланец	6,66	6,81
Кварц-серицитовый сланец	6,49	6,53
Кварц-полевошпатовый сланец	9,17	9,17

где 17,5 - количественное значение серы эквивалентное количественному значению введенного бария, выраженное в процентах по отношению к навеске ( $\frac{0,075 \text{ гр} \cdot 100}{4,28 \cdot 0,1} = 17,5\% S$ ).

Воспроизводимость результатов характеризуется величиной среднего квадратичного отклонения 2-20% вычисленного из 20 параллельных определений при изменении концентрации в пределах 0,10-10% S<sub>об</sub>.

Правильность метода оценена по t- критерию /7/ путем сравнения полученных данных с ранее имеющимися

Табличное значение  $t_{0,01}(13) = 3,11$ . Вычисленное значение  $t$ -критерия меньше табличного значения при доверительной вероятности 0,99. Следовательно, систематическое расхождение между методами незначимо.

Предложенный метод косвенного атомно-абсорбционного определения серы общей обладает хорошей чувствительностью, экономичен во времени, требует малого количества анализируемого материала и может быть успешно применен при определении  $S_{\text{общ}}$  в минералах и горных породах.

### Л и т е р а т у р а

1. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. М., Изд-во хим.лит., 1959.
2. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961.
3. Плескач Л.И., Беранжанов Б.А., Рыков Н.А. - "Изв.АН Каз.ССР. Сер.химич." 1973, 4,7.
4. Гольдштейн М.М., Юделевич И.Г. - "Журн.анал. химии", 1976, 31,4,801.
5. Strickland R., Moloney C. - "Anal. Abstr.", 1955, 2, p.698.
6. Wollen R. - "Atom. Absorp. Newsletter", 1970, v.9, p.43.
7. К. Д о э р ф е л ь. Статистика в аналитической химии, М., "Мир", 1969.
8. П. Д ж е ф ф е р и. Химические методы анализа горных пород. М., "Мир", 1973.
9. Л ь в о в Б.В., Х а р ц ы з о в А.Д. - "Журн. прикл. спектроскопии", 1969, II, 413.

#### SULPHUR DETERMINATION IN SILICATE ROCKS AND MINERALS BY MEANS OF ATOMIC ABSORPTION METHODS

V.K.Khaltuyeva, V.M.Novikov

Sulphur in silicate rocks and minerals is determined by atomic absorption spectrometry indirectly on barium.

Samples are fused with a sodium carbonate and oxide-zinc flux proportions 1:4, and then dissolved in water. Sulphur is precipitated by barium chloride and dissolved in Na-FDTA. The method is sparing and accurate by 2-20%, absolute for samples with 0.10-10% S.

К ВОПРОСУ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
СЕРЕБРА В СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ

Л. Д. Андрулайтис

Точность атомно-абсорбционных определений в значительной степени зависит от тщательности проведения подготовительных операций. Для разложения галенитов, антимонитов и сфалеритов применялись различные методы разложения.

Галениты разлагаются соляной кислотой. Если концентрацию  $\text{HCl}$  поддерживать 8 моль, то образуется растворимый комплекс серебра  $\text{AgCl}^-$ . Однако на свежем осадке хлорида свинца может адсорбироваться некоторое количество серебра. К тому же концентрированная соляная кислота разрушает аппаратуру. При определении серебра атомно-абсорбционным методом этот способ разложения не пригоден. Хлорная кислота ускоряет разложение галенитов в кислотах, но при этом может образоваться  $\text{Cl}^+$ , связывающий серебро. Если использовать для разложения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в смеси с другими кислотами, осажается  $\text{PbSO}_4$ , но серебро соосаждается незначительно /2/. Нами использовалась для разложения галенитов азотная кислота. Сначала растворение велось без нагревания. При таком режиме образуются небольшие количества серы и сульфата свинца, которые адсорбируют серебро /1/.

Сурьма, содержащаяся в пробах при разложении образует сильно гидролизующиеся мета-кислоты. Для предотвращения гидролиза в пробы с высоким содержанием сурьмы добавляется винная кислота. Если применяемые реактивы загрязнены  $\text{Cl}^+$ , то образуется коллоидный осадок  $\text{AgCl}$ , который осаждается на стенках колб или на нерастворимом осадке. Поэтому или  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Cl}^+$  ионы должны быть связаны в комплекс.

Для серебра в качестве комплексообразующего реагента подходит  $\text{Hg}^{2+}$ . Реакция образования хлорида ртути селективна и проходит в

сильнокислотной среде. Добавление  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  не влияет на атомно-абсорбционное определение серебра в отличие от спектрофотометрического, основанного на образовании комплексов /I/.

Разложение антимонитов лучше проводить с серной и азотной кислотами. Образовавшиеся сульфаты свинца и сурьмы разлагаются смесью азотной и винной кислот.

Сфалериты легко разлагаются по любой из трех приведенных ниже методик.

#### Методики

К 0,1–0,3 г минерала добавляется 10 мл 10% винной кислоты (для антимонитов 20% р-р), 10 мл концентрированной азотной кислоты и 20–30 мг  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  оставляется на ночь. Затем пробы нагреваются на теплой плите в течение 2–3 часов. Осадок отфильтровывается и промывается несколько раз водой. Фильтр с осадком озольется в корундовом тигле. Зола растворяют в смеси  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  1:1.

После дымления содержимое растворяется в 2–3 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и добавляется к основному фильтрату.

Практика работы показала, что дальнейшая обработка нерастворимого осадка необходима, так как на осадке остаются значительные количества  $\text{Ag}$ .

В таблице помещены результаты определений с учетом  $\text{Ag}$ , адсорбированного на осадке, и содержания  $\text{Ag}$  в растворе после разложения сульфидов кислотами.

#### Разложение $\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{SO}_4$

0,1–0,3 г пробы растворяется в смеси 1:1 азотной и 3–5 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Колба закрывается часовым стеклом и подогревается до полного разложения пробы. После разложения полученный раствор выпаривается до появления белых паров трехоксида серы. После охлаждения остаток смачивают водой и растворяют в 10 мл винной кислоты. Осадок отфильтровывают и обрабатывают, как указано выше.

#### Разложение с $\text{H}_2\text{SO}_4$

0,1–0,3 г минерала растворяют при кипячении в 5 мл серной кислоты. Раствор выпаривают до появления трехоксида серы и проводят дальнейшую обработку, как указано выше.

#### Приготовление стандартных растворов

Стандартные растворы готовились из азотнокислого серебра. Основной раствор содержал 100  $\mu\text{g}/\text{мл}$   $\text{Ag}$ .

Результаты определения серебра в сульфидных минералах

Минерал	Содержания Ag в $\mu\text{г}$ после растворения (без учета осадка)	Содержания Ag в $\mu\text{г}$ с учетом адсорбированного на осадке
Сфалерит	212,5	262
	37,5	87,5
	62,5	87,5
	37,5	100
	100	287,5
	56	175
	150	200
Галенит	667,5	825
	525	755
	735	930
	600	650
	510	602,5
	720	975
	570	800
	75	125
	525	737,5
	667,5	875

Ввиду того, что малейшее присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  делают растворы нестабильными, необходимо использовать кислоты марки о.с.ч. и добавлять к каждому стандартному раствору 20-30 мг  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  на 100 мл раствора. Приготовленные таким образом стандарты, хранящиеся в полиэтиленовой посуде, стабильны в течение шести месяцев.

Л и т е р а т у р а

1. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М., "Мир", 1968.
2. Кубешка I, Пулсек Z., Кольдан P. "Analyt. chim. acta", 1967, v. 37, p. 27-32.

ON SILVER DETERMINATION IN SULPHIDE MINERALS  
BY AN ATOMIC ABSORPTION METHOD

L.D. Andrulaitis

Silver can be determined after decomposition with nitric or sulphuric acid and by an addition of tartaric acid to prevent precipitation of antimonious acid. The amount of silver retained in the residue is negligible if the acid settings are completely chloride-free.

ФАКТОР ГЕТЕРОГЕННОСТИ ПРИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМ  
ОПРЕДЕЛЕНИИ КРЕМНИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Fe-Si

А.Л. Финкельштейн, Т.Н. Гуничева,  
В.П. Афонин

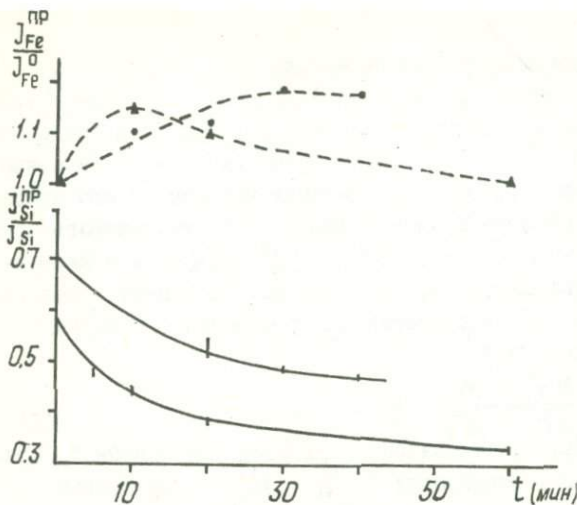
В работе /1/, где предложен способ анализа гетерогенных материалов, отмечается, что фактор гетерогенности  $h$  для реальных проб зависит от многих физико-химических характеристик образца и поэтому не поддается строгому математическому учету. В настоящей работе исследованы величина фактора гетерогенности и определяющие его параметры для систем на основе сплава Fe-Si.

Эти системы представляют собой сплав основных компонентов с вкраплениями твердых растворов  $\alpha$  (железа в кремнии),  $\beta$  (кремния в железе) и  $\gamma$  (железа и кремния в FeSi) - фаз. Кроме того, сплавы содержат примесные элементы Al, P, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni и ряд других, суммарная концентрация которых иногда достигает 4%. Для исследования были выбраны три марки сплава: ФС-25, ФС-45 и ФС-75, содержание кремния в которых изменяется в пределах 20-30, 40-50 и 70-80% соответственно.

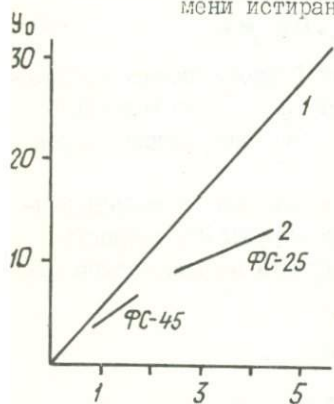
Рентгеноспектральное определение кремния в таких системах усложняется тем, что влияние гетерогенности усиливается, во-первых, значительным различием в значениях массовых коэффициентов поглощения линии кремния в кремнии и железе ( $M_{Si}^{Si} = 346,3$  и  $M_{Si}^{Fe} = 2437,7$ ) и, во-вторых, существенным довозбуждением флуоресценции кремния излучением железа.

Измерения проводились на спектрометре VRA-2 с W - трубкой, толщина Be-окна 1,5 мм при напряжении 40 кв. При расчетах возбуждение моделировалось монохроматическим с эффективной длиной волны /2/.

Исследование гетерогенности было выполнено в предположении,



Р и с. 1. Зависимость относительной интенсивности  $\text{Si K}\alpha$  и  $\text{Fe K}\alpha$  линий от времени истирания.



Р и с. 2. Зависимость относительной интенсивности  $\text{Si K}\alpha$  - линии от концентрации кремния в сплавах  $\text{Fe} - \text{Si}$  в координатах  $(Y, Y_0)$  1 - теоретическая зависимость для гомогенных образцов; 2 - для гетерогенных образцов марки QC-25 и QC-45.

что образец является бинарной системой ( $\text{C}_{\text{Fe}}, \text{I-C}_{\text{Si}}$ ). Расчет показал, что пренебрежение примесями элементами приводит к ошибке в поправке на поглощение до 5%, что соизмеримо с точностью массовых коэффициентов поглощения, но дает значительно меньшую ошибку в концентрации /3/.

Теоретическая оценка исследуемых систем по критерию

однородности образца показала, что размер зерен, удовлетворяющий этому условию, практически недостижим при истирании, и потому проблема гетерогенности существует при любом гранулометрическом состоянии образца. На рис.1 приведена зависимость интенсивности  $\text{K}\alpha$ -линий  $\text{Si}$  и  $\text{Fe}$  от размера частиц пробы (времени истирания).

Истирание производилось на механической ступке СМБМ. Начальный порошок имел размер частиц 10-200 мкм, после часа истирания 1-10 мкм. Вариации интенсивности флуоресценции после часового истирания ~ 3% отн. Интересно, что зависимость интенсивности флуоресценции  $\text{Fe}$  от времени измельчения обнаруживает немонотонное поведение. Объяснить это можно, вероятно, наличием в образце  $\beta$ -фазы, с высоким содержанием железа, которая имеет низкую хрупкость и плохо поддается

дроблению. Рис.1 ясно показывает, что корректная поправка на гетерогенность может быть введена только при стандартизованном

исходном состоянии анализируемого материала.

На рис.2 в координатах  $(y = (I - C_{Si}) / C_{Si})$ ,  $(y_0 = (I - \frac{I_{Si}^{np}}{I_{Si}^{si}}) / (\frac{I_{Si}^{np}}{I_{Si}^{si}}))$  приведены расчетная зависимость (прямая 1) в предположении однородного образца и экспериментально измеренная (кусочная прямая 2) зависимость интенсивности K-линии кремния от его концентрации в бинаре. В качестве эталона выбрана таблетка чистого кремния. Переход от обычных координат  $(C_{Si}, I_{Si}^{np} / I_{Si}^{si})$  к координатам  $(y, y_0)$  обусловлен тем, что в новых координатах зависимость интенсивности от концентрации для однородного бинарного образца становится линейной

$$y_0 = \frac{\mu_{Si}^{Fe} + \mu_{\lambda}^{Fe}}{\mu_{Si}^{Si} + \mu_{\lambda}^{Si}} \cdot y \quad (1)$$

Для неоднородного образца эта зависимость остается линейной при условии, что факторы гетерогенности  $(h_{Si}^{Si}, h_{Si}^{Fe})$  постоянны:

$$\frac{I_{Si}^{np}}{I_{Si}^{si}} = C_{Si} \frac{\mu_{Si}^{Si}}{C_{Si} h_{Si}^{Si} \mu_{Si}^{Si} + C_{Fe} h_{Si}^{Fe} \mu_{Si}^{Fe}} \quad (2)$$

Параметры этих зависимостей для прямой 1 определяются поглощающими характеристиками образца, а для прямой 2 - дополнительно факторами гетерогенности. Из рис.2 видно, что для разных марок сплавов фактор гетерогенности различен.

Зависимости можно аппроксимировать как линейные с коэффициентом вариации порядка 5%, который и будет определять точность анализа. Снизить ошибку до 1-2% можно, улучшив воспроизводимость процесса истирания.

#### Л и т е р а т у р а

1. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Финкельштейн А.Л. - В кн.: Геохимические методы поисков. Методы анализа. Иркутск, 1977.
2. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск, "Наука", 1977.
3. Гуничева Т.Н., Афонин В.П., Пискунова Л.Ф., Изотова Е.М. - "Зав.лаб.", 1975, № II.

THE HETEROGENEOUS FACTOR IN X-RAY ANALYSIS OF Si  
IN ALLOY OF Fe-Si

A.L.Finkelstein, T.N.Gunicheva, V.P.Afonin

The heterogeneous factor in X-ray analysis of alloy in Fe-Si is investigated. The grain-size effect and that of the phase constituent are considered.

РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОЙ  
ПЛОТНОСТИ НЕПРЕРЫВНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
ПО ГЛУБИНЕ МИШЕНИ

Л.А. Соломонова, В.П. Афонин

Спектральная плотность непрерывного рентгеновского излучения с длиной волны  $\lambda$ , возбужденного электроном с энергией  $E$  в слое  $d\rho z$  на глубине  $\rho z$  в мишени, в общем случае определяется

$$\varphi_{\lambda}(\rho z) = C \sigma(\lambda, E) N R(\rho z), \quad (1)$$

где  $\sigma(\lambda, E)$  — поперечное сечение непрерывного рентгеновского излучения;  $N = \rho N_0 / A$ ;  $\rho$  — плотность,  $A$  — атомный вес вещества мишени;  $R(\rho z)$  — расстояние, пройденное электроном в слое;  $C$  — коэффициент пропорциональности,  $N_0$  — число Авогадро.

Непрерывный спектр в каждом слое мишени возбуждается пучком электронов с энергиями, распределенными (в силу дискретности потерь энергии) в интервале от начальной  $E_0$  до минимальной  $E_{\lambda}$ , необходимой для возбуждения компонента спектра с длиной волны  $\lambda$ .

С учетом энергетического распределения электронов по глубине  $F(\rho z, E)$  имеем

$$\varphi_{\lambda}(\rho z) = C N \int_{E_0}^{E_{\lambda}} F(\rho z, E) \sigma(\lambda, E) R(\rho z) dE. \quad (2)$$

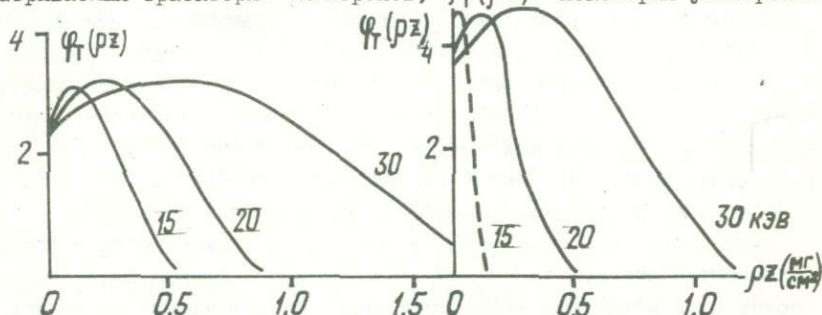
Введем функцию

$$\varphi_T(\rho z) = \frac{\varphi_{\lambda}(\rho z)}{\varphi_{\lambda}(0)}. \quad (3)$$

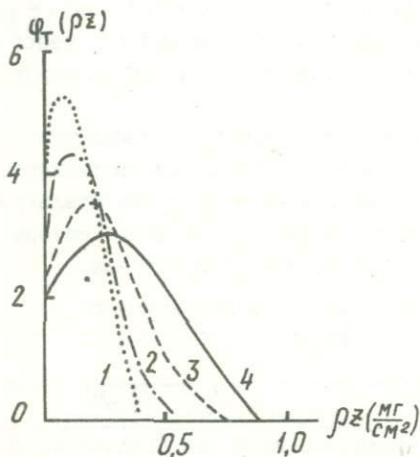
Определяя  $\sigma(\lambda, E)$  по формуле Крамерса, получаем выражение для  $\varphi_T(\rho z)$

$$\varphi_T(\rho z) = \frac{E_0}{\Delta d n_0} \int_{E_0}^{E_\lambda} F(\rho z, E) \frac{R(\rho z)}{E(\rho z)} dE, \quad (4)$$

где  $\Delta d$  - толщина выбранного элементарного слоя;  $n_0$  - число рассматриваемых траекторий электронов;  $\varphi_T(\rho z)$  - некоторая универсаль-



Р и с. 1. Зависимость функций  $\varphi_T(\rho z)$  от ускоряющего напряжения для алюминия ( $\alpha$ ) и серебра ( $\delta$ ): 1-15 кэВ, 2-20кэВ, 3-30 кэВ.



Р и с. 2. Зависимость функций  $\varphi_T(\rho z)$  от порядкового номера мишени при  $E_0 = 20$  кэВ для: 1 - золота, 2 - серебра, 3 - меди, 4 - алюминия.

ная, не зависящая от длины волны функция, отражающая влияние изменений характеристик электронного пучка на распределение спектральной плотности непрерывного излучения. Рассчитав  $\varphi_T(\rho z)$  для определенных значений  $E_0$  и  $z$ , можно легко получить распределение  $\varphi_\lambda(\rho z)$ :

$$\varphi_\lambda(\rho z) = \frac{c N_0 \Delta d \rho z^2}{E_0 A \lambda^2} \varphi_T(\rho z). \quad (5)$$

В настоящей работе расчет  $\varphi_T(\rho z)$  проведен методом Монте-Карло, в основу которого положена модель, разработанная ранее Лебедем и Афониным для определения распределения плотности характеристики-

ческого рентгеновского излучения в чистых элементах /1,2/.

Результаты расчета функций  $\Psi_T(\rho z)$  представлены на рисунках 1 и 2. Характерной особенностью кривых распределения  $\Psi_T(\rho z)$  является наличие максимума, появление которого объясняется увеличением средней длины пути электронов в приповерхностных слоях за счет интенсивного рассеяния. Положение максимума функций  $\Psi_T(\rho z)$  зависит от ускоряющего напряжения (рис.1) и порядкового номера  $Z$  материала мишени (рис.2). Смещение максимума к поверхности с ростом  $Z$  происходит за счет более быстрого установления процесса диффузии в тяжелых мишенях. Глубина возникновения непрерывного рентгеновского спектра уменьшается с ростом порядкового номера за счет уменьшения области проникновения электронов.

Зная распределение  $\Psi_\lambda(\rho z)$ , можно найти интенсивность непрерывного рентгеновского излучения, возбужденного пучком электронов, падающих на поверхность мишени под углом  $\delta$ , и вышедшего из нее под углом  $\theta$ :

$$I_\lambda = C \int_0^{\rho z_\lambda} \Psi_\lambda(\rho z) \exp(-\chi_\lambda \rho z) d\rho z. \quad (6)$$

Здесь  $\rho z_\lambda$  - глубина, на которой энергия электрона  $E(\rho z)$  равна  $E_\lambda$ ;  $\chi_\lambda = \frac{\mu_\lambda}{\rho} \operatorname{cosec} \theta$ ,  $\mu_\lambda$  - линейный коэффициент поглощения рентгеновского излучения с длиной волны  $\lambda$ . Интегрирование (6) проводилось методом Симпсона.

Результаты расчета относительных интенсивностей тормозного рентгеновского излучения для ряда элементов приведены в таблице. Удовлетворительное согласие расчетных данных с экспериментальными значениями позволяет судить о правильности предложенного метода расчета интенсивности тормозного рентгеновского излучения.

Относительные интенсивности непрерывного рентгеновского спектра в длинноволновой области

Углы	$\delta = 90^\circ, \theta = 18^\circ$		$\delta = 83, \theta = 7^\circ$					
	Эксперимент		Расчет по(6)		Эксперимент		Расчет по (6)	
$\lambda$	$7A$	$9A$	$7A$	$9A$	$5A$	$9A$	$5A$	$9A$
Al	I	I	I	I	I	I	I	I
Cu	2,3	0,35	2,2	0,33	2,0	0,5	1,9	0,6I
Ag	5,6	0,84	6,0	0,83	3,9	1,3	4,1	1,50
Au	7,2	1,30	7,1	1,05	-	-	-	-

## Л и т е р а т у р а

1. Лебедь В.И. и Афонин В.П. - В кн.: Ежегодник 1971 СибГЕОХИ. Новосибирск, "Наука", 1972.
2. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск, "Наука", 1977.

### CALCULATION OF SPECTRAL DENSITY DISTRIBUTION OF CONTINUOUS X-RAY RADIATION ON TARGET DEPTH BY MEANS OF MONTE-CARLO METHOD

L.A.Solomonova, V.P.Afonin

Calculation results of intensity ratio of wave lengths  $5\text{\AA}$ ,  $7\text{\AA}$  and  $9\text{\AA}$  for matrices of Al, Cu, Ag, Au at 20 keV are in agreement with experimental data.

# УТОЧНЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Л.Ф. Парадина, Л.А. Соломонова,  
И.М. Романенко

Широкое внедрение в аналитическую практику количественного микроанализа потребовало более детального изучения процесса возбуждения рентгеновского излучения в образце при бомбардировке его потоком электронов.

В нашей работе выполнены измерения и вычисления K-, L- характеристической интенсивности. Расчет проведен на электронно-вычислительной машине типа "БЭСМ-6" методом Монте-Карло по модели, разработанной В.И. Лебедем и В.П. Афониним /1/. Величины прямого компонента характеристического рентгеновского излучения, генерируемого (образованного внутри мишени) и регистрируемого (вышедшего из мишени), вычислены, соответственно, по формулам:

$$I_{ген} = Qq(E_0)N_0 d_0 \int_0^{\rho x_q} \psi(\rho x) d(\rho x), \quad (1)$$

$$I_{рег} = Qq(E_0)N_0 d_0 \int_0^{\rho x_q} \psi(\rho x) \exp(-\chi \rho x) d(\rho x). \quad (2)$$

Верхний предел интегрирования  $\rho x_q$  представляет собой глубину, на которой энергия электронов равна энергии ионизации атомов мишени.  $\chi = \mu \cos \theta$ , где  $\mu$  - массовый коэффициент поглощения,  $\theta$  - угол отбора рентгеновского излучения. Функция  $\psi(\rho x)$  - распределение плотности по глубине - найдена из соотношения:

$$\psi(\rho x)_\ell = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} Qq(E_j) \rho S_{ij}^\ell}{Qq(E_0)N_0 \rho d_0}, \quad (3)$$

где  $Q_q(E)$  — поперечное сечение ионизации /3/;  $N_0$  — число электронов, падающих на мишень;  $N_1$  — число электронов, пересекающих слой  $l$ , расположенный на глубине  $\rho x$ ;  $N_2$  — число энергетических интервалов;  $S_{ij}$  — расстояние, пройденное электроном с энергией  $E_j$  в слое  $l$ ;  $d_0$  — толщина элементарного слоя. Величина  $d_0$  приближенно принята равной 1/5 значения глубины  $\rho X_m$ , соответствующей максимуму функции  $\Psi(\rho x)$ . Для вычисления  $\rho X_m$  подобрано графическим методом эмпирическое выражение:

$$\rho X_m = a (U-1)^{\lambda}, \quad (4)$$

где  $a = 3.2 \pm 4.42 \times 10^{-11}$ ,  $\lambda = 5.85 \pm 0.45$  (K-серия);

$a = 2.25 \pm 4.51 \times 10^{-13}$ ,  $\lambda = 3.58 \pm 0.206$  (L-серия).

При расчете  $L$  — характеристической интенсивности — учтен вклад косвенного компонента излучения, который обусловлен непрерывной радиацией, возникающей в результате торможения электронов,

$$I_{\lambda} = \int_0^{\rho x_{\lambda}} \psi_{\lambda}(\rho x) \exp(-\chi_{\lambda} \rho x) d(\rho x). \quad (5)$$

Верхний предел интегрирования  $\rho x_{\lambda}$  — глубина, на которой энергия электронов равна минимальной энергии  $E_{\lambda}$ , необходимой для возбуждения косвенного компонента.  $\psi_{\lambda}(\rho x)$  — функция распределения спектральной плотности излучения по глубине мишени,

$$\psi_{\lambda}(\rho x) = C \int_{E_0}^{E_{\lambda}} F(\rho x, E) R(\rho x) \sigma(\lambda, E) d(\rho x). \quad (6)$$

Энергетическое распределение электронов  $F(\rho x, E)$  и путь электрона  $R(\rho x)$  в слое толщиной  $d(\rho x)$  рассчитаны методом Монте-Карло. Для поперечного сечения торможения электронов в мишени взято выражение Крамерса

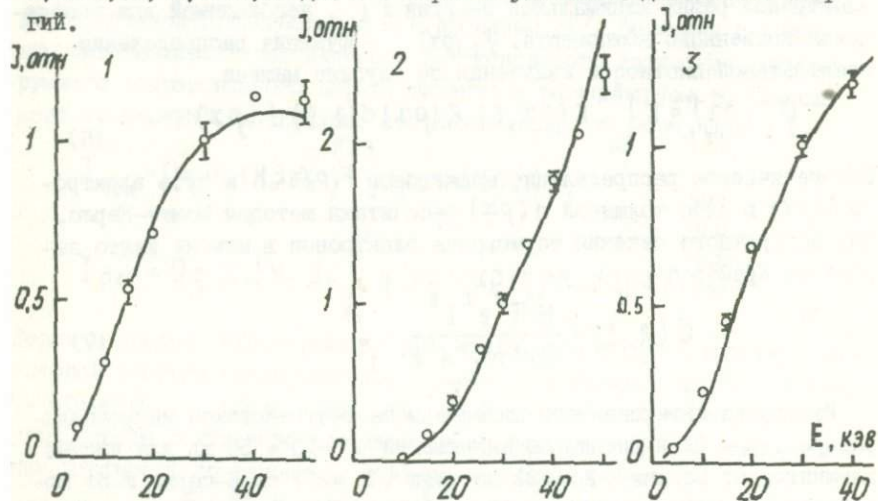
$$\sigma(\lambda, E) = \frac{16 \pi^2 e^2 Z^2}{3 \sqrt{3} m c^3 \lambda^2 E}. \quad (7)$$

Измерения интенсивности выполнены на рентгеновском микроанализаторе JXA-5A в диапазоне напряжений  $V = 10 + 50$  кВ для чистых элементов от магния ( $Z = 12$ ) до меди ( $Z = 29$ ) по K-серии и от молибдена ( $Z = 42$ ) до висмута ( $Z = 82$ ) по L-серии. В измеренные значения внесены поправки на мертвое время регистрирующей системы, фон, сделано нормирование к единице тока через образец. Затем определены относительные интенсивности, для чего в качестве реперной точки выбрана интенсивность, соответствующая 30 кВ.

Статистическая обработка исправленных таким образом экспери-

ментальных данных показала, что ошибки измерения подчиняются логнормальному закону распределения, поэтому при проведении дисперсионного анализа в качестве симметризирующей функции взят логарифм интенсивности  $I/2$ . Сопоставление результатов измерений, выполненных в различных условиях, обнаружило, что с надежностью 0,95 отклонение между ними незначимо. После оценки погрешности и исключения систематического отклонения определены истинные значения интенсивности и величины доверительных интервалов, как среднее геометрическое и десятичные антилогарифмы соответственно.

Полученные нами экспериментальные данные согласуются с результатами расчета методом Монте-Карло в пределах ошибки измерения (рисунок). Зависимость относительной регистрируемой интенсивности характеристического спектра от энергии налетающих электронов выражена  $S$  - образной кривой. Кривая может быть спрямлена в логарифмическом масштабе, т.е. представлена в виде степенной функции  $(U - I)^n$ , только на отдельных участках  $U = 2 + 6$  и  $U = 6 + 12$ . Значения показателя степени  $n$  определены методом наименьших квадратов и равны соответственно  $1,46 \pm 0,03$ ,  $1,03 \pm 0,03$  для К-серии и  $1,26 \pm 0,03$ ,  $0,55 \pm 0,03$  для L - серии в указанных диапазонах энергий.



Зависимость интенсивности характеристического рентгеновского излучения от энергии бомбардирующих электронов:

○ - экспериментальные значения;  
 --- расчет методом Монте-Карло.  
 Кривые: 1 - AlKa - излучение; 2 - CuKa - излучение;  
 3 - AgLa - излучение.

От измеренной регистрируемой интенсивности путем введения поправки на поглощение можно перейти к генерируемой интенсивности. В нашей работе эта поправка вычислена методом Монте-Карло, так как приближенные виды поправочных выражений вносят искажения при изменении энергии электронов. Зависимость величины генерируемой интенсивности от  $(U - I)$  может быть представлена степенной функцией для всего рассматриваемого диапазона энергий. Показатель степени равен  $1,50 \pm 0,03$ .

#### Л и т е р а т у р а

1. Лебедев В.И., Афонин В.П. - В кн.: Ежегодник-1971 СибГЕОХИ. Иркутск, 1972.
2. Дубов Р.И. Количественные исследования геохимических полей для поисков рудных месторождений. Новосибирск. "Наука", 1974.
3. Парадина Л.Ф., Афонин В.П. - В кн.: Аппаратура и методы рентгеноспектрального анализа. Л., "Машиностроение", 1975, вып. 16.

#### A MORE ACCURATE DEFINITION OF INTENSITY DEPENDENCE OF A CHARACTERISTIC X-RADIATION OF ELECTRON ENERGY

L.F. Paradina, L.A. Solomonova, I.M. Romanenko

Measurements and Monte-Carlo calculations have been made of a characteristic X-ray spectrum. The intensity dependence of radiation is approximated by function  $I=f(I)(U-1)^{1.50 \pm 0.03}$ .

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОНА В ДЛИННОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ  
СПЕКТРА РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

В.И. Л о ж к и н

Для достижения высокой чувствительности рентгеноспектрального анализа при определении малых концентраций необходим правильный и полный учет фона. Этой проблеме посвящено большое число работ /1-3/.

В настоящей работе исследуется спектральный состав фона в зависимости от параметров регистрирующей аппаратуры. Исследуемый спектр фона включал следующие компоненты: тормозное рассеянное излучение, отраженное кристаллом - анализатором в первом и высших порядках отражения, флуоресцентное излучение камеры, коллиматора и кристалла, вызванное рассеянным и характеристическим излучением пробы, тормозного спектра оже - и фотоэлектронов. Спектр фонового излучения, обусловленный составом перечисленных выше компонентов регистрируется спектрометрическим каналом с определенными параметрами, которые влияют на число зарегистрированных квантов.

Рассмотрим выражение фоновой скорости счета

$$N_{\phi} = J_{\lambda}^{\phi} \cdot \Delta A, \quad (1)$$

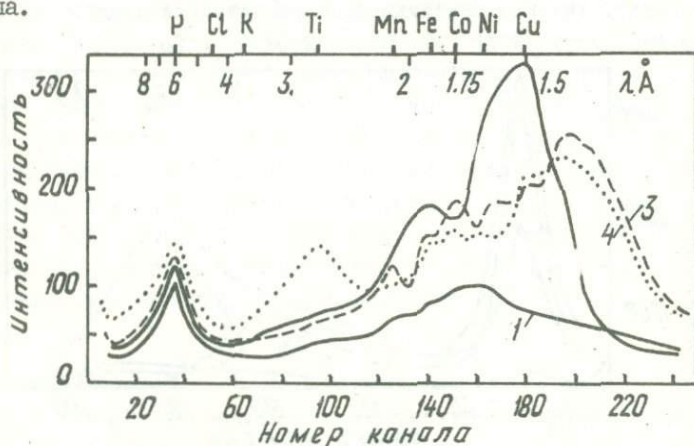
где  $J_{\lambda}^{\phi}$  - спектральная плотность фонового излучения (фотон в сек.),  $\Delta A$  - ширина канала регистрации (ед. энергии).

Под спектральной плотностью  $J_{\lambda}^{\phi}$  считаем рентгеновское излучение, которое может быть зарегистрировано при отсутствии характеристического излучения линии определяемого элемента. Спектральная плотность фона зависит от химического состава анализируемой пробы, условий регистрации и от спектра рентгеновской трубки. Наиболее сложный состав  $J_{\lambda}^{\phi}$  имеет в области длин волн от 1,5А

до  $10\text{Å}$ . При изучении  $J_{\lambda}^{\Phi}$  рассмотрел два варианта.

Первый вариант-проба не содержит элементов, которые имеют характеристические линии в исследуемой области спектра. В этом случае фон будет обусловлен излучением рентгеновской трубки, рассеянным пробой, прободержателем, а также его взаимодействием с деталями камеры и кристалл-анализатором. Для эксперимента использовались пробы, изготовленные из углерода, тетрабората лития и борной кислоты, которые для исследуемого диапазона длин волн являются "пустыми пробами". Исследования проводились на рентгеновском спектрометре VRA -2, рентгеновская трубка с W -анодом работала при напряжении 40 кв и токе 20 ma . Кристалл-анализатор использовался ADP . Спектр регистрировался на многоканальном амплитудном анализаторе АЦ - 256-6.

На рис. I показана полученная спектральная плотность излучения с пробой из тетрабората лития при разных угловых позициях кристалла.

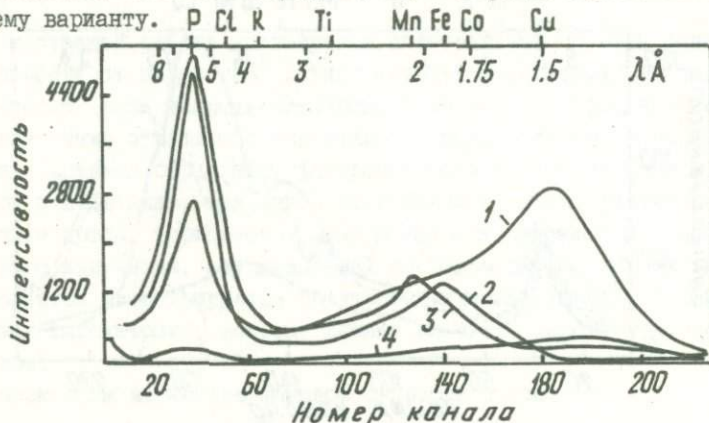


Р и с. I. Спектральный состав фона от "пустой пробы"  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  1, 2, 3, 4 - кривые спектров при угловой позиции кристалла соответственно 80, 70, 60 и 30°.

Спектральный состав фона, полученный с пробами, состоящими из углерода и борной кислоты, не отличался от представленного на рис. I, а интенсивность до 200 канала отличалась незначительно. Это дает возможность сделать вывод о незначительном вкладе в фон в этой области рассеянного пробой тормозного излучения рентгенов-

ской трубки. Заметен вклад в фоновый спектр элементов, входящих в состав камеры, держателя, соллера и кристалла. На кривых 3 и 4 в области 180-240 каналов большая интенсивность спектра вызвана L - серией - W - анода рентгеновской трубок. На кривой 3 и 2 выделяются пики характеристического излучения титана и меди, отраженные в I-м и 4-м порядках. На всех кривых четко видны пики (20-40 каналы) флуоресцентного излучения кристалла - АDR. Кривая 1 отображает спектральный состав фона при угловой позиции кристалла, далекой от углов отражения по закону Вульфа-Брегга. В этом случае видим, что основными компонентами фона являются флуоресцентное излучение кристалла - анализатора, возбужденное рассеянным излучением рентгеновской трубки и флуоресценцией элементов, входящих в состав камеры, коллиматора, держателя образцов и рассеянного излучения L - серии W .

Рассмотрим второй вариант, когда основной вклад вносит диффузный компонент. Условия возбуждения и регистрации аналогичны предыдущему варианту.



Р и с.. 2. Спектральный состав фона, обусловленный диффузным рассеянием на кристалле-анализаторе.

1, 2, 3 - кривые диффузного рассеяния излучения проб, состоящих из  $\text{CuO}$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{MnO}$  на углах  $60^\circ$ ,  $80^\circ$  и  $30^\circ$ ; 4 - кривая, полученная от "пустой пробы".

Угловые позиции кристалла-анализатора таковы, что исключается отражение характеристических линий  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$ . Следовательно, зарегистрированные на линиях  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Cu}$  пики представляют диф-

дузно рассеянное характеристическое излучение этих элементов (рис.2). Пики диффузного рассеяния имеют низкоэнергетические "хвосты", которые вносят существенный вклад в фон для соседних элементов с меньшим  $Z$ . Большую длительность "хвостов", вероятно, можно объяснить вкладом тормозного излучения оже и фотоэлектронов.

Оценивая вклад в фон интенсивности диффузного рассеяния, исходя из предположения, что в реальных пробах содержатся элементы, соседние с определяемым. Следовательно, доминирующим компонентом фона в этом случае должно быть диффузно рассеянное излучение. На рис.2 кривые 1,2,3 показывают, что его интенсивность превосходит интенсивность фона от пустой пробы (кривая 4) в 4-7 раз. Компонент фона от флуоресценции кристалла-анализатора также возрастает и в нашем случае увеличивается в 10-25 раз.

Таким образом, рассмотрев спектральный состав и интенсивность фона по всему диапазону исследуемых длин волн (т.е.  $J_{\lambda}^{\Phi}$ ), можно сделать вывод, что фоновая скорость счета будет зависеть от интервала, в котором будет регистрироваться  $J_{\lambda}^{\Phi}$ , т.е. от ширины канала регистрации.

Ширина канала регистрации  $\Delta A$  определяется уширением естественной ширины характеристической линии кристалл-анализатором, детектором, усилителем-дискриминатором.

Если допустить, что все функции, определяющие ширину канала, гауссовские, то ширина канала регистрации (т.е. полная ширина на  $1/2$  максимума функции)  $\Delta A$  определяется как

$$\Delta A^2 = \Delta E^2 + \Delta W^2 + \Delta V^2. \quad (2)$$

Величина  $\Delta E$  определяется из энергетического разрешения кристалла-анализатора

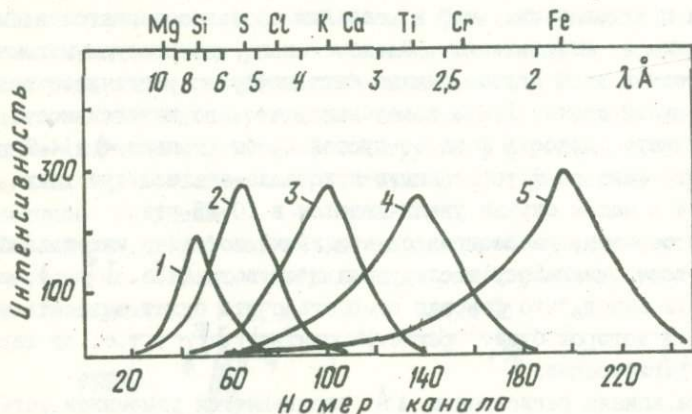
$$\sigma = \Delta E / E_0, \quad (3)$$

обусловленного как геометрическими, так и физическими параметрами. Основным фактором является ширина диффузного максимума кристалл-анализатора. Для нахождения ширины дифференцируем уравнение Вульфа-Брегга, выражаем в ед. энергии и, подставив в выражение (3), получим  $\Delta E = E_0 \cdot \text{ctg } \theta \cdot \Delta \theta$ ,

где  $\theta$  - угол Вульфа-Брегга,  $E_0$  - энергия кванта линии. Ширина аналитической линии  $\Delta W$  обусловлена энергетическим разрешением

детектора  $W$  и при использовании пропорционального счетчика определяется из выражения  $\Delta W = E \cdot W$ . В длинноволновой области разрешение счетчика ухудшается согласно выражению  $W = 0,6/E_0^{1/2}$  что ведет к уширению линии.

Так как амплитуда импульса счетчика пропорциональна энергии регистрируемого фотона, то на выходе счетчика получаем амплитудное распределение числа импульсов, показанных на рис.3.



Р и с.3. Амплитудное распределение числа импульсов аналитических линий элементов Si, S, K, Ti и Fe; кривые 1,2,3,4 и 5.

Величина  $\Delta V$  в выражении (2), обусловленная разрешением усилителя — дискриминатора, вносит наименьший вклад в ширину канала и определяется как  $\Delta V = D \cdot V$ , где  $D$  — коэффициент дрейфа нуля усилителя,  $V$  — амплитуда сигнала, пропорциональная  $E_0$ .

Таким образом, ширину канала ( $I$ ) можно представить

$$\Delta A = (\text{ctg } \theta \cdot \Delta \theta + W + D)^{1/2} \cdot E_0^{1/2}.$$

Рассмотрев параметры регистрирующего канала, влияющие на его ширину, можно заключить, что ширина канала в основном определяется энергетическим разрешением детектора.

На практике ширина канала равна ширине окна амплитудного анализатора, которая выбирается такой, чтобы зарегистрировать весь спектр амплитуд анализируемой линии.

Например, для того чтобы зарегистрировать линию калия  $K_{\lambda_1 \lambda_2}$  (рис.3, кривая 3) необходимо установить ширину окна дискриминатора от 60 до 140 канала. При таком окне дискриминатора энергетиче-

ческое разрешение канала будет плохим, что повлечет увеличение фона.

На сколько важен вопрос о энергетическом разрешении, можно судить из того, что рентгеновский фон, вызванный флуоресценцией кристалла и диффузным рассеиванием, не устраняется другими способами. И, наконец, вопрос о уменьшении фона от наложения более высоких порядков отражения заслуживает особого внимания. В этом случае роль спектрального разрешения минимальна, а ослабление интенсивности за счет порядка отражения для некоторых кристаллов-анализаторов мало. Основное ослабление может быть достигнуто только за счет энергетического разрешения.

Проведенные исследования показывают, что спектральный состав фона очень разнообразный и его учет представляет значительные трудности, поэтому необходимо стремиться к уменьшению фона за счет улучшения энергетического разрешения канала регистрации.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ревенко А.Г., Павлинский Г.В., Лосев Н.Ф. - "Зав.лаб.", 1974, № II.
2. Ложкин В.И., Афонин В.П. - "Зав.лаб.", 1976, № 9.
3. Топорский В.Н. Исследование применимости способа стандарта-фона в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе горных пород. Автореф. канд. дис. Л., 1977.

#### INVESTIGATION OF BACKGROUND IN THE WAVELENGTH REGION OF X-RAY FLUORESCENCE

V. I. LOZHKIN

The background spectrum composition is considered.

The background dependence from energy resolution of the spectrometer channel is shown.

УЧЕТ АБСОРБИЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОБ ПРИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМ  
АНАЛИЗЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОГЕРЕНТНО И НЕКОГЕРЕНТНО  
РАССЕЯННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Д. Пурэвхайдав

Точность рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА), зависит от ряда мешающих факторов, связанных главным образом с влиянием химического состава и физического состояния анализируемого образца. В настоящей работе предлагается способ учета этого влияния с помощью измерений рассеянного излучения.

Для измерений был использован Si(Li) полупроводниковый детектор рентгеновского излучения, который обеспечивал разрешение 330 эв на линии FeK<sub>α</sub> (6,4 кэв). Детектор использовался в комплексе с 800-канальным амплитудным анализатором типа LP - 4840 фирмы "Nokia". Рентгеновский спектр возбуждался радиоактивным источником Cd-109 (22,1 кэв) с активностью 15 мкюри.

Вероятность некогерентного рассеяния на единицу длины в телесном угле  $d\Omega$  в направлении  $\theta$  согласно [1] равна

$$\rho^{HK}(\theta, E) = N \rho \sigma^{HK}(\theta, E) d\Omega \sum_i C_i (Z/A)_i, \quad (1)$$

где  $N$  - число Авогадро,  $E$  - энергия первичного фотона,  $\rho$  - плотность материала,  $C_i$  - концентрация  $i$ -того элемента,  $Z, A$  - соответственно атомный номер и вес,  $\sigma^{HK}$  - сечение некогерентного рассеяния.

Вероятность когерентного рассеяния равна

$$\rho^K(\theta, E) = KN \rho d\Omega \sum_i C_i Z_i^3 / A_i. \quad (2)$$

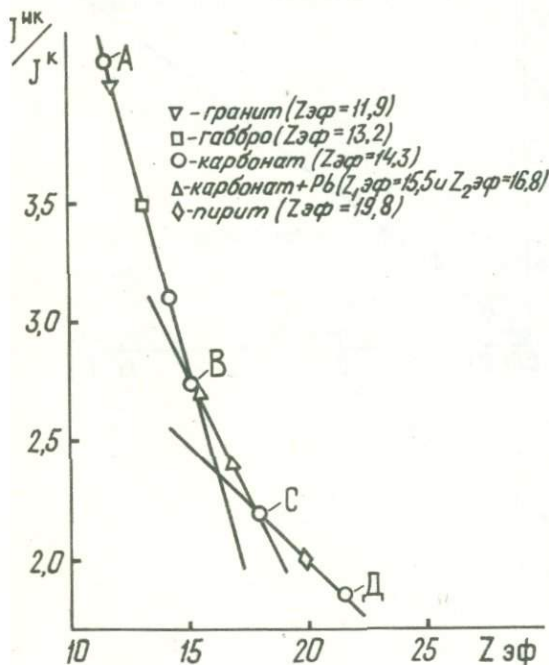
В условиях радиоизотопного анализа можно считать, что  $E = \text{const.}$ ,  $\theta = \text{const}$  и  $d\Omega = \text{const}$ . Тогда из соотношений (1) и (2) получаем

$$\frac{\rho^{HK}(\theta, E)}{\rho^K(\theta, E)} = \frac{\sigma^{HK}(\theta, E) \sum C_i Z_i / A_i}{K \sum C_i Z_i^3 / A_i} \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что отношение  $\rho^{HK}/\rho^K$  зависит только от атомных номеров элементов. Для сложной среды эффективный атомный номер можно рассчитать по формуле

$$Z_{эф} = \sqrt[3]{\sum C_i Z_i^3} \quad (4)$$

Имея график зависимости  $J^{HK}/J^K = f(Z_{эф})$ , построенный на искусственных смесях (рис.1), можно найти поправочный коэффициент "К", учитывающий абсорбционные свойства пробы.



Р и с. 1. Зависимость отношения интенсивности некогерентно рассеянного излучения к когерентно рассеянному от эффективного атомного номера анализируемого образца.

Содержание определяемого элемента можно найти из соотношения

$$C_A = K \frac{J_A}{J_A^{эГ}} C_A^{эГ} \quad (5)$$

Для источников  $Cd^{109}$  и

$$Am^{241} \text{ зависимость } J^{HK}/J^K = f(C_{эф})$$

в первом приближении можно считать прямолинейной, и коэффициент "К" найти из отношения

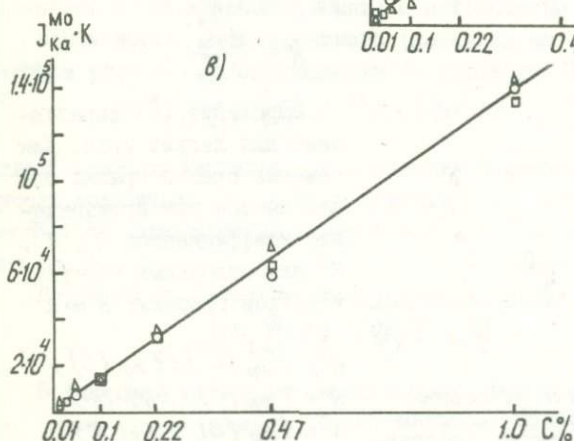
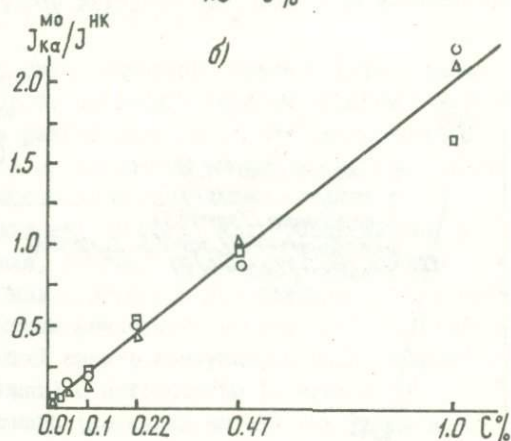
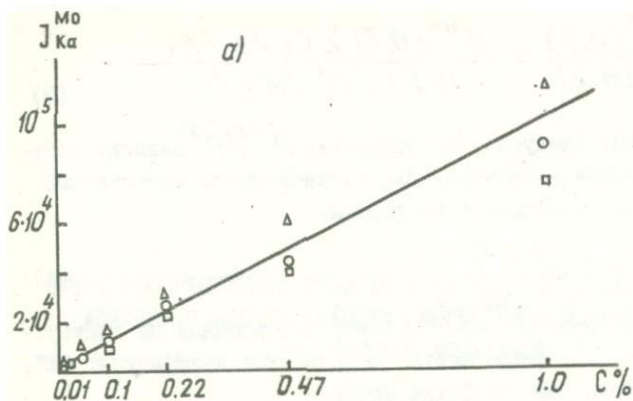
$$K = \frac{Z_{эф}^{np}}{Z_{эф}^{эГ}} \quad (6)$$

Выражение (6) справедливо для легких сред. Для тяжелых сред поправка определяется как произведение коэффициентов  $K^I$ ,  $K^{II}$ ,  $K^{III}$  для отдельных линейных участков графика:  $K = K^I \cdot K^{II} \cdot K^{III}$ .

$$K^I = Z_{эф}^{np}(C') / Z_{эф}(C);$$

$$K^{II} = Z_{эф}(C) / Z_{эф}(B);$$

$$K^{III} = Z_{эф}(B) / Z_{эф}(A').$$



Р и с. 2. Аналитические графики для молибдена, построенные по способу прямого внешнего стандарта (а), по способу стандарта-фона (б) и по способу, предложенному в этой работе (в).

$\Delta$  - гранит,  $\circ$  - габбро,  $\square$  - карбонат.

Здесь  $Z_{эф}(C)$  и  $Z_{эф}(B)$  - значения  $Z_{эф}$  в точках С и В (рис.1).

Сопоставление аналитических графиков, построенных для молибдена по  $Mo K_{\alpha}$  - линии способом прямого внешнего стандарта, способом стандарта - фона и по отношению  $J^{HK}/J^K$  (рис.2 а, б и в), позволяет сделать заключение о том, что предложенный поправочный коэффициент "К" позволяет достаточно эффективно учитывать влияние химического состава проб на интенсивность аналитической линии.

Предложенная методика проверена на образцах гранитов, габбро и карбонатов с известными содержаниями Mo, Sn и W. Максимальная относительная погрешность не превышает  $\pm 10,5\%$ , что удовлетворяет требованиям рентгеновского флуоресцентного анализа в области содержания определяемого элемента до  $n \cdot 10^{-2} \%$ .

X-RAY FLUORESCENCE ENERGY DISPERSIVE ANALYSIS WITH  
INCOHERENT/COHERENT SCATTERED X-RAY ABSORPTION  
CORRECTION TECHNIQUE

D.Purevhaidav

A new method of absorption correction by means of ratio incoherent to coherent scattered X-rays is proposed. There the maximum error is  $\pm 10$  relative percent for heavy elements analysed in geological samples.

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА АКЦЕССОРНЫХ МИНЕРАЛОВ

А.И. Кузнецова, Т.Е. Моргулис

Эмиссионный спектральный анализ акцессорных минералов (циркон, пирит, сфен, гранат) представляет существенные трудности, обусловленные высокими концентрациями в них элементов со сложным, многолинейчатым спектром ( $Zr$ ,  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ). При испарении этих элементов происходит ослабление интенсивности линий примесей и одновременно увеличивается уровень фона /1,7/. Поэтому при анализе проб с многолинейчатым спектром стремятся улучшить соотношение между интенсивностью линий и фона. В некоторых случаях использование химических реакций в канале электрода позволяет снизить пределы определения и влияние состава, хотя из-за менее равномерного поступления паров в плазму разряда воспроизводимость результатов также несколько снижается /2/.

При определении группы элементов разной летучести ( $Pb$ ,  $Zn$ ,  $Sn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Gd$ ) в перечисленных выше минералах для оптимизации условий анализа мы использовали следующие приемы:

- 1) угольный порошок в рабочей смеси был заменен трехсернистой сурьмой;
- 2) пробы испарялись из электродов с уменьшенным теплоотводом, охлаждаемых потоком воздуха в горелке Сталлвуда /3/.

По сравнению с испарением проб, разбавленных рабочей смесью с угольным порошком, в дуге без принудительного охлаждения интенсивность фона в области 310-320 нм в этих условиях уменьшается в 3-4 раза, а время полного испарения - в 2-2,5 раза.

Относительное изменение средней скорости испарения элементов из сфена, характеризуемое изменением среднего времени запаздывания  $t_1/t_1'$  /3/, указано в таблице I. Здесь  $t_1$  - среднее время

Т а б л и ц а I

Относительное изменение среднего времени запаздывания  $d_1/d_1'$ 

Bi	Pb	Sn	Zn	Pd	Ni	Co	Ca	Ti
0,9I	0,9I	0,73	0,43	0,36	0,33	0,33	0,44	0,35

запаздывания при испарении пробы, разбавленной рабочей смесью с трехсернистой сурьмой, в дуге Сталлвуда,  $d_1'$  - смесью с угольным порошком в дуге без принудительного охлаждения. Увеличение скорости испарения примесей обусловлено, вероятно, разными причинами - образованием летучих сернистых соединений /4/, увлечением в зону разряда испаряющихся примесей интенсивным потоком паров, возникающих при разложении трехсернистой сурьмы в канале электрода, наконец, ускорением горения угольных электродов в токе воздуха.

Образованием сернистых соединений с повышенной летучестью при разбавлении проб трехсернистой сурьмой объясняется увеличение в I, 5-3 раза интенсивности линий свинца, олова, цинка.

Вследствие увеличения скорости испарения, согласно /5/, снижается роль диффузионных потерь в канале электрода, что проявляется в уменьшении величины или отсутствии вторых максимумов на кривых испарения. С этим обстоятельством согласуется снижение влияния состава на положение градуировочных графиков. Так, градуировочные графики для  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Ge$ ,  $Sn$ , построенные с помощью стандартов различного состава (пирит, сфен, циркон, гранат, кварц), совпадают. Эти элементы, как и элемент сравнения висмут, испаряются в течение 15-20с во время интенсивного поступления в разряд сурьмы, когда спектр основы и фон значительно ослаблены. Поэтому для улучшения соотношения сигнал-фон мы использовали разделение регистрации спектра элементов разной летучести с помощью специально изготовленной диафрагмы. Она позволяла для каждой пробы получить два спектра, соответствующих испарению элементов высокой и средней летучести (0-20с и 0-60с). В этих условиях градуировочные графики для линий элементов средней летучести, не подверженных наложению, совпадают в пробах разного состава или испытывают параллельное смещение. Это позволяет считать, что влияние состава обусловлено различием в условиях возбуждения линий аналитической пары и

## Условия анализа

Стандарты для градуировочных графиков.	Оксиды или соли определяемых элементов вводятся в "пустую" искусственно приготовленную основу, соответствующего состава.
Подготовка проб.	Смешиваются в соотношении 1:1 рабочей смесью, состоящей из 80% $Sb_2S_3$ , 10% $NaCl$ , 10% $BaCl_2$ , 0,02% $PdCl_2$ , 0,05% $Bi_2O_3$ .
Введение пробы в разряд.	Пробы испаряются из анодного электрода, имеющего канал 3x3 мм, толщину стенок 1,4 мм и круглое 2 мм отверстие под дном канала для уменьшения теплоотвода. Электрод охлаждается потоком воздуха в горелке Стальвуда /4/.
Возбуждение и регистрация спектра.	Дуга постоянного тока, 12А. Спектрограф ДФС-13, 600 шт/мм. Время регистрации спектра 60с. Фотопластинки спектральные, тип П.

## Аналитические линии

Линия, нм	Диапазон концентраций, %	Линия, нм	Диапазон концентраций, %
Bi 289,79 (вн.ст)		Co 345,3	0,0003-0,01
Pb 283,3	0,0001-0,01	Cr 301,5	0,001 -0,03
Sn 317,5	0,0001-0,01	Cr 284,3	0,001 -0,03
Ge 303,9	0,0001-0,01	Cr 302,1	0,003 -0,03
Zn 334,50	0,003 -0,1	V 318,5	0,0003-0,01
Zn 334,55	0,01 -0,2		
Pd 325,8 (вн.ст)		V 310,2	0,0003-0,01
Ni 341,4	0,0003-0,01		
Ni 305,0	0,001 -0,03		
Ni 310,2	0,001 -0,01		

не связано с процессами в электроде /6/.

Основные характеристики методики указаны в таблице 2. Воспроизводимость результатов характеризуется относительным стандартным отклонением 0,20-0,30 для концентраций, соответствующих нижней границе диапазона определяемых содержаний. Для проверки правильности выполнены контрольные анализы минералов и стандартных образцов ультраосновного состава.

#### Л и т е р а т у р а

1. Кузнецова А.И. - В кн.: Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах. Новосибирск, "Наука", 1974.
2. Недлер В.В. - "Зав.лаб.", 1977, том.43, № 10.
3. Моргулис Т.Е., Кузнецова А.И., Райхбаум Я.Д. - "Зав.лаб.", 1977, т.43, № 4.
4. Русанов А.К., Алексеева В.М., Ильясова Н.В. - "Журн.аналит.химии". 1961, т.16, вып.3.
5. Моргулис Т.Е., Попялковская Л.К. - Настоящий сборник.
6. Лондих Н.Л., Райхбаум Я.Д., Смирнова Е.В. - В кн.: Ежегодник-1975 Сибгеохи. Иркутск, Вост-Сиб.книж.изд-во 1976.
7. Воушанс Р.В.Ж.М. The Theory of Spectrochemical Excitation. Hilger and Watts, Ltd. London, 1966.

#### THE IMPROVEMENT OF SPECTROCHEMICAL ANALYSIS OF SOME ACCESSORY MINERALS

A.I.Kuznetsova, T.E.Morgulis

A spectrochemical technique for trace analysis of minerals with multiplicity spectra is described. The sulphidisation of elements in an electrode cavity and the use of Stallwood's air-jet enhances the evaporation rate and depresses the background intensity. This improves the accuracy and limit of detection.

Т.Е. Моргулис, Л.К. Попялковская

При испарении пробы в канале дугового электрода изменение интенсивности спектральных линий во времени обусловлено процессами, связанными с образованием паров и переносом атомов в зоне возбуждения. В случае достаточной стабилизации условий возбуждения форма кривой интенсивности определяется скоростью испарения атомов из канала электрода /7/. Принимая во внимание, что парообразованию предшествует разогрев пробы, скорость испарения можно аппроксимировать зависимостью /6/:

$$q(t) = \frac{dm}{dt} = \frac{m_0}{\tau_1 \tau_2} (e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2}). \quad (I)$$

Здесь  $m$  – масса элемента в образце,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  являются постоянными времени соответственно испарения и нагрева.

Согласно (I) кривые испарения должны иметь один максимум, положение которого зависит от величин  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . В аналитической практике кривые интенсивности часто имеют сложную форму, связанную с появлением дополнительных пиков. Это обусловлено тем, что переход вещества в газовую фазу сопровождается побочными процессами, влияние которых не учитывается в модели (I). Одной из возможных причин усложнения кривых интенсивности является диффузионный перенос атомов в теле электрода. В ряде работ /2,4,5/ изучалось влияние этого процесса на параметры градуировочного графика.

Мы исследовали воздействие массопереноса в теле электрода на величину и форму сигнала, используя модель бесконечного полупространства, которая является достаточной аппроксимацией для тел любой формы в начальной стадии процесса. Применительно к этой модели решение нестационарного уравнения диффузии в лапласовской форме имеет следующий вид /I/.

$$C(x) = B e^{-\sqrt{\frac{s}{D}} x}, \quad (2)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии, величина  $B$  служит граничным условием, характеризующим изменение во времени концентрации вещества на границе раздела. В нашем случае это изменение будет выражено формулой (1).

Диффузионный поток массы через стенку равен

$$j(s) = -D \frac{\partial C(s)}{\partial x} / x=0 = B \sqrt{Ds}. \quad (3)$$

Подставляя вместо  $B$  его выражение и переходя к оригиналам, имеем

$$j(t) = A \int_0^t \frac{\tau_1 e^{-\frac{t-t'}{\tau_1}} - \tau_2 e^{-\frac{t-t'}{\tau_2}}}{\sqrt{\pi t'}} dt', \quad (4)$$

где 
$$A = \frac{C_0 \sqrt{D}}{\tau_1 \tau_2 (\tau_1 - \tau_2)}.$$

Расчет скорости испарения (1) и диффузионного потока (4) с точностью до постоянных сомножителей позволяет получить модель кривой испарения элемента с учетом массопереноса в теле электрода. Соответствующим подбором значений  $\tau_1$  и  $\tau_2$  можно моделировать поведение элементов с различными теплофизическими свойствами (рис.1). В некоторый момент времени, когда концентрация атомов элемента в канале становится малой, диффузионный поток в теле электрода меняет направление и создает второй максимум на кривой испарения. Соотношение площадей  $S_1$  и  $S_2$ , соответствующих отдельным пикам, зависит как от величины  $\tau_1$ , определяющей скорость парообразования, так и от отношения  $k = \frac{\tau_1}{\tau_2}$ . Величина второго пика и его разделение во времени с первым, обусловленным прямым поступлением паров, тем больше, чем меньше скорость испарения (рис.1).

Для проверки результатов моделирования были проведены опыты по испарению  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Ge$ ,  $Ga$ ,  $Sn$ ,  $Bi$ ,  $Pd$ . Эти элементы не образуют карбидов или других соединений с различной летучестью /8/. Таким образом, появление вторичных пиков в этих случаях не связано с химическими реакциями в канале электрода, а обусловлено переносом вещества в его стенках.

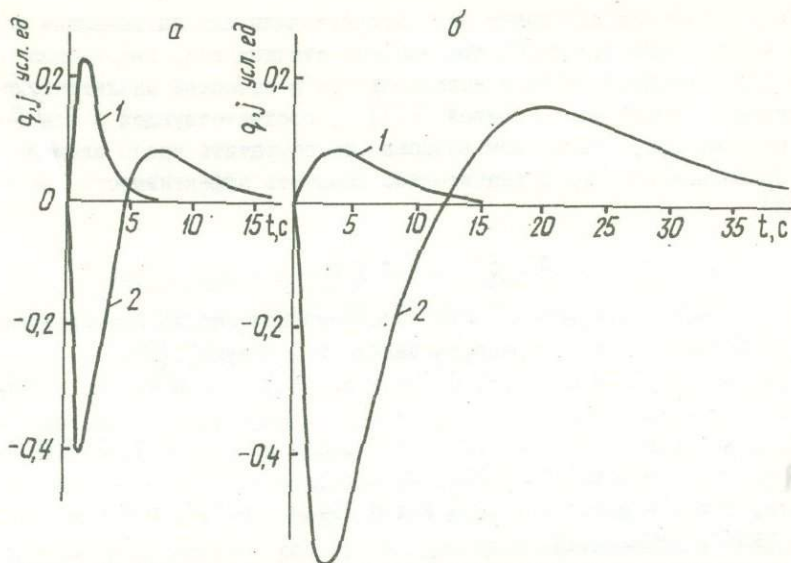
Для получения кривых изменения интенсивности линии элементов пробы различного состава, разбавленные в отношении 1:1 буферным порошком (графит - 80%, углекислый стронций - 10%, хлористый нат-

рий - 10%), помещали в канал нижнего анодного электрода дуги постоянного тока (IOA). Канал электрода имел размеры 3x5 мм и толщину стенок 1,2 мм. Для регистрации спектров использовался спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм и шириной щели 25 мк. Для освещения щели применялась трехлинзовая система. Фотопластинки тип П, I5 ед.ГОСТА. Развертка спектров во времени осуществлялась путем перемещения кассеты через равные промежутки времени (5-10 с). Стабильность условий возбуждения контролировалась по отношению интенсивностей линий ванадия V П 310,2 нм и VI 318,5 нм.

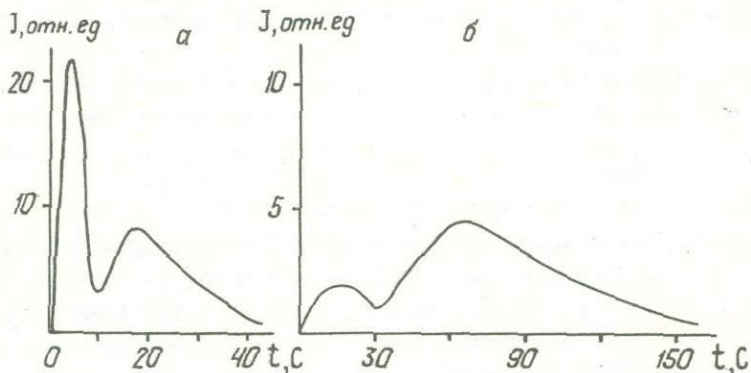
На рис.2 приведены экспериментальные кривые изменения интенсивности линий, полученные для элементов, испарявшихся с различной скоростью. Сопоставление экспериментальных кривых с расчетными (рис.1) показывает их качественное согласие. Опыты также подтвердили основной вывод, получаемый из модели. Замедление процесса испарения, какими бы причинами оно не вызывалось, приводит к усилению вторичных максимумов на кривой интенсивности. Для таких летучих элементов, как цинк и висмут, дополнительные пики, связанные с диффузией атомов в электрод и вторичным испарением, малы или не наблюдаются. По мере снижения скорости прямого перехода атомов элемента из отверстия канала в газовую фазу интенсивность вторичных пиков растет. В таблице приведены относительные величины вторичных пиков для элементов с различной летучестью. Для характеристики летучести указаны температура кипения и скрытая теплота парообразования металлов.

Связь относительной величины вторичных максимумов на кривых испарения с летучестью элемента  $\frac{S_2}{S_1 + S_2}$

Элемент	$T_{\text{кип.}}^{\circ\text{C}}$	$L$ , кгж МОЛЬ	$\frac{S_2}{S_1 + S_2}$
Zn	913	115	0
Bi	1430	151,5	0
Pb	1751	179,5	0,40
Ag	2212	254	0,45
Sn	2687	290,4	0,54
Ge	2700	314	0,57
Pd	3110	404	0,67



Р и с.1. Расчетные кривые поступления атомов из канала электрода: 1 - прямое испарение, 2 - диффузионный поток; а -  $\tau_1 = 2$  с,  $\tau_2 = 1$  с; б -  $\tau_1 = 8$  с,  $\tau_2 = 4$  с.



Р и с. 2. Экспериментальные кривые испарения Pb из графита (а) и Pd из (NaCl + 30% CaO) (б); электрод  $3 \times 5 \times 1,2$  мм.

Результаты моделирования были использованы для оптимизации метода внутреннего стандарта при анализе сточных вод. Увеличение скорости парообразования и использование в качестве аналитического сигнала только части кривой  $I(t)$ , соответствующей в основном первому пику, дало нам возможность сократить число элементов сравнения до двух и значительно повысить эффективность способа /3/.

### Л и т е р а т у р а

1. Г. Д е ч. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и  $Z$  - преобразования. М., "Наука", 1971.
2. Г.М. Заирова, В.Р. Огнев, Э.Я. Огнева. - "ЖПС", 1977, т.27, № 1.
3. Т.Е. Моргулис, А.И. Кузнецова, Я.Д. Райхбаум - "Зав.лаб.", 1977, 43,4,429.
4. Э.Я. Огнева, Я.Д. Райхбаум, В.Р. Огнев. - "ЖПС", 1972, т.17, № 6.
5. Я.Д. Райхбаум, К.Ф. Попов, А.И. Кузнецова - "ЖПС", 1974, т.20, № 4.
6. Э м и с с и о н н ы й спектральный анализ в геохимии. Отв. редактор профессор Я.Д. Райхбаум. Новосибирск, "Наука", 1976.
7. R a u t s c h k e R., A m e l u n g C., N a d a n., B o u m a n s P.W.J.M., M a e s s e n P.J.M.J. - "Spectrochim. acta", 1975, v.30B, No.10-11, p.397.
8. S t u r g e o n R.K., C h a k r a b a r t i C.L., L a n g f o r d C.H. - "Anal. Chem.", 1976, v.48, No.12, p.1792.

### SIGNAL SIMULATION IN SPECTROCHEMICAL ANALYSIS

Т.Е.Моргулис, Л.К.Попыалковская

The simulation based on mass transfer in the electrode cavity has been used to model time-intensity curves. It is that the analytical signal form depends on evaporation rate and goes with the diffusion process in the electrode. The experiments and model curves are in agreement.

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОКИХ СОДЕРЖАНИЙ БОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПО ШИРИНЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Л.Л. Петров, А.К. Климова

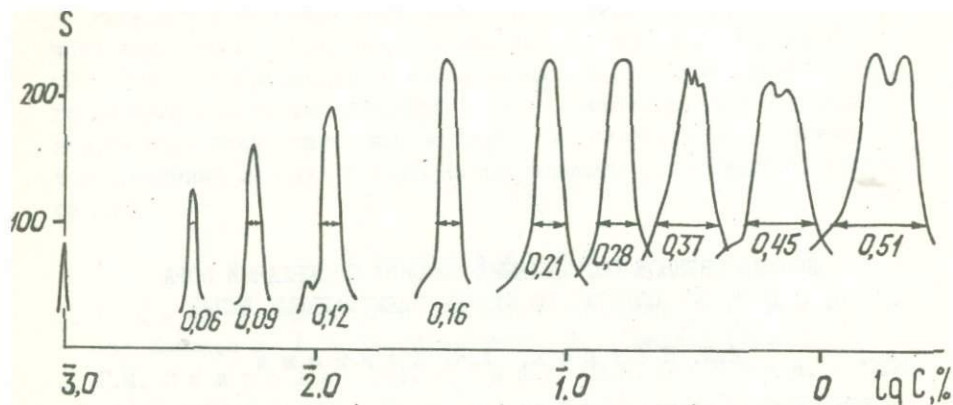
Эмиссионный спектральный анализ, очень широко используемый в геологической службе и дающий хорошие результаты при количественном определении в интервале концентраций  $0,000n - 0,0n\%$ , в области более высоких содержаний определяемых элементов ( $> 0,1\%$ ) применяется сравнительно редко. Связано это с насыщением и реабсорбцией основных аналитических линий, необходимостью отыскания слабых линий для анализа и разведения анализируемых проб "пустой" породой, т.е. с потерей производительности анализа и не очень высокими его метрологическими показателями.

При определении высоких содержаний бора спектральным методом указанные недостатки усугубляются еще и тем, что в спектре бора, при возбуждении его в обычных источниках (дуга переменного или постоянного тока) и в удобном для регистрации интервале длин волн (220-450 нм), кроме дублета 249, 773 и 249, 678 нм, практически отсутствуют линии, пригодные для анализа.

В то же время известны удачные примеры применения эмиссионного спектрального анализа к определению высоких содержаний элементов с использованием аналитических параметров, учитывающих особенности контура спектральной линии и, в частности, эффективную и фотометрическую ширину линий  $/I, 2/$ .

Суть указанных аналитических параметров достаточно наглядно можно проиллюстрировать с помощью данных, приводимых на рисунке I.

По характеру изменения параметров контура (высота, ширина основания) и вклада этих величин в величину площади под контуром, (что соответствует полной энергии излучения линии), можно разделить приводимые на рисунке I кривые на три группы. Для первой



Р и с. 1. Изменение контура линии бора 249,773 нм при изменении концентрации бора в стандартах от 0,001 до 2%. Ширина контура линии приведена в ангстремах.

группы (малые содержания бора) изменение площади под контуром линии определяется преимущественно изменением высоты контура. Для группы контуров, отвечающих высоким содержаниям бора ( $>0,1\%$ ), преобладающее изменение в подконтурную площадь вносит изменение ширины контура. Для третьей группы (содержания бора от 0,01 до 0,3%) характерны контуры, изменение площади которых зависит одновременно от изменения и высоты и ширины контура линии. Поэтому очевидно, что для интервала концентраций определяемого элемента, в котором изменение площади под контуром линии определяется главным образом изменением высоты, вполне обосновано использование в качестве аналитического параметра почернения или интенсивности линии в максимуме, что и наблюдается в большинстве методик в эмиссионном спектральном анализе. Для интервала концентраций, в котором изменение площади под контуром линии определяется преимущественно изменением линейных размеров в основании контура необходимо использовать аналитический параметр, учитывающий именно это изменение. Таким параметром является фотометрическая ширина изображения спектральных линий, за которую принимается измеренное на микрофотометре расстояние между двумя точками на изображении линии, имеющими одинаковое почернение, равное почернению в максимуме линии элемента сравнения  $/I/$ .

Для среднего интервала концентраций элемента, где обычно наб-

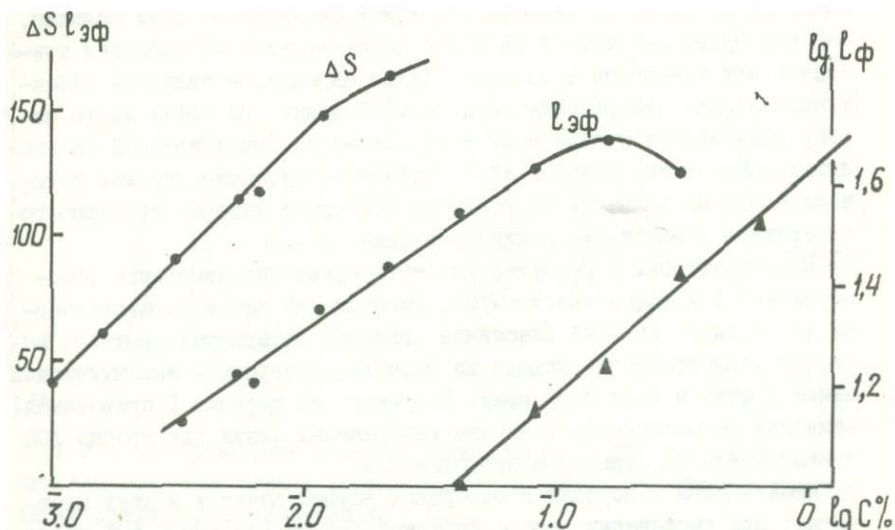
людается зависимость площади под контуром линии от двух величин, надежно будет работать только тот параметр, который способен учитывать эти изменения в площади. Таким параметром является эффективная ширина изображения спектральной линии. За эффективную ширину принимается ширина щели микрофотометра, выставленной на аналитическую линию, которая обеспечивает пропускание заранее установленного по величине постоянного светового потока, отвечающего почернению в максимуме линии сравнения  $/2/$ .

При отсутствии в методике элемента сравнения измерение фотометрической и эффективной ширины изображения линии осуществляется для единого по всей пластинке значения почернения, которое выбирает исследователь, исходя из величины почернения аналитической линии и фона в спектрограммах. Например, на рисунке I приводятся значения фотометрической ширины изображения линии для уровня 100 единиц шкалы почернений микрофотометра.

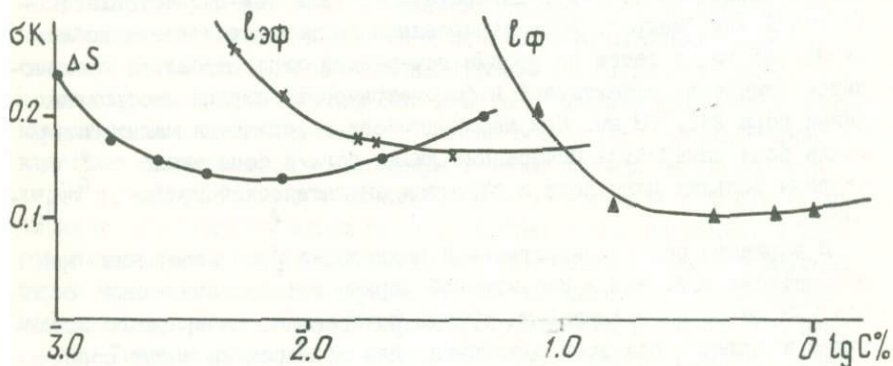
Анализ бора в породах и минералах осуществляется в двух вариантах: при смешивании проб с буферной смесью (состав - 50% угольного порошка ОСЧ, 43% окиси кальция и 7% хлористого натрия; элемент сравнения - кобальт) и без предварительной подготовки пробы. Анализ и в том и другом случае проводится на приборе ДФС-8-2 (с решеткой 1200 шт/мм) во втором порядке, и таким образом обратная линейная дисперсия в спектре равна  $1,5 \text{ \AA}/\text{мм}$ . Вещество вводится в разряд воздушной струей в аппарате АИ-3 (или УСА-5). Фотопластинки тип III или "Микро". Фотометрированию подвергается линия кобальта 250,45 нм, а затем на уровне почернений линии кобальта производится измерение эффективной и фотометрической ширины изображения линии бора 249,773 нм. При необходимости определения малых содержаний бора измеряется почернение линии бора и фона около нее со стороны больших длин волн и строится аналитический график  $\lg \frac{I_B}{I_C} - \lg C$ .

В варианте без предварительной подготовки проб измерения как фотометрической, так и эффективной ширины изображения линии бора 249,773 нм осуществляются на уровне почернения, выбираемого аналитиком и единого для всей пластинки. Для определения малых содержаний бора в этом варианте используется аналитический параметр  $\Delta S$ . Здесь  $\Delta S = S_{\text{б}+\text{ф}} - S_{\text{ф}}$ . Аналитические графики для варианта методики без предварительной подготовки проб представлены на рисунке 2.

Метрологические характеристики методики устанавливались в течение длительного ее использования при массовом анализе проб. Про-



Р и с. 2. Аналитические графики в координатах  $\Delta S - \lg C$ ;  $l_{3\phi} - \lg C$ ;  $\lg l_{\phi} - \lg C$  для линии бора 249,773 нм.  $l_{3\phi}$  - в делениях барабана щели микрофотометра,  $l_{\phi}$  - в делениях микрометричного винта предметного столика микрофотометра.



Р и с. 3. Зависимость величины относительных стандартных отклонений от концентрации бора при анализе по линии В 249,773 нм.

ведено сопоставление результатов анализа проб с высоким содержанием бора (0,03-2,0%) по рекомендуемым параметрам с результатами анализа тех же проб, разведенных "пустой" породой и определенных по обычным аналитическим параметрам ( $\Delta S$ ;  $lg I$ ). Систематических отклонений не обнаружено.

Воспроизводимость анализа при использовании всех трех видов аналитических параметров оценена по данным независимого контроля величинами относительных стандартных отклонений для широкого интервала определяемых концентраций (рис.3).

Из графиков (рис.3) следует, что применение аналитических параметров  $I_{3\phi}$  и  $I_{\phi}$  дает в оптимальном для каждого из них диапазоне концентраций относительное стандартное отклонение, близкое к 0,1-0,15.

В работе принимала участие студентка Иркутского университета Попова С.К.

#### Л и т е р а т у р а

1. А й д а р о в Т.К. - Изв. АН СССР, Серия физ., 1954, т.ХУШ, № 2.
2. Ф а й н б е р г Л.М., Т а г а н о в К.И. - В кн.: Атомная спектроскопия и спектральный анализ, Киев, "Наукова думка", 1974.

#### THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF A HIGH BORON CONTENT IN ROCKS BY MEANS OF SPECTRAL LINES BREADTH

L.L.Petrov, A.K.Klimova

There is a method for a concentration interval of 0.0003-3%. Determining high element content (0.03%) there are used data of line image breadth. The metrological characteristic of this method answers geochemical tasks.

## СПОСОБ КОРРЕКЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЗОЛОТА

Б.Д. Мамбетова

Сложная задача определения золота в геохимических пробах решается в Институте геохимии им.А.П.Виноградова СО АН СССР путем сочетания атомно-абсорбционного, пробирного и сцинтилляционного методов анализа. Для проб с повышенным содержанием золота ( $\geq 1,0$  г/т) была разработана также методика прямого спектрографического анализа.

Методика основана на вдувании проб в дуговую плазму, что позволяет увеличить аналитическую навеску до 0,2 г повысив ее представительность. Отобранные навески без какой-либо подготовки вводятся в дуговой разряд с помощью установки АИ-3. Источник тока - генератор ДГ-2, сила тока 20 А. Изображение разряда проектируется на щель спектрографа ДЭС-8 (1200 штр/мм, первый порядок, ширина щели 20 мкм). Время регистрации спектра 30 с., фотопластинки спектральные, тип Ш, 4,5 ед. ГОСТа. На спектрограммах фотометрированием с учетом фона измеряется интенсивность аналитической линии золота 267,59 нм.

Метод вдувания проб характеризуется высокой производительностью и воспроизводимостью, но на величину аналитического сигнала могут оказывать значительное влияние состав и свойства проб. Поэтому при использовании способа в целях количественного анализа следует вводить соответствующие поправки. Один из вариантов поправок был предложен в /1/ и успешно применяется при определении более летучих элементов.

Нами разработан способ коррекции, основанный на использовании двух градуировочных графиков. При вдувании порошков в дуговую плазму особенности проб сказываются на величине сигнала и на распределении интенсивности линии  $I(z)$  вдоль оси разряда, в направле-

нии которой движутся частицы проб (рис.1). Изменения испаряемости частиц, содержащих золото в самородном виде или в виде соединений, отражается как на общей величине  $\int I(z)dz$ , так и на форме кривой  $I(z)$ . Для учета этого обстоятельства, проектируя изображение разряда на щель спектрографа, мы выделяли с помощью диафрагмы Гартмана излучения двух участков плазмы. На фотопластинке регистрировали две спектрограммы, соответствующие этим участкам, и получали два градуировочных графика по результатам фотометрирования спектров стандартов:

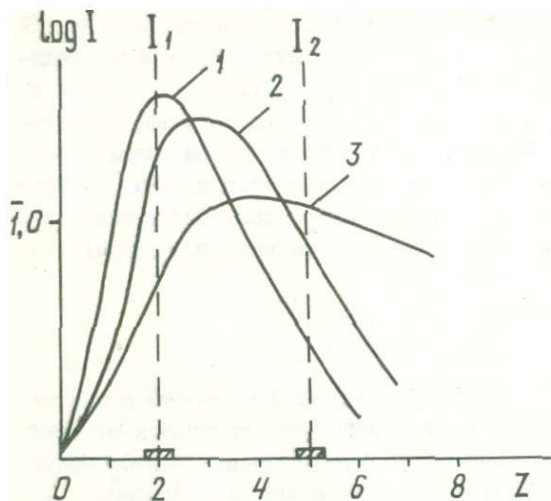
$$\log I_1 = \log a_1 + b_1 \log C,$$

$$\log I_2 = \log a_2 + b_2 \log C.$$

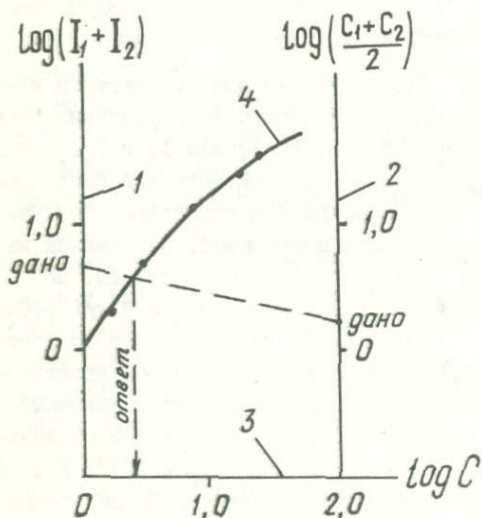
С помощью этих графиков определялось содержание золота в анализируемых пробах. Если проба по своим свойствам отличалась от стандартов, то найденные содержания по обоим графикам  $C_1$  и  $C_2$  будут различными ( $C_1 \neq C_2$ ). Если испаряемость золота в пробе выше, чем в стандартах, то  $C_1 > C_2$ . В противоположном случае  $C_1 < C_2$  (рис.1). Из рис.1 и модели сигнала /2/ следует, что в первом приближении коррекцию результатов анализа можно проводить, получая среднее значение

$$C = (C_1 + C_2)/2.$$

Поскольку на распределение  $I(z)$  может сказываться также в известной мере величина самого сигнала, то дальнейшее уточнение можно получить, учитывая интенсивности частей сигнала  $I_1$  и  $I_2$ . Вследствие сложности модели сигнала введение второй поправки было проведено эмпирическим способом путем построения номограмм. Наилучшие результаты были получены с помощью номограммы, показанной на рис.2. Для построения номограмм взяты три шкалы измерений. По осям ординат откладывали  $\log(I_1 + I_2)$  (1-я шкала) и  $\log/(C_1 + C_2)/2$  (2-я шкала), а по оси абсцисс -  $\log C$  (3-я шкала), которая дает исправленное значение содержания золота в пробах. Чтобы произвести поправку по номограмме, необходимо построить "градуировочный график" для стандартов (рис.2). Для этого по шкале 1 и 2 откладываем измеренное значение  $\log(I_1 + I_2)$  и  $\log/(C_1 + C_2)/2$  соответственно для каждого стандарта и проводим прямую. После этого по шкале 3 находим содержание для данного стандарта и на пересечении с прямой ставим точку. Полученные таким образом несколько точек соединяем плавной линией, которая служит в качестве "градуировочного графика". После измерений  $I_1$  и  $I_2$  и нахождения по градуи-



Р и с. 1. Аксиальное распределение интенсивности  $I(z)$  для линии  $\lambda$  267,59 нм вдоль разряда дуги для пробы: 1 - кварцевая (1,62 г/т), 2 - гранитная (2,4 г/т), 3 - сульфидная (2,5 г/т)



Р и с. 2. Номограмма для введения поправки

ровочным графикам  $C_1$  и  $C_2$  для проб, на шкалу 1 и 2 (рис. 2) наносим значение  $\log(I_1 + I_2)$  и  $\log((C_1 + C_2)/2)$  и соединяем эти точки прямой, пересечение которой с "градуировочным графиком" по шкале 3 дает исправленное содержание золота в пробе.

При оценке метрологических характеристик методики был проведен расчет предела обнаружения и опреде-

ления /3/. Предел обнаружения был найден равным 0,1 г/т; методика использовалась нами для измерения содержания золота в интервале концентрации 1,0-75,0 г/т. Оценка относительного стандартного отклонения показала, что в этом интервале оно изменяется от 0,30 (вблизи предела определения) до 0,09.

Сопоставление результатов определения золота различными методами, г/т

Проба	Пробирный	Атомно-абсорбционный	Спектральный		
			без поправки	с поправкой	
			С интегральное	$(C_1+C_2)/2$	С номограмма
Ш - I9	0,7	2,4	3,7	1,5	1,2
Ш - 309	0,8	2,9	1,3	0,95	0,7
П - 44-76/23	1,0	0,5	2,6	1,8	1,3
К - 30-2	2,1	1,4	1,7	2,1	2,3
УМК - I	2,5		3,6	3,0	2,8
П - 44-76/27	3,0	3,8	4,7	2,6	2,9
К - 94-4	3,7	1,7	6,8	5,4	4,5
Ш - I	4,2	3,8	7,0	6,2	5,0
К - 34-7	13,5	21,8	13,5	12,9	13,2
Ш - 4	10,2	10,4	11,0	9,5	8,5
К - 107-II	14,9	7,5	12,9	10,4	10,0
Ш - 2	17,1	14,1	13,0	14,7	16,8
Ш - 14	12,6	33,0	14,5	12,1	12,6

Испытание способа коррекции дало положительные результаты. В таблице приведены данные по анализу ряда проб, полученные различными методами, и данные спектрального анализа без введения поправок и с поправкой. Состав проб был случайным, и сопоставление показало повышение точности анализа с введением поправки.

Для совершенствования способа необходима дальнейшая доработка модели сигнала и соответственное уточнение формы используемой номограммы.

## Л и т е р а т у р а

1. Райхбаум Я.Д., Сомина Л.А., Костюкова Е.С. - "Журн. прикл. спектроскопии", 1976, т.25, в.2.
2. Смирнова Е.В., Райхбаум Я.Д. - В кн.: Ежегодник - 1974 СибГЕОХИ. Новосибирск, "Наука", 1976.
3. Кузнецова А.И., Райхбаум Я.Д. - "Зав.лаб.", 1967, т.23, № 9.

### A TECHNIQUE OF SIGNAL CORRECTION IN SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF GOLD IN ROCKS

B.D.Mambetova

A direct method for spectrographic determination of Au in geological samples has been worked out. Two working curves are used and the effects of the sample composition are excluded by means of nomogram.

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ Nb И Ta В ДУГОВУЮ ПЛАЗМУ

В.К. Чикалина, Е.В. Смирнова

Исследованию вопроса о кинетике испарения вещества из канала электрода, в значительной степени определяющей правильность спектрального анализа, посвящено большое количество работ. Наиболее полно изучено испарение и массоперенос для легко- и среднелетучих элементов /4-6, 13, 17/. Как показано в работах /4-5/, для них можно подобрать такие условия, когда преобладающим является первый максимум в кривой испарения-возбуждения, интегральная интенсивность которого в меньшей степени подвержена влиянию состава и хорошо коррелирует с интенсивностью линии элемента сравнения. Для труднелетучих элементов, таких как Nb и Ta, подобных исследований не проводилось, хотя известно, что влияние различных элементов, в том числе влияние Nb на интенсивность линий тантала, проявляется именно на этапе испарения вещества из канала угольного электрода /7/. Этот вопрос является важным для практики анализа, особенно при спектрохимическом методе, когда содержание ниобия в концентрате более 0,1-1%. Степень влияния ниобия на интенсивность линий тантала исследовалась нами ранее /12/ при различных условиях испарения. В настоящей работе сделана попытка рассмотреть этот вопрос в кинетике с анализом термохимических процессов в канале угольного электрода.

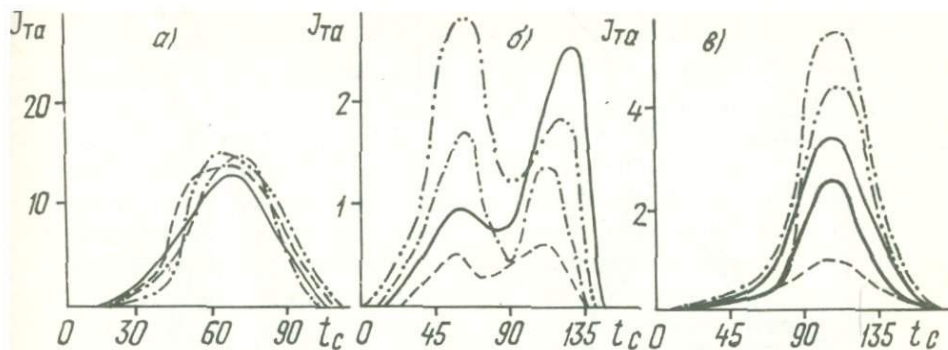
Кинетика испарения ниобия и тантала изучалась при различных условиях. Изменялись летучесть основы, степень разведения углеродом, форма и глубина канала электрода, содержание самих исследуемых элементов. Во все смеси вводились пятиокиси ниобия и тантала, испарение производилось из канала нижнего положительного электрода в дугу постоянного тока (сила тока 20 А и межэлектродный промежуток 4 мм). Спектры фотографировались на спектрографе большой

дисперсии  $2 \text{ \AA}/\text{мм}$  и светочувствительных пластинок тип П, I5 ед.

Опыты показали, что в большинстве случаев для ниобия и тантала основным является второй максимум в кривой испарения-возбуждения  $J(t)$ . Он появляется после испарения основных компонентов пробы. Однако при определенных условиях, например в присутствии фторопласта или при использовании тонкостенного канала электрода с уменьшенным теплоотводом /3/, можно получить только один первый максимум (рис. Iа). В этом случае ниобий и тантал испаряются одновременно с основой в течение  $\sim 100$  с. Влияние ниобия на интенсивность тантала исчезает, однако интенсивность линий Nb и Ta не возрастает. Поэтому в методиках, использующих фторопласт или другие фтористые и хлористые соединения /I, II/, граница обнаружения не понижается. Учитывая, что при этом возрастает фон и усложняется процесс анализа, использование подобных приемов является нецелесообразным. Понижения границы обнаружения можно достичь лишь при предварительном фторировании Nb и Ta с одновременным их обогащением /2, 8/. Два максимума в кривой  $J(t)$  для Nb и Ta возникают в редких случаях, например при испарении из легколетучей основы  $\text{SnO}_2$  (рис. I, б) или средней летучести (гранит), но при полном заполнении канала электрода, когда Nb и Ta попадает в разряд совместно с частицами пробы за счет первых поверхностных выбросов. В этих случаях влияние ниобия на  $J_{\text{Ta}}$  уже начинает проявляться. При задержке испарения ниобия и тантала, когда формируется только второй максимум (рис. I, в), влияние ниобия на Ta наиболее существенно.

Качественную интерпретацию полученных данных можно провести на основе известных термохимических расчетов реакций карбидизации и рентгенофазового анализа /9, I4, I5/. Пятиокиси ниобия и тантала, а также циркония и гафния при высоких температурах в присутствии углерода могут образовывать устойчивые металлические карбиды с высокими температурами кипения. Аналогично работе /I6/, где рассматривалась карбидизация окиси урана  $\text{U}_3\text{O}_8$ , можно предполагать, что появление второго максимума означает образование карбидов. Формирование второго максимума за счет испарения элементов из стенок канала, как это бывает для среднелетучих элементов, в данном случае исключено, так как стенка сгорает одновременно с испарением труднелетучих компонент пробы.

Таким образом, в случае карбидизации, когда появляется второй максимум, происходит влияние ниобия на  $J_{\text{Ta}}$ .

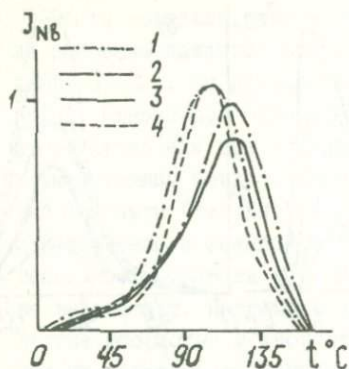


Р и с. 1. Интенсивности линии TaI 217,4 нм в зависимости от времени при различных содержаниях ниобия 0,01% (1); 0,4 (2); 2 (3); 10 (4) для гранитной основы в присутствии фторопласта (а), основы SnO<sub>2</sub> (б) и гранитной при неполном заполнении канала электрода (в). Кривая 5 - J<sub>Nb</sub> при содержании Nb - 2%.

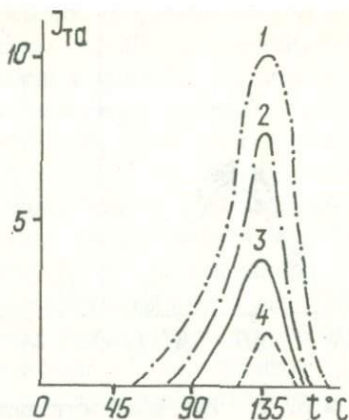
В связи с этим становится ясно, почему при непосредственном вдувании вещества в плазму, где исключена карбидизация, влияние не наблюдается /12/.

Образование карбидов возможно для обоих элементов, однако, как показали опыты, происходит только одностороннее влияние на Ta. Из рис.2 видно, что увеличение тантала до 10% не только не понижает интенсивность линий ниобия, но даже несколько увеличивает. Опыты показали, что для Hf и Zr (близких по свойствам к Nb и Ta) также наблюдается одностороннее влияние: Zr на Hf. При исследовании поведения всех четырех элементов было обнаружено, что происходит влияние Nb на Ta и Hf; Zr на Ta и Hf. На рис.3 для примера представлены кривые испарения тантала при различных содержаниях циркония. Все эти четыре элемента образуют устойчивые труднотлетучие карбиды, но свойства их несколько различаются /10/. Например, температуры плавления для Ta и Hf существенно выше (~3500°C - NbC и ZrC; ~4000°C - TaC и HfC). Окислы Zr и Nb образуют карбиды при более низких температурах.

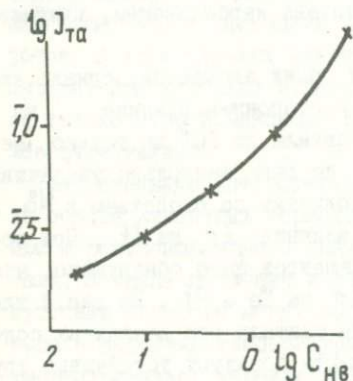
Характер испарения проб с повышенным содержанием этих элементов также различен. При прекращении процесса горения дуги на определенном отрезке времени (15с, 30, 60, 90 и т.д.) обнаружено, что при высо-



Р и с. 2. Кривые испарения-возбуждения ниобия при различных содержаниях тантала в граните: без Ta (1); 0,4% (2); 2% (3); 10% (4).



Р и с. 3. Кривые испарения-возбуждения тантала при различных содержаниях циркония: 0,01% (1); 0,4% (2); 2% (3); 10% (4)



Р и с. 4. Интенсивность линии тантала 271,4 нм при вдувании в разряд слоя электрода толщиной 2 мм, снятого после испарения из канала угольного электрода пробы гранитного состава, содержащей различные концентрации ниобия.

ких содержаниях Nb (5%) на поверхности пробы уже в первые 15с образуется твердая белая корка с металлическим блеском. Она покрывает поверхность в течение всего времени испарения пробы и остается на поверхности электрода более трех минут после сгорания стенок канала. Рентгенофазовый структурный анализ показал, что это

карбид ниобия  $NbC$ . На верхнем электроде в это время оседают примерно в равных количествах соединения  $NbC$  и  $Nb_2O_5$ .

Оценка количества ниобия и тантала, присутствующих в самом карбидном слое и на расстоянии 2 мм под ним была сделана методом вдувания, который, как было показано ранее [12], свободен от влияния. После трех минут горения дуги, когда полностью сгорала проба и стенки канала, верхний слой угольного стержня толщиной 2 мм снимался и растирался в ступке, затем просыпался с помощью аппарата АИ-3 в дугу переменного тока. Было найдено, что с увеличением содержания ниобия интенсивность линий тантала в этом слое существенно возрастает (рис.4), в то время как концентрация тантала в пробе была постоянной и равной 0,1%.

Растет также интенсивность ниобия на единицу массы ( $J/m$ ). Следовательно, ниобий, задерживаясь в виде  $NbC$ , затрудняет процесс испарения тантала через карбидную корку. Время испарения растягивается до 4-5 минут. Соединения тантала, не имея возможности пройти плотный карбидный слой, очевидно, диффундируют в более пористую среду - тело угольного электрода, что может привести к необратимым потерям вещества тантала. При повышенных содержаниях тантала подобной корки не образуется, имеется лишь белый порошокобразный налет на поверхности нижнего и верхнего электродов. Как показал рентгено-фазовый анализ, в слое на нижнем электроде присутствует модификация окиси тантала  $\beta - Ta_2O_5$  и в небольшом количестве  $TaC$ . На верхнем электроде обнаружены  $\alpha - Ta_2O_5$ ,  $TaC$  и немного  $\beta - Ta_2O_5$ . Таким образом, в отличие от ниобия, тантал карбидизируется лишь частично и испаряется в основном в виде окиси. Эти соединения также достаточно труднолетучи и поступают в разряд в конце времени полного испарения пробы даже при малых содержаниях ниобия. Однако в этом случае отсутствует карбидный слой, нет препятствий процессу испарения и интенсивность линии не падает.

На основании проведенных исследований можно предположить следующий механизм влияния ниобия на интенсивность линии тантала. При достаточно высоких содержаниях ниобия и некоторой задержки испарения на поверхности пробы образуется плотная карбидная корка  $NbC$ , через которую медленно диффундируют труднолетучие соединения -  $Ta_2O_5$  и  $TaC$ . При этом значительная часть вещества теряется вследствие диффузии в пористую углеродную среду (тело электрода). Тантал, карбидизируясь в небольшом количестве, не образу-

ет сплошной корки и не влияет на испарение ниобия.

Для  $\Sigma g$  и  $Hf$  подробные исследования не проводились, однако наблюдения показали, что при повышенных содержаниях  $\Sigma g$  образуется металлический слой на поверхности пробы, в то время как  $Hf$ , подобно Та, образует лишь слабый порошкообразный налет. В связи с этим можно предположить, что влияние циркония имеет тот же механизм, что и в случае ниобия.

Авторы выражают благодарность Г.Г.Афониной за выполнение рентгеноструктурного анализа.

### Л и т е р а т у р а

1. Измайлова Д.Н., Захария Н.Ф. - В кн.: Спектроскопия, методы и приложения. М., "Наука", 1969.
2. Корсун В.И. Автореферат канд. диссертации. Душанбе, 1977.
3. Кузнецов Ю.Н., Кузнецова Г.А., Захарова Т.И. - "Зав.лаб", 1970, 36, 12.
4. Кузнецова А.И., Моргулис Т.Е. - В кн.: Геохимические методы поисков. Методы анализа. Иркутск, 1977.
5. Моргулис Т.Е., Кузнецова А.И., Райхбаум Я.Д. - "Зав.лаб." 1977, 43, 4.
6. Русанов А.К., Спектральный анализ руд и минералов. М., "Наука", 1971.
7. Русанов А.К., Алексеева В.М., Ильясова Н.В. - "Зав.лаб.", 1966, 32, 6.
8. Пометун Е.А., - "Журн. Анал. Химии", 1965, 20, 7.
9. Семенко К.А., Тарасевич Н.И. Вигант Г.Т., Гулько Н.И. "Журнал анал. химии", 1974, 29, 6.
10. Стормс Э., Тугоплавкие карбиды. М. "Наука", 1970.
11. Тарасевич Н.И., Семененко К.А., Хромова Г.А. "Журнал анал. химии", 1971.
12. Чикалина В.К., Смирнова Е.В., - В кн.: Геохимические методы поисков. Методы анализа. Иркутск, 1977.
13. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии. Под ред. Я.Д. Райхбаума. Новосибирск, "Наука", 1976.
14. Nickel H. - "Spectrochim. acta", 1968, v. 23B, No. 5, p. 323.
15. Nickel H. - "Analyt. Chem.", 1970, Bd. 249, N. 6, S. 353.
16. Rautschke R., Amelung G., Nada N., Boumans P.W.J.M., Maessen F.J.M.J. - "Spectrochim. acta", 1975, v. 30B.
17. Cain D., Barnett P.R. - "Appl. Spectrosc.", 1977, 31, 4.

ON THE Nb and Ta EVAPORATION PROCESS INTO THE ARC  
PLASMA

V.K.Chikalina, E.V.Smirnova

The influence of Nb on Ta lines intensity is investigated by means of evaporation kinetics. There are also other methods: literature data, visual observations, X-raying, sample blowing through the arc. It is shown that the Nb influence is connected with Nb and Ta carbidization and the formation of a carbide compact crust NbC on the electrode's surface.

## ЭНТРОПИЙНЫЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ НЕОДНОРОДНОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ

Т.Г. Студенникова, С.И. Прокопчук,  
Л.Г. Губанова

Оценка неоднородности различных материалов является одной из актуальных проблем современной аналитики. Применяемые с этой целью способы, в частности дисперсионный анализ /1,2/, имеют ограничения и требуют совершенствования и дополнений. Перспективны в этом отношении приемы, основанные на энтропийной интерпретации понятия неоднородности порошковых геологических проб.

Современные методы анализа, например спектральный, позволяют непрерывно и равномерно вводить анализируемый материал в аналитическое устройство и регистрировать возникающий сигнал. Учитывая возможные помехи, по изменениям сигнала можно делать заключения о распределении определяемой компоненты в пробе и характеризовать его функцией и плотностью вероятности распределения  $p(x)$ . Очевидно, что эта функция будет зависеть от пространственного распределения в пробе частиц, содержащих компоненту, и распределения таких частиц по размерам  $d$  или массе  $m$ .

Для количественной оценки равномерности распределения компоненты в материале используется согласно /3,4/ относительная энтропия

$$H = - \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \cdot \lg p(x) \cdot dx}{S_{\max}}, \quad (1)$$

расчет которой производим, исходя из принимаемой плотности распределения  $p(x)$ . Максимальная энтропия  $S_{\max}$  соответствует предельному случаю совершенно равномерного распределения массы компоненты в пробе. Если разбить пробу на  $N$  навесок, то плотность веро-

ятности равномерного распределения

$$P_0(x) = \frac{1}{N} - \text{const} \quad (2)$$

и  $H$  имеет максимальное значение, равное  $H_0 = I$ .

Отклонения от равномерного распределения будут характеризовать степень неоднородности материала. По результатам измерения сигнала в процессе непрерывного введения пробы в аналитическое устройство может быть установлена эмпирическая величина  $p(x)$ , используя которую, можно рассчитать по (I) энтропию неоднородности пробы.

Совершенно равномерное распределение компонент, характеризуемое (2), представляет идеализированный случай. В реальных материалах, подвергаемых анализу, имеет место некоторое естественное статистическое распределение частиц по размерам и в объеме пробы. Так, на основе литературных данных можно принимать логнормальное распределение частиц по размерам

$$P(\ell_{nd}) = \frac{1}{\sigma_{\ell_{nd}} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(\ell_{nd} - \overline{\ell_{nd}})^2}{2\sigma_{\ell_{nd}}^2}}$$

и пуассоновское распределение их в объеме пробы  $V$ /

$$P(N_t = \nu) = \frac{(\lambda t)^\nu \cdot e^{-\lambda t}}{\nu!},$$

где  $\sigma_{\ell_{nd}}$  — среднеквадратичное распределение диаметра частиц,

$\nu$  — число частиц в навеске,

$\lambda t$  — среднее пуассоновского распределения.

На основе сложения этих распределений может быть рассчитана некоторая естественная неоднородность пробы, численной характеристикой которой является энтропия  $H_e$ . Нами была рассчитана энтропия для проб, отличающихся параметрами составляющих распределений  $\sigma_{\ell_{nd}}$  и  $\lambda t$  (табл. I).

При оценке неоднородности анализируемых материалов в качестве меры может быть принята

$$\Delta H = H - H_e.$$

Она будет определять отклонения, обусловленные дополнительными процессами, протекавшими в анализируемом материале (сегрегацией, дроблением частиц и т.п.), приводившими к отклонению от естественных распределений (табл. 2).

В дальнейшем предполагается наряду с оценкой неоднородности

Т а б л и ц а 1

Значения энтропий естественной неоднородности

$\sigma_{\text{end}}$	$\lambda t = 1$	$\lambda t = 2$	$\lambda t = 3$	$\lambda t = 4$	$\lambda t = 5$	$\lambda t = 6$
0	0,878	0,938	0,961	0,971	0,977	0,983
0,10	0,829	0,906	0,946	0,957	-	-
0,15	0,768	0,871	0,910	0,934	-	-
0,20	0,684	0,830	0,881	0,905	-	-
0,25	0,606	0,752	0,816	0,865	-	-
0,30	-	0,680	-	-	-	-
0,35	0,471	0,628	0,695	0,766	-	-
0,40	0,372	0,539	0,621	0,669	-	-
0,45	0,349	0,499	0,577	-	-	-
0,50	0,278	0,423	0,509	-	-	-

Т а б л и ц а 2

№ пробы	H	He	$\Delta H$
1	0,824	0,684	0,140
2	0,871	0,606	0,265
3	0,885	0,684	0,201

пробы и на ее основе рассчитывать представительную навеску для определяемой компоненты.

Л и т е р а т у р а

1. Биргер Г.И., Брук Б.С. - "Дурн.аналит.хим.", 1977, т.32, вып.8.
2. Кусакина Л.В., Лонцих С.В. - В кн.: Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, "Наука", 1975.
3. Буряновский Л.А. - "Советская геология", 1968, № 3.
4. Вигдорович В.Н., Адлер Ю.П., Вольнян А.Е. - "Изв.АН СССР. Металлургия и горное дело", 1964, № 2.
5. Колмогоров А.Н. - "Докл.АН СССР", 1941, т.31.
6. Прокопчук С.И., Райхбаум Я.Д., Студенникова Т.Г. - "Зав.лаб." В печати.

ENTROPY METHOD FOR ESTIMATING NONHOMOGENEITY  
OF GEOLOGICAL SAMPLES

T.G.Studennikova, S.I.Prokopchuk, L.G.Gubanova

There is an entropy method estimating nonhomogeneous powder materials for scintillation spectrochemical analysis. For assessing entropy of natural nonhomogeneity and that of real samples there is used the density of a possible mass distribution of the components by weight and the density of a possible distribution of the analytical signal amplitude. The difference of entropies is taken as an nonhomogeneity estimation.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЛОГАРИФИЧЕСКИЙ ПИРОМЕТР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
 НАГРЕВА ПЕЧЕЙ В АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И КИНЕТИКА  
 НАГРЕВА ПЕЧИ В АТОМИЗАТОРЕ ПЕЧЬ-ПЛАМЯ

В.И. Меньшиков, В.Б. Ларионов

Температура печи-атолизатора печь-пламя /I/ в значительной мере определяет величину и форму аналитического сигнала в атомно-абсорбционном анализе. Для ее измерения в диапазоне 1100-2700°K был разработан и изготовлен малоинерционный оптический пирометр с фотоэлектрическим приемником излучения. Измерение температуры печи осуществлялось по ее лучеиспускающей способности.

Если интенсивность излучения на фиксированной длине волны  $\lambda_n$  измерять фотоумножителем (ф.э.у.), то ток ф.э.у.,  $i_{\text{ф.э.у}}$  будет пропорционален интенсивности излучения и согласно закону Вина /2/

$$i_{\text{ф.э.у}} = C_n e^{-C_2/\lambda_n T} \quad (1)$$

или

$$\lg i_{\text{ф.э.у}} = \lg C_n - 0,434 \frac{C_2}{\lambda_n T}, \quad (2)$$

где  $C_n$  - зависящий от усиления ф.э.у. коэффициент пропорциональности, имеющий размерность электрического тока.

Таким образом, зависимость в координатах  $\lg i_{\text{ф.э.у}} \sim 1/T$  в случае выполнения выражения (1) должна описываться прямой линией. Как следует из формулы (1), изменение температуры печи на 1500-2000° приводит к изменению  $i_{\text{ф.э.у}}$  на несколько порядков величины. Поэтому целесообразно логарифмирование тока ф.э.у., что также следует из формулы (2).

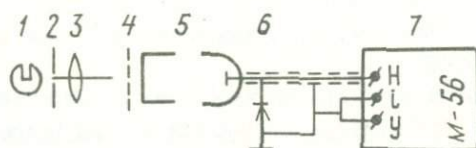
Логарифмирование тока ф.э.у. осуществляли включением нагрузочной ф.э.у. кремниевого диода, (типа Д 102 А), так же как в /3/.

Вольт-амперная характеристика диода в диапазоне изменений тока  $5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ А}$  описывалась уравнением

$$U_{\text{д}} (\text{В}) = 1,52 + 0,176 \lg i_{\text{д}} (\text{А}) . \quad (3)$$

Напряжение на логарифмирующем диоде  $U_{\text{д}}$ , пропорциональное логарифму тока ф.э.у., регистрировали самописцем М-56 Хитачи-Перкин-Элмер, имеющем на пределе измерения 0,5 В входное сопротивление постоянному току свыше 10 М.

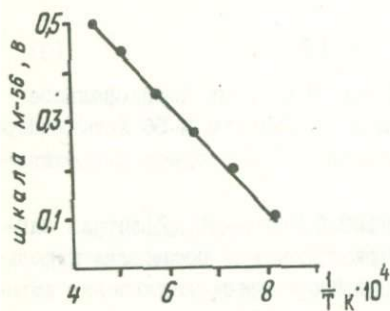
В пирометре применен малогабаритный ф.э.у. - 58. Делитель напряжения диодной системы ф.э.у. и его параметры позволили использовать ток ф.э.у. до  $10^{-4} \text{ А}$ . Спектральный участок наблюдения вырезали интерференционным светофильтром с  $\lambda_{\text{п}} = 668 \text{ нм}$ , полоса пропускания на полувысоте которого составила 12 нм. Схематическое на рис. I. Инерционность пирометра определялась быстроедействием самописца, время отклонения пера которого на всю шкалу не превышало 0,3 с.



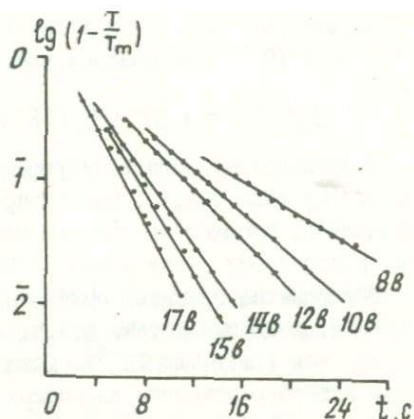
Р и с. I. Фотоэлектрический логарифмический пирометр.

1 - графитовая печь; 2 - диафрагма; 3 - линзы; 4 - интерференционный светофильтр; 5 - ф.э.у. - 58; 6 - логарифмирующий диод; 7 - самописец М-56.

На рис.2. приведена зависимость в координатах  $U_{\text{д}} \sim I/T$ , полученная с использованием вышеописанного пирометра. Стационарное значение  $T$  задавали согласно градуировке температуры печи  $I/I$  и регистрировали  $\lg i$  ф.э.у. Как следует из рис.2, излучение графитовой печи в атмосфере пламени подчиняется закону Вина. Найденное значение  $C_{\text{п}}$  при напряжении на ф.э.у., равном 1200В, составило для данного пирометра 0,134А. Наклон градуировочного графика составил  $1021^{\circ} \text{КВ}$ . Использование для регистрации интенсивности излучения самописца М-56 и выполнение закона излучения Вина для печи атомизатора дает возможность регистрировать изменение абсолют-



Р и с. 2. Градуировочный график фотоэлектрического пирометра.



Р и с. 3. Графики для расчета постоянной нагрева печи при различных мощностях нагрева.

ной температуры печи с чувствительностью в  $1^{\circ}$  при диапазоне ее изменения  $1500-2000^{\circ}$ .

При интерпретации результатов изменения температуры центрального участка печи атомизатора печь-пламя /I/ во времени была принята гипотеза, что изменение температуры подчиняется экспоненциальному закону вида

$$T = T_m (1 - e^{-t/\tau_n}) \quad (4)$$

или

$$-t = 2,3 \tau_n \lg \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \quad , \quad (5)$$

где  $T$  - текущее значение температуры,  $^{\circ}\text{K}$ ;  $T_m$  - стационарное значение температуры,  $^{\circ}\text{K}$ ;  $t$  - время;  $\tau_n$  - постоянная нагрева, характеризующая тепловую инерционность печи. Как следует из (5), в случае выполнения (4) график в координатах  $t \sim \lg \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)$  должен представлять собой прямую линию с наклоном  $2,3 \tau_n$ , на основании которого можно определить  $\tau_n$ . На рис.3 приведены графики в координатах  $t \sim \lg \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)$ , которые подтверждают выполнимость выражения (4) при нагреве печи. Анализ графиков рис.3 показывает, что с погрешностью не более 0,15 скорость нагрева печи можно характеризовать постоянной времени  $\tau_n$ . При достаточно

малых значениях времени начальный участок нагрева печи (до 900°K) аппроксимируется линейной зависимостью.  $T = T_0 + \lambda t$ .

Измерения показали, что в момент выключения печи наблюдается скачкообразное увеличение температуры печи с очень крутым фронтом нарастания. Этот эффект характерен для всех мощностей нагрева и может быть объяснен наличием э.д.с. самоиндукции в выходной цепи трансформатора при коммутации тока в первичной обмотке понижающего трансформатора. Скачок температуры составляет 4-6% от температуры  $T_m$ .

Условия нагрева печи и их влияние на кинетику роста температуры печи атомизатора печь-пламя

Условия нагрева печи		$t_{\text{зад}}, \text{C}$	$T_m, \text{K}$	$\tau_n, \text{C}$	$\tau_n^{-1}, \text{C}^{-1}$
Напряжение на печи, В (в пламени)	8	19	1370	7,4	0,135
	10	10	1550	5,2	0,192
	12	7,4	1715	4,3	0,232
	14	4,6	1885	3,0	0,334
	15	3,6	2010	2,8	0,356
	17	2,8	2225	2,3	0,435
(без пламени)	15	3,6	2010	2,9	
С пробой горной породы	15	4,4	2010	2,9	

Важно было оценить влияние на инерционность нагрева печи атмосферы пламени и присутствие порошковой пробы. Условия нагрева и полученные результаты приведены в таблице. В таблице нагрев печи характеризуется величинами  $T_m$ ,  $\tau_n$ ,  $\tau_n^{-1}$ , а также временем  $t_{\text{зад}}$ , необходимым для достижения температуры равной 1300°K ( $t_{\text{зад}}$  - время задержки). Как следует из таблицы, величина, пропорциональная скорости нагрева  $\tau_n^{-1}$  и  $T_m$ , быстро растет с увеличением падения напряжения на печи. Нагревание порошковой пробы массой 400 мг практически не влияет на параметры нагрева печи.

Полученные результаты кинетики нагрева печи атомизатора печь-пламя были использованы для изучения механизма атомизации золота /4/.

## Л и т е р а т у р а

1. Меньшиков В.И., Малых В.Д. - В кн.: Геохимические методы поисков. Методы анализа. Иркутск, 1977.
2. Излучательные свойства твердых материалов. Справочник. Под общей ред. чл.-корр. АН СССР А.Е.Шейндлина. М., "Энергия", 1974.
3. Меньшиков В.И. Логарифматор для фотометра - "Приборы и техника эксперимента", 1975, № 2.
4. Меньшиков В.И., Цыханский В.Д., Малых В.Д. - Наст. сборник.

### THE PHOTOELECTRIC LOGARITHMIC PYROMETER

V.I.Menshikov, V.B.Larionov

A photoelectric pyrometer to study furnace warming is described. The kinetics of furnace warming of the furnace flame atomiser has been studied. It is shown that the furnace warming is described by an exponential function v. time.

МЕХАНИЗМ АТОМИЗАЦИИ ЗОЛОТА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ИСПАРЕНИИ ПРОБЫ ИЗ  
ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ В ПЛАМЯ В АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

В.И. Меньшиков, В.Д. Цыханский,  
В.Д. Малых

Развитие метода электротермической атомизации в атомной абсорбции основано на совершенствовании модели аналитического сигнала. Заслуживает внимания кинетическая модель /6/, использованная при изучении десорбции ионов и регистрации ионного тока. Нами эта модель была развита на экспоненциальный и линейный законы роста температуры пробы в атомной абсорбции, что имеет место в атомизаторе печь-пламя /3/. Суть модели заключается в следующем.

Положим, что испарение частиц описывается уравнением реакции первого порядка. Если  $\theta$  представляет собой число частиц, расположенных на единице поверхности ( $\theta$  - степень покрытия), а  $N$  - число частиц, испаряющихся с поверхности в единицу времени, то скорость испарения частиц с единицы поверхности можно выразить уравнением

$$-\frac{d\theta}{dt} = N. \quad (1)$$

Скорость испарения можно представить уравнением Аррениуса, умноженным на  $\theta$ . Тогда при экспоненциальном законе роста температуры /3/ имеем

$$N = C\theta \exp\left\{-\frac{E_a}{RT_m} [1 - \exp(-t/\tau_n)]\right\}, \quad (2)$$

где  $C$  - предэкспоненциальный множитель или постоянная скорости испарения частиц;  $E_a$  - энергия активации;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T_m$  - стационарная температура печи, К. В случае, если  $E_a$  не зависит от  $\theta$ , изменения числа частиц во времени можно выразить в виде

$$\frac{dN}{dt} = C \frac{d\theta}{dt} \exp[-E_a/RT] + C\theta \exp[-E_a/RT] \frac{E_a T_m \exp(-t/\tau_n)}{\tau_n R T^2} \quad (3)$$

Используя (1) и (2), выражение (3) перепишем в виде

$$\frac{dN}{dt} = -CN \exp[-E_a/RT] + N \frac{E_a T_m \exp(-t/\tau_n)}{\tau_n R T^2} \quad (4)$$

Для максимума скорости испарения частиц  $\frac{dN}{dt} = 0$ . Тогда

$$C \exp[-E_a/RT_{\text{пик}}] = \frac{E_a \cdot T_m \exp(-t_{\text{пик}}/\tau_n)}{\tau_n R T_{\text{пик}}^2}, \quad (5)$$

где  $T_{\text{пик}}$  - температура, приходящаяся на пик сигнала;  $t_{\text{пик}}$  - время пика сигнала от начала нагрева печи.

Выражение (5) приводится к виду

$$2 \lg T_{\text{пик}} - \lg \frac{T_m}{\tau_n} + \frac{t_{\text{пик}}}{2.3 T_n} = \frac{E_a}{2.3 R T_{\text{пик}}} + \lg \frac{E_a}{RC} \quad (6)$$

Выражение (6) есть уравнение прямой линии в координатах  $2 \lg T_{\text{пик}}$  -

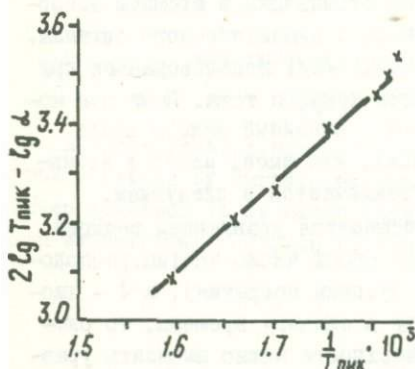
$$-\lg \frac{T_m}{\tau_n} + \frac{t_{\text{пик}}}{2.3 T_n} \sim \frac{1}{T_{\text{пик}}}$$

с наклоном  $E_a/2.3 R$ , из которого находится  $E_a$ . При экстраполяции  $T_{\text{пик}} \rightarrow \infty$  можно найти  $C$ . Для получения этого графика необходимо испарять элемент с различными  $T_n$  и определять по максимуму сигнала поглощательной способности и температурной кривой  $T_{\text{пик}}$ .

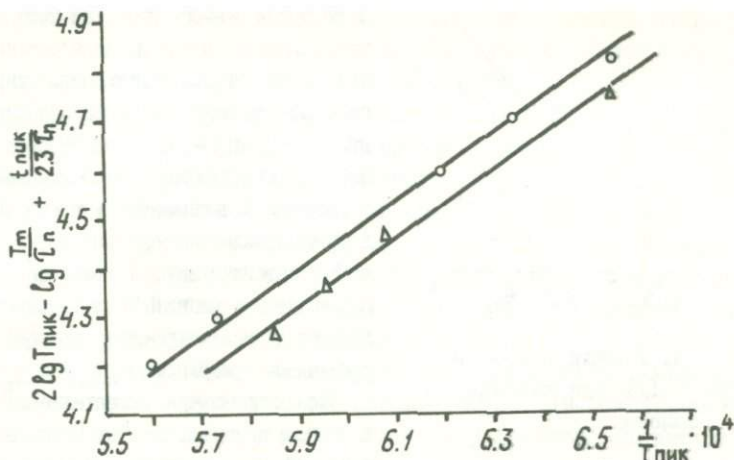
В случае линейного закона роста температуры печи [3] модель будет иметь вид

$$2 \lg T_{\text{пик}} - \lg d = \frac{E_a}{2.3 R T_{\text{пик}}} + \lg \frac{E_a}{CR} \quad (7)$$

При экспериментальном использовании этих моделей необходимо, чтобы функция отклика (сигнал поглощения) следовала за функцией источника атомов. В случае атомизатора печь-пламя это условие вы-

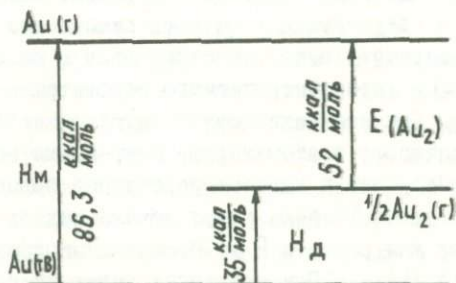


Р и с. 1. График в координатах  $2 \lg T_{\text{пик}} - \lg d \sim 1/T_{\text{пик}}$  для низкотемпературного сигнала золота.



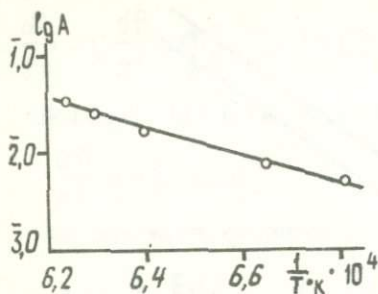
Р и с. 2. Графики в координатах  $2 \lg T_{пик} - \lg \frac{T_m}{T_n} + \frac{t_{пик}}{2.3 T_n} \sim 1/T_{пик}$  для кинетики испарения золота в виде свободного металла:

- $\Delta$  - царско-водочные растворы;
- $\circ$  - цианистые растворы.



Р и с. 3. Диаграмма уровней энергии для испарения золота в атомизаторе печь-пламя.

$H_M$  - энергия испарения мономеров;  $H_D$  - энергия испарения димеров;  $E_{Au_2}$  - энергия диссоциации димера.  $H_M$  и  $E_{Au_2}$  - литературные данные /2/.



Р и с. 4. График в координатах  $\lg A_T \sim 1/T$  для карбида золота

затруднения, была использована модель /7/ в виде

$$\lg A_T = \frac{E_a}{2.3R} \frac{1}{T} + A_0, \quad (8)$$

где  $A_T$  — текущее значение поглотительной способности;  $T$  — текущее значение температуры подложки (пробы), К;  $A_0$  — постоянная.

При экспериментальном использовании моделей было применено одновременное измерение величин  $A$  и  $T$ . Поскольку печь атомизатора обладала значительной тепловой инерцией, запись сигнала  $A$  и температуры  $T$  осуществляли на двух самописцах М-56 Хитачи-Перкин-Элмер. Температуру печи регистрировали с помощью термопары Ш-1 (до 1000 С) и фотоэлектрического пирометра /3/.

Хлориды золота. При испарении сухих остатков солянокислых и царскородочных растворов в атомизаторе печь-пламя наблюдается раздвоение пика абсорбции в низкотемпературной области. Для изучения механизма атомизации была использована модель (7). На рис. 1 приведен график для расчета  $E_a$ . Величина  $E_a$  отождествляется с теплотой испарения  $H_{ст}$ . При медленных нагревах печи (менее 50°К/с) в сигнале разрешается еще более летучая форма золота. Расчет  $E_a$  в этом случае производили по (8). По определенным температурам появления сигнала  $T_{по}$  в сравнении с литературными данными сделан вывод, что сигналы соответствуют трихлориду и моноклориду золота. Полученные значения термических констант для хлоридов золота приведены в таблице. Хлориды золота, испаряясь с подложки, диссоциируют в пламени. В случае растворов на хло-

полняется ввиду больших скоростей выноса паров из аналитической зоны. Кроме того, величина сигнала должна быть пропорциональна концентрации элемента в зоне регистрации. При изменении количества элемента в пробе должно сохраняться подобие полей концентраций. В выполнении последних условий легко убедиться при построении градуировочных графиков.

Для сравнения полученных  $E_a$  и в том случае, когда модель пиковой температуры встречала

риды золота в сигнале приходится не более 5% площади сигнала, а в случае порошковой пробы, обработанной "царской водкой", на хлориды приходится половина и более площади сигнала.

Свободный металл. Была использована модель (6). На рис.2 приведен график для расчета  $E_{\alpha}$  и  $C$  в случае использования царсководочных и цианистых растворов. Термические константы сведены в таблице. В случае высушивания растворов золото в виде свободного металла испаряется путем димера  $Au_2$ , с последующей диссоциацией в пламени. На возможность двухступенчатого процесса атомизации было указано в /7/. Диаграмма уровней энергий для испарения золота в атомизаторе печь-пламя приведена на рис.3.

Карбиды золота. При температурах печи выше точки плавления золота имеет место двухмодальный сигнал, образование которого можно объяснить лишь взаимодействием углерода с золотом. Двухмодальные сигналы наблюдали также в /1,5/, а на возможность образования карбидов указано в /1/. Поскольку местоположение двух максимумов не воспроизводится, для определения  $E_{\alpha}$ , отождествляемой с теплотой диссоциации карбида, была использована модель (8). Экспериментально процесс испарения был прерван после образования второго максимума. Затем при новом включении было определено  $T_{lo}$  и построен график для расчета  $E_{\alpha}$  (рис.4).

Образованием карбидов золота можно объяснить гашение абсорбции золота в обогащенном горючим газом пламени пропан-воздух в виде реакции на частичках углерода (хемисорбция) и низкую скорость испарения золота из рудной пробы в смеси с угольным порошком. Полученные термические константы для золота сведены в таблице. В таблице указано также среднее время жизни частицы  $\tau_{ср.ж.}$ , характеризующее летучесть элемента, которое определялось как обратная величина, найденная из уравнения Аррениуса /6/.

Поскольку эксперименты при определении  $E_{\alpha}$  с использованием атомизатора печь-пламя были проведены при возможном нарушении термодинамического равновесия, то полученные значения  $E_{\alpha}$  должны рассматриваться как оценочные. Для того, чтобы разность температур газа в аналитической зоне и печи была меньшей, использовали горелку обычного типа /4/.

Изучение механизма атомизации золота из графитовой печи в пламя позволило выбрать оптимальные условия методик определения золота в различных материалах с применением атомизатора печь-пламя, правильно интерпретировать получаемые результаты и выбрать способ

## Полученные оценки термических констант для золота

Соединение	$T_{по}, C$	$E_a, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$C, c^{-1}$	$\tau_{ср. ж}, c$
Трихлорид золота, $AuCl_3$	$160 \pm 10$	$3,8 \pm 0,3$		
Моноклорид золота, $AuCl$	$310 \pm 10$	$7,8 \pm 0,7$	$1,8 \cdot 10^3$	$0,71 \cdot 10^{-3} \exp\left[\frac{33000}{RT}\right]$
Свободное золото (из царско-водочного раствора)	$980 \pm 30$	$35 \pm 4$	$0,49 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-4} \exp\left[\frac{146000}{RT}\right]$
Свободное золото (из цианистого раствора)	$980 \pm 30$	$35 \pm 4$	$0,37 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^{-4} \exp\left[\frac{146000}{RT}\right]$
Свободное золото (из органического раствора)	$980 \pm 30$	$45 \pm 4$		
Карбид золота	$1340 \pm 30$	$66 \pm 5$		

обработки сигналов при анализе.

### Л и т е р а т у р а

1. Валл Г.А., У сольцева М.В. Пронин В.А., Шипицин С.А., Скудаев Ю.Д., Юделевич И.Г. - "Изв.СО АН СССР, вып.5. Сер.хим.наук", 1974, № 12.
2. Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др. Термические константы веществ. Вып.6., ч.1, М., ВИНТИ, 1972.
3. Меньшиков В.И., Ларионов В.Б. - Наст.сборник.
4. Меньшиков В.И., Малых В.Д. - В кн.: Геохимические методы поисков. Методы анализа. Иркутск, 1977.
5. Rubeska J., Kogekova J., Weiss I. - "Atom. Absorp.Newsletter", 1977, v.16, No.1, p.1-3.
6. Stefanakos E.K., Fadl A.A., Tinder R.E. - "Surface Sci.", 1971, v.28, p.221-228.
7. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Langford C.H. - "Anal.Chem.", 1976, v.48, No.12, p.1792-1807.

#### ABOUT THE ATOMISATION MECHANISM OF GOLD

V.I.Menshikov, V.D.Tsykhansky, V.D.Malykh

There is a new mathematical model for the impulse vaporisation process in atomic absorption spectrometry. The atomisation mechanism was investigated on samples in an atomiser furnace-flame. Defined were values of activation energy of gold and compounds by a new technique. The vaporisation was found as:  $AuCl_3$ ,  $AuCl$ ,  $Au_2$ ,  $Au_xCy$ .

Г.С. П л ю с н и н

Измерения изотопного состава свинца в подавляющем большинстве лабораторий мира выполняются однолучевым методом. Наличие только одного канала регистрации существенно упрощает конструкции приемника масс-спектрометра и схему измерительного тракта, что облегчает сочленение с ЭВМ и работу в диалоговом режиме с ней. Однако остается ряд проблем в изотопном анализе, которые невозможно решить, используя приборы в традиционном однолучевом исполнении.

Исследованиями последних лет /7,9,12/ выявлен существенный вклад дискриминации изотопов в процессе испарения пробы в общую аналитическую погрешность масс-спектрометрического изотопного анализа. С целью ее нейтрализации в измеренные изотопные отношения можно ввести поправку на фракционирование, если какое-то из отношений заранее известно или строго обусловлено, как это принято для стронция /4/. Задача усложняется, если элемент, в данном случае свинец, не содержит совсем или содержит лишь один изотоп, абсолютное количество которого в природе остается неизменным ( $^{204}\text{Pb}$ ). Устранение влияния дискриминации при изотопном анализе свинца в настоящее время достигается применением техники "double spike" /6,10,11/. Суть метода в том, что к анализируемой пробе добавляется синтетический стандарт из двух изотопов ( $^{204}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}$ ) с известным отношением и в строго определенном количестве. Измерив изотопный состав полученной смеси, можно рассчитать величину изотопного смещения, обусловленного дискриминацией и ввести в конечный результат соответствующую поправку. То-есть, по аналогии с изотопным анализом стронция, производится нормализация измеренных отношений по избранному стандартному

образцу. Внедрение метода " double spike " позволяет улучшить метрологические характеристики изотопного анализа и довести суммарную погрешность анализа до 0,05% относительных /I0,II/.

Однако широкого распространения новая технология не получила по ряду причин: значительно усложнился весь ход анализа, потребовался специально для этой цели изготовленный стандарт, не гарантирующий межлабораторного соответствия, и, главное, дискриминационные эффекты невозможно таким методом вычислить и полностью устранить, а нормализация отношений по какой-то произвольно выбранной константе, различающейся от лаборатории к лаборатории, остается малоэффективной полумерой.

Принимая во внимание все изложенное, представляется целесообразным исследовать альтернативный подход, основанный на двухлучевых компенсационных измерениях /2/.

При изотопных анализах свинца двухлучевым методом экспериментатор располагает шестью измеренными изотопными отношениями:

$$\frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \text{ изм.}; \frac{^{204}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \text{ изм.}; \frac{^{204}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} \text{ изм.}; \frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} \text{ изм.}; \frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \text{ изм.}; \frac{^{207}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} \text{ изм.},$$

которые с учетом коэффициентов согласования измерительных трактов ( k ) и степени дискриминации ( f ) могут быть записаны:

$$\frac{^{204}\text{Pb}}{fk \ 1,00489 \ ^{206}\text{Pb}} ; \frac{^{204}\text{Pb}}{fk \ 1,00733 \ ^{207}\text{Pb}} ; \frac{^{204}\text{Pb}}{fk \ 1,00976 \ ^{208}\text{Pb}} ;$$

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{fk \ 1,00484 \ ^{208}\text{Pb}} ; \frac{^{207}\text{Pb}}{fk \ 1,00241 \ ^{208}\text{Pb}} ; \frac{f \ 1,00242 \ ^{207}\text{Pb}}{k \ ^{206}\text{Pb}},$$

где z = I,00489, I,00733, I,00976, I,00484 и т.д. - коэффициенты, учитывающие разницу в массовых числах фракционирующих изотопов. Они рассчитываются по формуле

$$z = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}.$$

Теперь попытаемся определить пересчетный коэффициент ( n ) по различным изотопным отношениям.

$$n_1 = \frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} \text{ изм.} \cdot \frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \text{ изм.} : \frac{^{204}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} \text{ изм.} = \frac{1,0000063}{fk} = \frac{1}{fk};$$

$$n_2 = \frac{^{207}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} \text{ изм.} \cdot \frac{^{204}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \text{ изм.} : \frac{^{204}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} \text{ изм.} = \frac{1,0000023}{fk} = \frac{1}{fk};$$

$$n_3 = \frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \text{ изм.} \cdot \frac{^{204}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \text{ изм.} : \frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \text{ изм.} = \frac{f \cdot 1,0000081}{k} = \frac{f}{k};$$

$$n_B = \frac{^{207}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} \text{ изм.} : \frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \text{ изм.} : \frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} \text{ изм.} = \frac{k \cdot 1,0000041}{f} = \frac{k}{f}.$$

Учитывая абсолютные значения измеряемых сигналов, следует признать, что с наибольшей точностью будет определен  $n_B$ . После многократного прямого измерения коэффициента согласования измерительных трактов масс-спектрометра ( $k$ ) по одному из анализируемых пиков нетрудно оценить степень дискриминации ( $f$ ) прямо в ходе анализа

$$f = \frac{k}{n_B}.$$

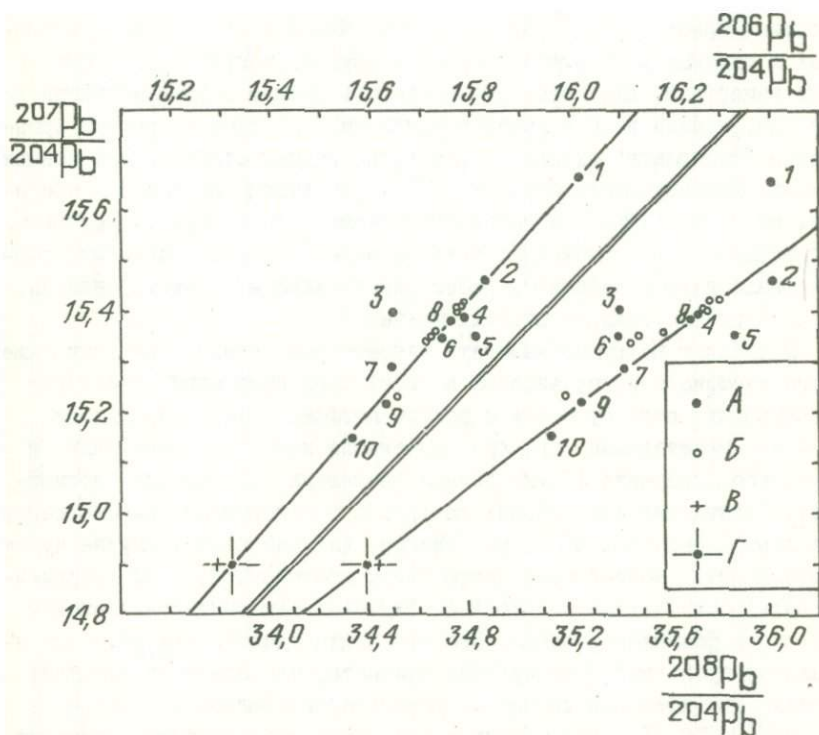
Далее выполняются вычисления каждого из изотопных отношений для получения первичных результатов без поправки на фракционирование

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{1}{n_B} : \frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \text{ изм.} = \frac{f^2 \cdot 1,00489 \cdot ^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}};$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{1}{n_B} : \frac{^{204}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \text{ изм.} = \frac{f^2 \cdot 1,00733 \cdot ^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}};$$

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{1}{n_B} : \frac{^{204}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}} \text{ изм.} = \frac{f^2 \cdot 1,00976 \cdot ^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}.$$

И, наконец, вводится поправка на дискриминацию, чтобы исключить влияние фракционирования полностью или привести к какому-то одному заранее обусловленному уровню. Для этого полученные значения изотопных отношений надо разделить на  $f^2 z$ . Крайне



Зависимость регистрируемых изотопных отношений свинца от степени фракционирования. А - данные /1/ по лабораториям Советского Союза (1-ВИМС, Москва; 2 - ВИМС, Москва; 3 - КазВИРГ, Алма-Ата; 4-МГУ, Москва; 5-ИГЭМ, Киев; 6-ВСЕГЕИ, Ленинград; 7-ИГЭМ, Киев; 8-ИГЭМ, Москва; 9-КазИМС, Алма-Ата; 10-ГЕОХИ, Москва), Б - наши данные, полученные в результате описанного эксперимента (табл. ), В - значения, полученные в результате исключения влияния дискриминации, Г - предполагаемые абсолютные значения изотопных отношений.

важно для геохимии и геохронологии то, что метод позволяет получать абсолютные значения изотопных отношений в различных природных материалах. Рассмотрим это на примере Всесоюзного изотопного стандарта  $Pb^{204}$ -70.

Азотнокислый свинец в количестве 8-10 мкг наносился на ионизатор с цирконо-силикатным эмиттером стандартного трехленточного ис-

точника ионов масс-спектрометра типа MI-120I. Каждый из приведенных в таблице результатов является средним в группе из 200 частных измерений. Для того, чтобы оценить диапазон дискриминации по массам, анализ вели с момента появления сигналов до первых признаков "выгорания" свинца, когда резко падает стабильность ионных токов. Интенсивность сигнала  $^{204}\text{Pb}$  на выходе менялась в пределах от 70 до 110 мв. С целью сокращения времени на проведение эксперимента в промежутках между измерениями кратковременно форсировали нагрев образца. Затем перед за мерами убрали накалы, доводя ионные токи до рабочих значений.

В таблице нетрудно заметить закономерное увеличение доли тяжелого изотопа к концу анализа во всех трех измеренных изотопных отношениях, согласующееся с ростом коэффициента дискриминации ( $f$ ). Значительные пределы изменения изотопных отношений в процессе испарения 10 мкг свинца заставили предположить возможность появления еще больших разбросов в измерениях при нанесении на ленту-ионизатор 20-50 мкг свинца, так как в этом случае чувствительность масс-спектрометра будет достаточной, чтобы зафиксировать самые первые и наиболее глубокие заключительные стадии процесса фракционирования. Все это подтвердилось при экспериментальной проверке. Поэтому надо признать, что одной из основных причин значительной дисперсии результатов анализа стандарта  $\text{Pb}^{204}$ -70 /I/, полученных в различных лабораториях, является масс-дискриминация в ходе измерений и ее устранение имеет весьма существенное значение (рис.).

Результаты измерений стандарта, полученные в различных лабораториях страны, ложатся вдоль прямой линии, характеризующей процесс инструментальной дискриминации. Все данные, располагающиеся непосредственно на прямой равнооточны, одинаково правильны независимо от частных значений. Их положение на графике определяется только качеством эмиттера, количеством анализируемого вещества и скоростью испарения пробы. Сохранять строго неизменными в течение длительного времени эти три условия проведения изотопных анализов крайне трудно даже в одной лаборатории, и обнаруженное различие в результатах измерения одной стандартной пробы, достигающее 3,2% относительных, вполне закономерно.

Аналогичные значения различий отмечены для международного стандарта Брокен-Хилл, измеренного в лучших лабораториях США, Англии и Канады /3/. Тем удивительнее сама возможность выполнения

Результаты измерения изотопного состава свинца стандарта  $Pb^{204}_{-70}$ 

Время	Результаты измерений без учета дискриминации			$\frac{f}{K}$	f	f <sup>2</sup>	Результаты измерений с учетом дискриминации		
	$\frac{206_{Pb}}{204_{Pb}}$	$\frac{207_{Pb}}{204_{Pb}}$	$\frac{208_{Pb}}{204_{Pb}}$				$\frac{206_{Pb}}{204_{Pb}}$	$\frac{207_{Pb}}{204_{Pb}}$	$\frac{208_{Pb}}{204_{Pb}}$
с <sup>35</sup>	15,656	15,226	35,168	1,0383	1,00767	1,01540	15,343	14,885	34,300
II <sup>20</sup>	15,713	15,341	35,445	1,0418	1,01106	1,02224	15,296	14,897	34,339
II <sup>40</sup>	15,720	15,354	35,469	1,0422	1,01145	1,02303	15,291	14,898	34,335
I2 <sup>00</sup>	15,728	15,363	35,572	1,0425	1,01174	1,02362	15,290	14,899	34,415
I3 <sup>00</sup>	15,768	15,403	35,733	1,0438	1,01310	1,02637	15,287	14,897	34,478
I3 <sup>20</sup>	15,769	15,403	35,745	1,0439	1,01312	1,02641	15,288	14,897	34,489
I3 <sup>40</sup>	15,770	15,416	35,751	1,0440	1,01320	1,02657	15,286	14,907	34,489
I4 <sup>00</sup>	15,776	15,423	35,797	1,0442	1,01339	1,02696	15,285	14,908	34,520
$\bar{x}_8$	15,736	15,306	35,369				15,296	14,899	34,421
$\sigma_8$	$\pm 0,041$	$\pm 0,004$	$\pm 0,217$				$\pm 0,018$	$\pm 0,007$	$\pm 0,080$
$\bar{x}_7$	15,749	15,366	35,646				15,289	14,900	34,438
$\sigma_7$	$\pm 0,028$	$\pm 0,033$	$\pm 0,146$				$\pm 0,003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,072$

Анализ выполнен на масс-спектрометре типа ММ-1201. Коэффициент согласования измерительных трактов (к) равен 0,9705 при входных сопротивлениях  $10^4 \Omega$ . В качестве регистрирующего устройства использован цифровой вольтметр В 2-22 с выходом на цифронпечать МПУ 16-3.

исследований, связанных с тончайшими вариациями изотопного состава свинца в пределах одного рудного месторождения /8/ и даже одного кристалла галенита /5/, когда требуется точность измерений порядка 0,01-0,03%, то-есть далеко за пределами разумно возможного.

После введения поправки на фракционирование (табл.) погрешность анализа сокращается по меньшей мере в 2-3 раза. При этом в данных, свободных от наложенной дискриминации, обнаруживается закономерное падение отношения  $^{206}\text{Pb} : ^{204}\text{Pb}$  и рост отношения  $^{208}\text{Pb} : ^{204}\text{Pb}$  к концу испарения. Очевидно, в данном случае проявляется не учитываемое нами разделение тяжелых изотопов свинца  $^{206}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}$ . Оно не чувствуется при масс-спектрометрических измерениях до тех пор, пока не приступают, в силу каких-то причин, к форсированию процесса испарения и, как следствие, ускорению процесса дискриминации. Этим обстоятельством вызвано небольшое смещение рассчитанных абсолютных значений изотопных отношений с прямой дискриминации (рис.). Но серьезного значения указанный факт не имеет, поскольку при обычном анализе фракционирование обнаруживает на порядок меньшую амплитуду.

Таким образом, техника двухлучевых измерений позволяет радикально устранить влияние масс-дискриминации и обеспечить получение абсолютных значений изотопных отношений при анализе свинца, чего невозможно добиться с помощью однолучевого метода.

#### Л и т е р а т у р а

1. Донцова Е.И., Зыков С.И., Гриненко В.А., Артемов Ю.М. - "Геохимия", 1974, № 6.
2. Плюснин Г.С. - В кн.: Геохимические методы поисков. Методы анализа. Иркутск, 1977.
3. Ричардс Дж.Р. - В кн.: Геохронология и проблемы рудообразования. М., "Наука", 1977.
4. Фор Г., Пауэлл Дж. Изотопы стронция в геологии. Пер. с англ., М., "Мир", 1974.
5. Austin C.F., Slawson W.F. - "Amer. Miner.", 1961, v.46.
6. Compston W., Oversby V.M. - "J. Geophys. Res.", 1969, v.74, p.4338.
7. Cumming G.L., Burke M.D., Tsong F., McCullough H. - "Can. Journ. Phys.", 1971, v.49, p.956.

8. Murthy V.R., Patterson C.C.-"Econ.Geol.", 1961, v.56, p.59.
9. O z a r d J.M., R u s s e l l R.D.-"Earth Planet.Sci.Lett", 1970, v.8, p.331.
10. R u s s e l l D.R.-"J.Geophys.Res.", 1971, v.76, p.4949.
11. R u s s e l l R.D.-"Geochem.Journ.", 1975, v.9, No.1, p.47.
12. S i n h a A.K., D a v i s G.L., H a r t S.R., K r o g h T. In: Carnegie Inst.Year Book, 1970, v.69, p.386.

#### THE TWO-BEAM METHOD ANALYSIS OF LEAD ISOTOPES

G.S.Plyusnin

The traditional single-beam method does not rid of instrumental mass discrimination. Thereof correct analyses depend on quantity, quality of emitter and evaporation rate, The two-beam method and that of computation provide data without fractionation. The method is proving on an example of isotope standard Pb<sup>204</sup>-70.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ПОЛОС АМФИБОЛОВ,  
УЧИТЫВАЮЩАЯ ВАКАНСИИ

И.Л. Лапидес, Т.А. Валетов

Метод ИК-спектроскопии широко применяется для оценки заселенностей неэквивалентных структурных позиций в некоторых ОН-содержащих минералах /1,2/. Причем для маложелезистых разновидностей он является практически основным, поскольку анализ меебауэровского спектра в этом случае затруднителен.

Основой для расчета заселенностей структурных позиций в амфиболах является модель Барнса-Стренса /3/, которая хорошо объясняет особенности ИК-спектров амфиболов, имеющих в октаэдрических позициях не более двух видов катионов. Так, в соответствии с моделью амфиболы куммингтонит-грюнеритового и тремолит-актинолитового ряда имеют 4-компонентную полосу гидроксила, возникающую из-за возможности образования в позициях  $(M_1+M_3)$  4 видов конфигураций катионов:  $A=3Mg$ ;  $B=2MgFe^{2+}$ ;  $C=2Fe^{2+}Mg$ ;  $D=3Fe^{2+}$ . Однако в том случае, когда в  $(M_1+M_3)$  - позиции входит третий катион, ИК-спектр значительно усложняется и его интерпретация не всегда однозначна. Кроме того, в модели Барнса-Стренса не учитывается возможное влияние на группировку  $(M_1M_3M_1)$  - ОН дальних координационных сфер, дефектности структуры.

Спектры одних амфиболов совершенно не укладываются в модель Барнса-Стренса, анализ спектров других с этих позиций приводит к неудовлетворительным результатам. Настоящая работа посвящена изучению именно таких амфиболов - рихтеритов и арфведсонитов. Методика регистрации спектра и разложения на ЭВМ была описана ранее /4/. Составы рихтерита взяты из работы /5/, а арфведсонитов - по Коваленко и др. /6/.

ИК-спектр рихтерита в области валентных колебаний гидроксила

Т а б л и ц а I

Соотнесение и параметры OH-полос в рихтеритах\*

Полоса	, $\text{см}^{-1}$	$\Delta I/2, \text{см}^{-1}$	$M_I M_3 M_I$	Позиция А
B+E	3649-3651	20	MgMgFe	вакантна
A	3669-3671	13	MgMgMg	"-
(B+E)'	3702-3704	26	MgMgFe	заселена
A'	3724-3726	26	MgMgMg	"-

\* Классификация полос, по /9/. Штрих - катионные конфигурации с заселенными позициями А.

состоит из двух отчетливых групп полос - первая в области 3650-3670  $\text{см}^{-1}$ , вторая - 3690-3730  $\text{см}^{-1}$  (рис.1). Исходя из химического состава рихтеритов, согласно модели Барнса-Стренса, можно было ожидать не более двух полос в области 3650-3670  $\text{см}^{-1}$ . Впервые на высокочастотную группу полос в спектрах синтетических Na-тремолите и рихтерите обратили внимание Руботам и Фармер /7/, связав этот факт с различной заселенностью позиции А в амфиболе. Опубликованные спектры /1,3,9/ и наши данные для амфиболов с вакантной позицией А либо не имеют полос вблизи 3700  $\text{см}^{-1}$ , либо интенсивность их мала. Сдвиг частоты на  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$  может возникнуть из-за электростатического поля катионов  $\text{K}^+$  или  $\text{Na}^+$  в позиции А, причем эти катионы из-за больших размеров позиции могут быть делокализованы /8/. Поэтому разные положения катиона в А существенно скажутся на его взаимодействии с гидроксилом, что даст в итоге разные величины сдвига OH-полос. Таким образом, имеется достаточно оснований считать, что в исследованных рихтеритах соотнесение OH-полос необходимо проводить с учетом влияния катиона в позиции А. Спектры двух рихтеритов (рис.1) были разложены на 4 индивидуальные полосы. Исходя из химического состава, можно ожидать появления только полос, соответствующих группировкам MgMgMg и MgMgFe, без разделения  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  из-за малого содержания железа. С учетом этого интерпретация ИК-спектров рихтерита будет выглядеть следующим образом (табл.1).

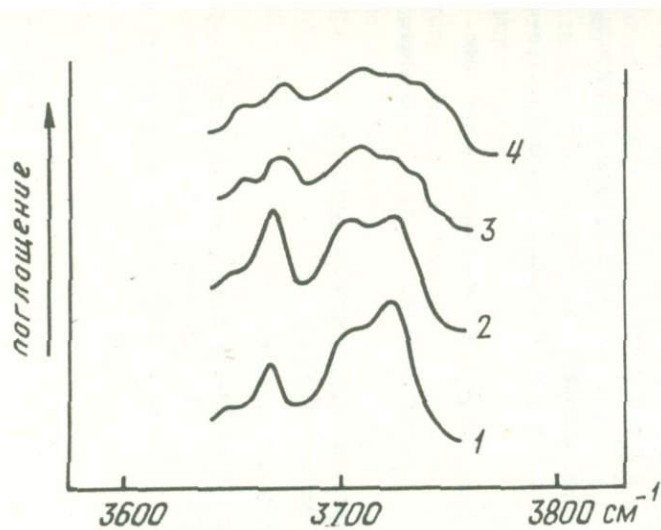
Соотнесение ОН-полос в арфведсонитах с учетом заселения позиции А

Частота, см <sup>-1</sup>	Полоса	Катионная группировка	Позиция А
3616-3621	D	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup>	вакантна
3627-3632	F+G	Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> Mg + Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> Mg	"-
3640-3645	H'	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	заселена
3648-3650	D'	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup>	"-
3651-3656	(F+G)'	Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> Mg + Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> Mg	"-
3670-3675	(E+B)'	MgMgFe <sup>2+</sup> +MgMgFe <sup>3+</sup>	"-

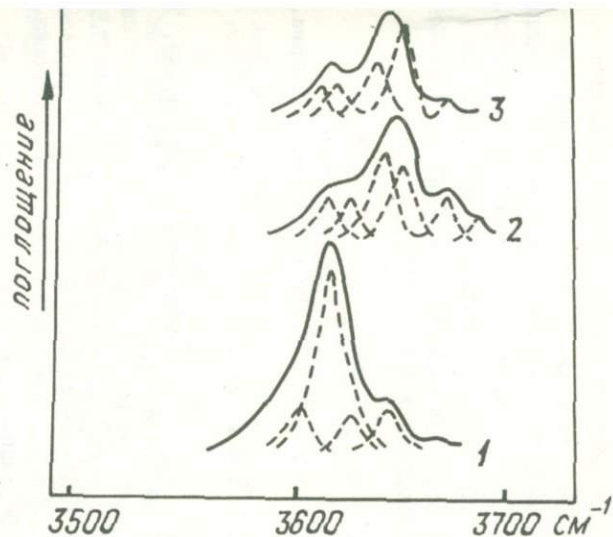
Расчет заселенностей ( $M_1+M_3$ ) - позиций, проведенный на основании такого соотнесения, не противоречит данным химического анализа.

Перейдем к рассмотрению ИК-спектров арфведсонитов (рис.2). По проявлению самых интенсивных полос арфведсониты делятся на две группы: для одной регистрируется полоса 3648-3650 см<sup>-1</sup>, для другой - две полосы 3640-3645 см<sup>-1</sup> и 3651-3656 см<sup>-1</sup>. Наличие в спектрах преимущественно железистых арфведсонитов наиболее интенсивных полос в области 3640-3656 см<sup>-1</sup> не находит своего объяснения в модели Барнса-Стренса, согласно которой в этой области должны проявляться группировки MgMgFe<sup>2+</sup> и MgMgFe<sup>3+</sup>. Расчет заселенности октаэдрических позиций по этой модели приводит к существенному (в 3-4 раза) завышению магния по сравнению с результатами химического анализа. Поэтому естественно рассмотреть соотнесение по аналогии с интерпретацией ИК-спектров рихтеритов. Доводы о влиянии катиона в позиции А на сдвиг частоты ОН-полос сохраняются и в случае арфведсонитов, хотя величина этого сдвига будет определяться особенностями структуры и составляет для приведенной интерпретации величину порядка 30 см<sup>-1</sup> (табл.2). При таком соотнесении расчет заселенностей октаэдрических позиций в арфведсонитах согласуется с результатами химического анализа.

Рибекиты, у которых позиция А по классическим структурным моделям вакантна, имеют 4-компонентную полосу поглощения гидроксила (рис.2). Спектр хорошо интерпретируется в рамках модели Барнса-Стренса.



Р и с. 1. ИК-спектры рихтеритов в области валентных колебаний гидроксила.



Р и с. 2. ИК-спектры рибекита (1) и арфведсонитов (2,3) в области валентных колебаний гидроксила.

В заключение отметим, что природа и характер распределения разных видов ячеек структуры в минерале и вопрос о соотношении этого явления с возможным распадом твердого раствора требует дальнейшего изучения с привлечением ряда других методов исследования. В случае обнаружения распада твердого раствора на два амфибола предложенная интерпретация спектра сохраняет свою силу и позволяет изучать распределение катионов в каждой фазе.

#### Л и т е р а т у р а

1. V a n s c r o f t G.M., B u r n s R.G. - "Mineral.Soc.Amer.Spec. Pap.2, 1969.
2. V e d d e r W., W i l k i n s R.W.T. - "Amer.Mineral.", 1969, v.54.
3. B u r n s R.G., S t r e n s R.G.J. - "Science", 1966, v.153, No.3738.
4. Л а п и д е с И.Л., В а л е т о в Т.А. - В кн.: Ежегодник-1974 СибГЕОХИ, Новосибирск, "Наука", 1976.
5. С а м о й л о в В.С., Г о р м а ш е в а Г.С. - "Зап.Всесоюз. минер.о-ва", 1975, ч.104, вып.2.
6. К о в а л е н к о В.И., В л а д ы к и н Н.В., Л а п и д е с И.Л., Г о р е г л я д А.В. - В кн.: Щелочные амфиболы редкометалльных гранитоидов. Новосибирск, "Наука", 1977.
7. R o u b o t h a m G., F a r m e r V. - "Contribs.Mineral.Petrology", 1973, v.38, No.2.
8. P a r i k e J.J., R o s s M., C l a r k J.R. - "Mineral.Soc. Amer.Spec.Pap.2, 1969.
9. S t r e n s R.G.J. - In: Infrared Spectra of Minerals. London, 1974, p.305-330.

#### CORRECTION FOR VACANCY INTERPRETATION OF AMPHIBOLE HYDROXYL STRETCHES

I.L.Lapides, T.A.Valetov

There is an interpretation of IR-spectrum ( $3400-3800 \text{ cm}^{-1}$ ) of amphiboles occupying partly or fully position A. The cations content in the octahedral position calculated on this basis agrees with chemical analysis.

А.А. К а ш а е в, С.Б. Б а з а р о в а, Э.А. З е л ь б с т

Изучение природной слюды состава

$(K_{0.92} Na_{0.08} Ca_{0.01})_{1.0} (Mg_{1.34} Fe^{2+}_{0.71} T^{4+}_{0.67} Fe^{3+}_{0.09} Al_{0.19})_{3.0} (Si_{2.69} Al_{1.31})_{4.0} O_{10} (O_{1.25} OH_{0.71} F_{0.04})_{2.0}$   
 из ксенокристов щелочных базальтов (МНР), предоставленной авторам Н.В.Владыкиным, представляет интерес с точки зрения выяснения некоторых вопросов структурной кристаллографии и кристаллохимии слюд.

Во-первых, исследуемый образец  $Ti$  - биотита является слюдой с максимальным содержанием титана, известной в литературе. Содержание  $TiO_2$  в нем составляет  $\approx 13\%$ , тогда как у /1/ 8,7% и в искусственно полученных слюдах 8,5% и 9,16%, соответственно /2,3/. Поэтому интересно исследование этого образца для уточнения координации титана.

Во-вторых, образец принадлежит полиморфной модификации  $2M_1$ , то есть обычной "мусковитовой" структуре. Сам факт существования триоктаэдрических слюд в  $2M_1$  долгое время требовал рентгеноструктурного доказательства. Только в 1975 г. Такеда и Росс /6/ уточнили кристаллическую структуру биотита  $2M_1$ , и это пока единственно надежно установленный для биотитов тип  $2M_1$ . В нашем образце титана содержится вдвое больше, чем в /6/.

В данной статье приводятся некоторые результаты рентгеноструктурного изучения триоктаэдрической высокотитановой слюды  $2M_1$ .

Рентгенометрические данные образца (табл. I) хорошо отвечают политипу  $2M_1$ .  $0Ti$  - биотит  $2M_1$  имеет параметры элементарной ячейки:  $a = 5,36\text{ \AA}$ ,  $b = 9,21\text{ \AA}$ ,  $c = 20,08\text{ \AA}$ ,  $\beta = 95^\circ 28'$ , пространственная группа  $C2/C$  или  $Cs$ . Электронограммы монокристаллов подтверждают значения параметров  $a$  и  $b$ .

Т а б л и ц а 1  
Рентгенометрические данные  $2M_T$  Ti - биотита

hkl	d, Å	J	hkl	d, Å	J	hkl	d, Å	J
002	11,03 $\beta$		11 $\bar{5}$	3,16	1		2,27	3
	10,03	10	025	3,03	4		2,18	4
023	4,64	0,5	115	2,92	3		2,00	2
	3,80	2	11 $\bar{6}$	2,82	2		1,91	1
114	3,68 $\beta$	4		2,69	9		1,84	1
	3,54	5		2,64	1		1,65	2ш
024	3,34	10		2,50	4		1,60	5
006								
114	3,27	4		2,45	1		1,535	4ш

Условия съемки: Камера рентгеновская РКУ-114, Fe - излучение без фильтра, экспозиция 12 часов.

Экспериментальный набор структурных амплитуд получен из разверток слоевых линий  $0kl$ ,  $hol$  -  $h6l$  (213 рефлексов) на гониометре КФОР исправлением интенсивностей на факторы поляризации и Лорентца. При уточнении структуры в качестве исходных были использованы координаты, приведенные в работе /6/ как для биотита  $2M_T$ , так и для биотита 1М. Оба варианта дают примерно одинаковые конечные результаты. Значения координат при факторе недоверности  $R = 0,128$  приведены в табл.2. В табл.3 представлены межатомные расстояния.

Т а б л и ц а 2  
Координаты атомов Ti - биотита  $2M_T$

	$f_{am}$	x	y	z	Ст.откл. x	Ст.откл. y	Ст.откл. z
M1	18	0,750	0,250	0,00	0,00	0,00	0,00
M2	18	0,241	0,073	0,00	0,015	0,026	0,014
K	18	0,0	0,100	0,25	0,0	0,026	0,0
T1	14	0,461	0,248	0,1377	0,024	0,035	0,023
T2	14	0,966	0,408	0,1386	0,022	0,035	0,021
O <sub>11</sub>	8	0,744	0,299	0,1572	0,041	0,046	0,036
O <sub>21</sub>	8	0,224	0,355	0,1713	0,042	0,044	0,040
O <sub>22</sub>	8	0,429	0,087	0,1643	0,028	0,061	0,030
O <sub>31</sub>	8	0,424	0,225	0,0519	0,043	0,042	0,056
O <sub>32</sub>	8	0,954	0,412	0,0546	0,033	0,066	0,033
O <sub>4</sub>	8	0,931	0,069	0,0533	0,035	0,050	0,036

В работе /6/ титан статистически размещается в позициях  $M_I$  и  $M_2$ . Нами был также проверен и вариант размещения титана в тетраэдрах, но фактор недостоверности в этом случае выше ( $R = 0,164$ ).

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния в структуре  $2M_I Ti$  - биотита

Тетраэдрическая сетка			
$T_I - O_{II}$	1,595	$T_2 - O_{II}$	1,636
$T_I - O_{2I}$	1,729	$T_2 - O_{2I}$	1,594
$T_I - O_{22}$	1,694	$T_2 - O_{22}$	1,735
$T_I - O_{3I}$	1,714	$T_2 - O_{32}$	1,701
Среднее	1,660	Среднее	1,666
Октаэдрическая сетка			
		$M_2 - O_{3I}$	1,970
$M_I - O_{32}$	2,098	$M_2 - O_{32}$	2,084
$M_I - O_{3I}$	2,131	$M_2 - O_{3I}$	2,284
$M_I - O_4$	2,161	$M_2 - O_{32}$	2,064
Среднее	2,130	$M_2 - O_4$	2,049
		$M_2 - O_4$	1,880
		Среднее	2,05

Обращает внимание существенный перепад межатомных расстояний в октаэдрах, что особенно касается расстояний  $M_2 - O_{3I} = 1,97\text{Å}$  и  $M_2 - O_{3I} = 2,28\text{Å}$ . Аналогичное изменение наблюдалось и в работе /6/, но в меньшей степени. Возможно, это связано с повышенным содержанием титана, поскольку в титановых октаэдрах отмечается существенный разброс в значениях расстояний  $Ti - O$  (до  $0,6-0,7\text{Å}$ ) /9/. Средние значения  $M_I - O$  и  $M_2 - O$  несколько отличаются, как и в /6/, но связано ли это с упорядочением октаэдрических катионов, установить не удалось. Увеличенное среднее расстояние  $M - O$  в нашем образце, равное  $2,09\text{Å}$  по сравнению с биотитом  $2M_I: 2,076\text{Å}$  /6/ и с мусковитом  $2M_I: 1,932\text{Å}$  /5/, по-видимому, связано с содержанием титана.

Размеры тетраэдров у нашего образца  $T_I - O = 1,660\text{Å}$  и  $T_2 - O = 1,666\text{Å}$  несколько больше, чем у /6/ ( $T_I - O = 1,656\text{Å}$  и  $T_2 - O = 1,663\text{Å}$ ) и у /5/ ( $T_I - O = T_2 - O = 1,643 \pm 0,002\text{Å}$ ) в связи с большим содержанием  $Al$  в тетраэдрах ( $1,31$ ,  $1,15$  и  $0,98$  соответственно).

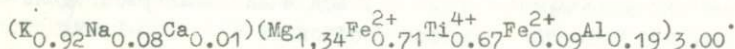
## Л и т е р а т у р а

1. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т.З. М., "Мир", 1966.
2. Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Пудовкина З.В. "Минералогическая кристаллохимия титана. М., "Наука", 1976.
3. Коваленко Н.И., Кашаев А.А., Знаменский Е.Б., Жукова Р.М. - "Геохимия", 1968, № II.
4. Тепикин В.Е. О координации титана в слюдах. Конституция и свойства минералов, вып. I. Киев, 1966.
5. Gü ven N. - "Z. Kristallogr.", 1971, 134, N 3-4, S. 196-212.
6. Takeda H., Ross M. - "Amer. Mineral.", 1975, v. 60, p. 1030-1040.

### X-RAY STRUCTURE STUDY OF Ti-BIOTITE

A.A.Kashaev, S.B.Bazarova, E.A.Zelbst

The crystal structure of a natural sample of  $2M_1$  biotite from alkaline basalt xenocryst (MPR) has been determined. The composition is:



$(Si_{2.69}Al_{1.31})_{4.0} \cdot (O_{1.25}OH_{0.71}F_{0.04})_{2.0}$ . The cell parameters of Ti-biotite are:  $a=5.3\text{\AA}$ ,  $b=9.21\text{\AA}$ ,  $c=20.08\text{\AA}$ ,  $\alpha=95^\circ 28'$ , space group  $c2/m$  or  $Cc$  and polymorphic modification  $2M_1$ .

The sample has been refined by using single-crystal counter intensity data of 213 reflections (okl, hol-h6l).

If Ti is in octahedrons then the R-factor is less than in case of tetrahedrons ( $R=0.128$ ,  $0.164$  respectively).

The octahedron size in Ti-biotite  $2M_1$  is  $1.97\text{\AA}$  and  $2.28\text{\AA}$ . There is no cation ordering in tetrahedrons.

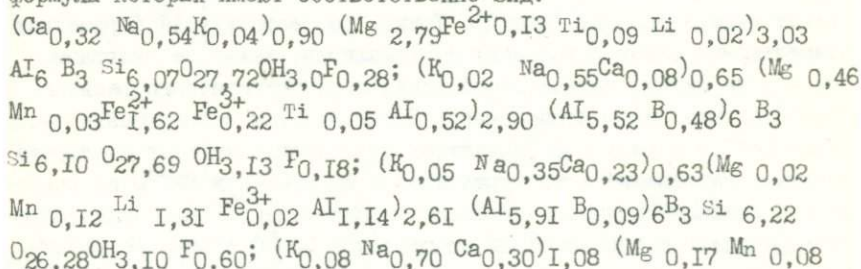
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТУРМАЛИНОВ НА ПАРАМЕТРЫ  
ИХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК

Л.А. Богданова, Г.Г. Афонина, Д.С. Глюк

Термическое исследование турмалинов проводилось немногими исследователями и ограничивалось получением кривых нагревания /2,5/ или измерением светопреломления и потери веса /3/. На кривых нагревания К.Куриленко /5/ фиксирует четыре, а А.В.Волошин /2/ пять эндотермических пиков ( $145-315^{\circ}$ ,  $430-480^{\circ}$ ,  $770^{\circ}$ ,  $945-975^{\circ}$ ;  $130-180^{\circ}$ ,  $220-350^{\circ}$ ,  $520-650^{\circ}$ ,  $740-840^{\circ}$ ,  $930-1050^{\circ}$  соответственно), которые они связывают с выделением воды из структуры турмалина. Исследователи отмечают сложность рентгенограмм продуктов дегидратации турмалинов, которые не поддаются расшифровке.

В некоторых образцах дегидратированных шерлов установлено наличие муллита, маггемита /3/ и гематита, а в эльбаитах - корунда /2/.

Задачей настоящей работы являлось рентгенографическое изучение продуктов термической обработки турмалинов. При температурах  $500-1000^{\circ}\text{C}$  с интервалом  $100^{\circ}$  были прогреты образцы дравита, шерла, эльбаита и ф-турмалина (ferric iron tourmaline), структурные формулы которых имеют соответственно вид:

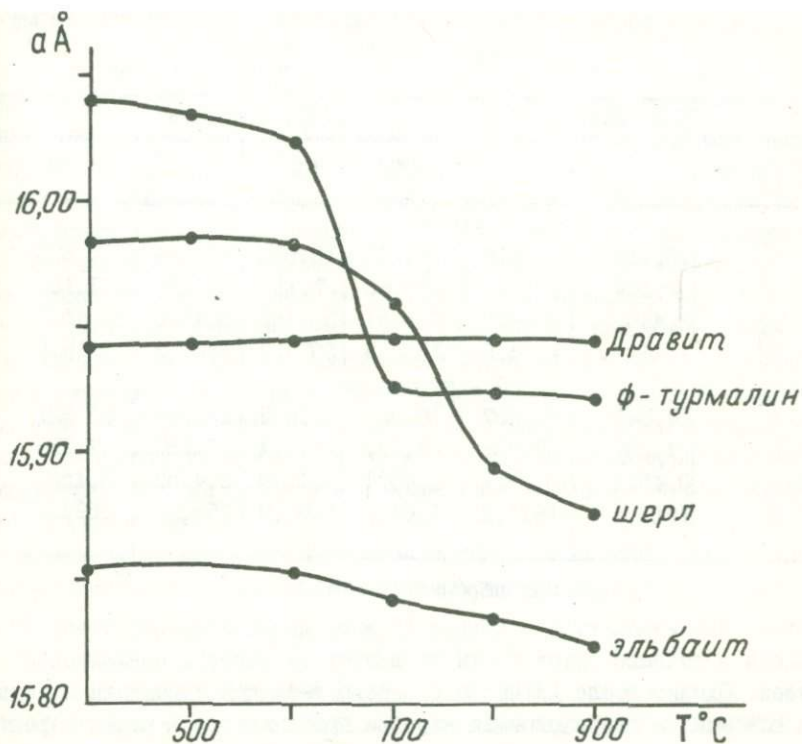


Li 0,04 Fe<sub>0,80</sub><sup>2+</sup> Fe<sub>0,80</sub><sup>2+</sup> Fe<sub>I,48</sub><sup>3+</sup>)<sub>2,49</sub> (Al<sub>5,09</sub> Ti<sub>0,11</sub> Fe<sub>0,80</sub><sup>3+</sup>)<sub>6</sub> В<sub>3,1</sub>  
 Si 6,30 O<sub>29,60</sub> OH<sub>I,28</sub> F<sub>0,12</sub>.

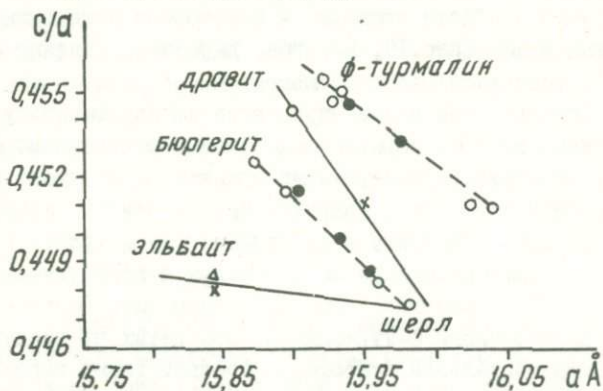
Термическая обработка образцов производилась на приборе, сконструированном в Институте геохимии СО АН СССР Д.С.Глюком на базе кулонометрического измерителя влажности газов. Установлено три цикла выделения воды: абсорбционной (100-200°C), цеолитной или канальной (500-550°C) и структурной (900-930°C). Рентгенографическое изучение продуктов термической обработки турмалинов производилось на установке ДРОН-I (Fe<sub>K $\alpha$ , $\beta$</sub>  - излучение). Параметры элементарных ячеек определялись по методу, описанному в работе /1/.

Результаты рентгенографического изучения дравита, подвергнутого прогреванию в течение 15 мин. при температурах 500-900°C, показали, что параметры его элементарной ячейки остаются постоянными при всех температурах прогрева (Рис.1). Они не изменяются и после 4-часового нагревания дравита при 800°C в потоке воздуха и гелия.

Нагревание шерла и ф-турмалина на воздухе в течение 15 мин в интервале температур 500-900°C приводит к значительным изменениям размеров их элементарных ячеек (Рис.1, таблица), которые, по данным химического анализа прогретых образцов, связаны с окислением Fe<sup>2+</sup>, заполняющего Mg-октаэдры. Следует отметить, что элементарные ячейки шерла, прогретого на воздухе при 900°C, и природного бюргерита /4/ (Fe<sup>3+</sup> заполняет Mg-октаэдры) имеют одинаковые размеры: a=15,873Å, c=7,187Å, c/a=0,4528. Прогретые при разных температурах (следовательно, окисленные в разной степени) шерлы на диаграмме c/a - a, на которой четко разделяются изоморфные серии турмалинов /1/, располагаются на линии, соединяющей шерл и природный бюргерит, между линиями изоморфных серий шерл-дравит и шерл-эльбаит (рис.2). Точки, соответствующие параметрам элементарных ячеек окисленных ф-турмалинов, лежат на диаграмме c/a - a на линии, параллельной линии шерл-бюргерит, но располагающейся выше линии шерл-дравит. В описываемом эксперименте окисление Fe<sup>2+</sup> в шерлах и ф-турмалинах происходило за счет кислорода воздуха. Нагревание этих турмалинов в вакууме при 800°C не привело к изменениям размеров их элементарных ячеек. Термическая обработка шерла и ф-турмалина на воздухе при 800°C в течение различного времени показала, что параметры элементарных ячеек наиболее



Р и с. 1. Изменение параметра  $a$  в зависимости от температуры. Прогрев на воздухе в течение 15 мин.



Р и с. 2. Параметры элементарных ячеек окисленных образцов шерла и ф-турмалина на диаграмме  $c/a - a$

Параметры элементарных ячеек турмалинов, подвергнутых термической обработке

Параметры элем. ячеек	Исходное состояние	Температура прогрева				
		500°	600°	700°	800°	900°
Шерл						
a Å	15,984	15,986	15,986	15,960	15,894	15,878
c Å	7,164	7,160	7,163	7,159	7,177	7,188
c/a	0,4482	0,4479	0,4481	0,4485	0,4516	0,4527
v Å <sup>3</sup>	1585,0	1584,8	1585,3	1579,3	1570,3	1569,5
ϕ - турмалин						
a Å	16,040	16,037	16,024	15,925	15,925	15,921
c Å	7,237	7,234	7,235	7,244	7,257	7,256
c/a	0,4512	0,4511	0,4515	0,4549	0,4557	0,4557
v Å <sup>3</sup>	1612,4	1611,2	1608,9	1590,9	1593,8	1592,8

Точность определения параметров - ± 0,005Å

интенсивно изменяются в первые 15 мин. Дальнейшая обработка образцов в течение суток почти не влияет на размеры элементарных ячеек. Однако после 16 часов прогрева рефлексы турмалина становятся слабыми, и дифракционная картина приближается к картине рентгеноаморфного вещества. Это явление может быть вызвано разупорядочением структуры при нагревании.

Прогревание альбита приводит к некоторому изменению размеров элементарных ячеек (рис.1), которое, вероятно, связано с окислением Mn<sup>2+</sup>, содержащегося в образце.

Рентгенографический анализ продуктов дегидратации турмалинов выявил наличие во всех образцах аморфной и рентгеноаморфной фаз. Кроме того, продуктом дегидратации дравита, прогретого на воздухе и в инертной атмосфере, является Mg- кордиерит, а шерла, прогретого на воздухе - муллит, в инертной среде - муллит и герценит, в восстановительной атмосфере (с углеродом в герметических золотых пробирках) - Fe-кордиерит, муллит и герценит. Рентгенограммы продуктов дегидратации ϕ-турмалинов, прогретых на воздухе, в инертной и восстановительной атмосфере, соответствуют герцениту, а альбитаов, прогретых в инертной атмосфере - муллиту, β - сподумену и α - SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, рентгенографическое изучение продуктов термической обработки турмалинов показало, что при их нагревании до температур дегидратации происходят изменения размеров элементарных ячеек, связанные с окислением  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  за счет кислорода воздуха. При отсутствии этих ионов или при исключении кислорода из внешней среды параметры элементарных ячеек турмалинов при их прогревании остаются постоянными. Это противоречит утверждениям А.В.Волошина /2/ и К.Куриленко /5/, что вода, выделяющаяся при нагревании турмалинов ниже температуры дегидратации, является структурной, и подтверждает ее абсорбционный и цеолитный характер. Кроме того, рентгенографическое изучение продуктов дегидратации турмалинов позволило впервые установить их фазовый состав. При этом наиболее интересным является переход дравита и шерла после дегидратации в Mg- и Fe-кордиерит, который происходит с сохранением мотива структуры и может быть отнесен к топотаксическому превращению.

Авторы благодарят В.М.Макагона за предоставленные для исследований образцы вместе с химическими анализами.

#### Л и т е р а т у р а

1. Афонин Г.Г., Макагон В.М., Владыкин Н.В., Петрова М.Г. - В кн.: Ежегодник-1974 СибГЕОХИ. Новосибирск, "Наука", 1976.
2. Волошин А.В. - В кн.: Конституция и свойства минералов, 1977, вып. II.
3. Коржинский А.Ф. - "Труды 5<sup>го</sup> совещания по эксперим. и техн. минералогии и петрографии", 1958.
4. Donnay G., Ingamells C.O., Mason B. - "Amer. Mineral.", 1966, v.51, No.1-2.
5. Куриленко П.С. - "Bull. Soc. Franc. Miner. Cristallogr.", 1950, t.73, N 1-3.

#### ON HEAT TREATMENT OF TOURMALINE

L.A.Bogdanova, G.G.Afonina, D.S.Gluk

There is the influence of heat treatment on cell dimensions of tourmaline with different chemical compositions. Tourmalines of the series of schorl-buergerite have been obtained. There are phase analysis of dehydration products of tourmalines. In particular, dehydration products of dravite are Mg-cordierite, but those of schorl in a reduced atmosphere are Fe-cordierite.

М.А. Михайлов, Д.С. Глюк, Т.В. Демина

Известно, что в ряде минералов вода играет кристаллохимическую роль, входя в структуры из-за стремления кристаллической постройки к электронейтральности. Так, в структуре берилла (и его изоструктурного аналога кордиерита) воде отводится роль буферных групп, передающих валентные усилия от крупных ионов-компенсаторов (щелочных и щелочно-земельных ионов), вошедших в каналы этой структуры, к неполностью насыщенным связям анионов кислорода /1/. О кристаллохимической роли воды говорят в частности и высокие температуры ее выделения из природных кристаллов: оба минерала, имея температуру инконгруэнтного плавления около  $1450^{\circ}\text{C}$ , выделяют первую порцию воды в интервале  $350-400^{\circ}\text{C}$  /3/, а вторую - при  $820-860^{\circ}$  (кордиерит /2/) и  $900-1180^{\circ}$  (берилл /3/). Причем структура минерала при этом лишь несколько искажается /4/. Следует отметить, что при теоретически предельном содержании воды в структуре берилла и кордиерита около 2% /5/ в природных кристаллах кордиерита отмечались содержания от 0,6 до 3,3% /6/, в выращенных гидротермальным способом кристаллах кордиерита - до 2,73% /7/, в природных бериллах - от 0,3 до 3% /5/. Кордиерит и берилл, полученные "сухими" методами (раскристаллизацией стекла, из расплава и из раствора в расплаве солей), считались безводными /8,9/. В то же время известен факт растворения небольших количеств воды в силикатных расплавах разных составов /10/. Причем И.А.Новохатским с соавторами /11/ определено, что даже при атмосферном давлении в расплавах системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и в ряде производственных шлаков содержится 0,026-0,061%  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Все вышесказанное позволяет предположить, что соединения, допускающие присутствие в своей структуре воды, выполняющей кристаллохимическую роль (в том числе

берилл и кордиерит), могут являться чувкими индикаторами такого важного физико-химического параметра среды, как содержание воды в системе.

Целью нашей работы было получение предварительных данных о содержании воды в кристаллах изумруда и кордиерита, синтезированных из раствора в расплаве (т.е. "сухим" методом), и в номинально безводных химреактивах, использующихся для синтеза этих кристаллов.

В этой связи следует отметить, что технические возможности выполнения подобной задачи уже существуют. В частности, Р.Вилкинс и В.Сабин /12/ обнаружили электролитическим методом и с помощью ИК-спектроскопии присутствие ОН-групп в обычно безводных силикатах: кианите, андалузите, силлиманите, гроссуляре, андрадите, широпе, диопсиде, адуляре, оливине, родоните и андезине. Количества выделившейся воды составляли при этом от 0,008 до 2,27%.

Для решения поставленной задачи мы использовали кулонометрический метод определения содержания воды из микронавесок, описанный в /13/. Для сравнения изучены также природные кристаллы аквамарина и кордиерита. Результаты исследований представлены в таблице.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Все исследованные соединения (в том числе исходные номинально безводные и синтезированные нами из раствора в расплаве) вне зависимости от условий хранения, квалификации (в случае реактивов), визуальной оцененной прозрачности и чистоты, степени измельчения содержат воду как в виде  $H_2O^-$ , так и  $H_2O^+$ .

2. Стехиометричная бериллу смесь окислов даже при предварительной прокатке при  $1500^{\circ}$  в течение 12 часов и при последующем хранении в стеклянной посуде с притертой пробкой содержит  $H_2O^+$ . Это, возможно, связано с адсорбционными свойствами порошка данной смеси.

3. У пиков, соответствующих содержанию  $H_2O^+$  в пробах 8, 10 и 26 (см.табл.), уровень фона нисходящей ветви выше (иногда значительно) уровня фона восходящей ветви, причем при выдержке пробы в течение 5-10 мин. при  $1200-1250^{\circ}$  уровень фона нисходящей ветви пика не падает. Это говорит о том, что  $H_2O^+$  полностью не удалена из этих проб при данных температурах.

4. Условия хранения существенно влияют на содержание  $H_2O^-$  в порошках проб (см.табл., пробы 25 и 26).

Результаты определения содержания воды

Вещество	2	Характеристика вещества	Навеска, мг	Содержания воды вес. %	
				H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
I	2	3	4	5	6
BeO	Исходные материалы	Реактив, "ч", ТУ 6-09-2560-72, порошок	4,5 3,5	не опр.* 3,3	3,6 6,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Реактив, "чда", "безводный", ТУ 6-09-426-70, порошок	13,7	0,45	0,9
SiO <sub>2</sub>		Реактив, "осч 12-4" ТУ 6-09-3370-73, гранулы размером 1,5-2 мм	3,1	0,3	6,8
MgO		Реактив, "осч 6-2", МРТУ 6-09-2673-73, порошок	22,0	не опр.*	0,4
MgF <sub>2</sub>		Реактив, "осч 8-2", ТУ 6-09-2675-73, порошок	3,7	3,2	2,6
CaCl <sub>2</sub>		Реактив, "ч.плавленый безводный", ГОСТ 4460-66, пористая масса	1,7	не опр.*	5,6
NaWO <sub>4</sub>		Реактив, "чда", плавленый при 900 <sup>0</sup> , дробленный, хранящийся в бюксе	34,4	не опр.*	0,03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Реактив, "чда", МРТУ 6-09-6250-69, порошок	30,7	0,04	0,09
2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> ***		Тонкий порошок, долго хранившийся в закрытой емкости, не прокаленный	2,8	1,8	3,6
3BeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ***		Тонкий порошок, прокаленный при 1500 <sup>0</sup> 12 час. хранился в закрытой емкости	52,35 110,1	не опр.* 0,004	0,03 0,05
Кордиерит обр. 198		Крист. 0,5-1 мм, полупрозрач.	7,2 25,9	0,15 не опр.*	0,05 0,03
			CaO-1,05%		

I	2	3	4	5	6
Кордиерит обр.203	Синтезированные кристаллы	Крист. 0,5-1,5 мм, прозр. CaO-1,52%	29,5 16,1	не опр.* не опр.*	0,08 0,09
Кордиерит обр.203		Тонкий порошок, приготов- ленный перед определением воды.	29,0	не опр.*	0,07
Кордиерит обр.362		Крист., 1,5-2 мм, полупрозр. CaO-2,32%, GeO <sub>2</sub> - 0,0021%	11,9	не опр.*	0,08
Кордиерит обр.311		Крист. 2-2,5 мм, полупрозр. CaO-0,52%, Cs <sub>2</sub> O - 1,48%	23,4	не опр.*	0,03
Кордиерит обр.313		Крист., 1,5-2 мм, полупрозр. Rb <sub>2</sub> O - 1,68%, CaO-0,27%	22,5	1,5	0,1
Кордиерит обр.330		Крист., прозр. Веб-3,98%, CaO-0,3%	25,8	0,03	0,01
Кордиерит обр.0-38		Крист., до 1 мм, прозр., Ве0-5,73%, CaO - 0,3%	12,2	не опр.*	0,09
Изумруд обр.0-38		Крист. до 1 мм, прозр., CaO-0,14%	36,4	не опр.*	0,02
Изумруд обр.0-38		Тонкий порошок, приготов- ленный непосредственно перед определением воды	25,05	0,39 0,19	0,21 0,21
Изумруд		Крист. 1-1,5 мм, прозр.	10,9	не опр.*	0,06
Кордиерит Аквамарин Аквамарин	Природные кристаллы	Крист., 1-1,5 мм, полупрозр.	10,5	не опр.	2,3
		Кристалл 4x1,5 мм, прозр.	28,6	4,0	1,0
		Порошок, приготовленный растиранием в спирте не- посредственно перед опре- делением воды	4,68	следы	1,0
Аквамарин (пр.25)		Порошок, долго хранившийся в открытой посуде, непрока- ленный	9,96	около 20	0,4*
Аквамарин (пр.26)	Порошок, хранившийся в зак- рытой емкости, предвари- тельно прокален ( t =1300°C, 6 час.)	57,8 40,5	0,02 не опр.	0,04 0,03	

ж - пики "растянуты";

жж - Содержание  $H_2O^+$ , выделившейся до  $1100^{\circ}C$ , в отличие от остальных проб, где температура прокаливания достигала  $1200-1250^{\circ}C$ ;

жжж - смесь окислов (стехиометрия кордиерита);

жжжж - смесь окислов (стехиометрия берилла);

прозр. - прозрачные образцы;

крист. - обломки кристаллов.

5. Говорить о зависимости содержания  $H_2O^+$  от химического состава кристаллов пока еще рано, хотя для синтезированных кристаллов кордиерита наблюдается тенденция к повышению содержания  $H_2O^+$  с увеличением содержания примеси кальция и рубидия в их составе.

Настоящую работу предполагается продолжить с целью установления зависимости температурных интервалов выделения воды из синтезированных кристаллов и количеств воды в них от их состава и содержания воды в исходных расплавах.

#### Л и т е р а т у р а

1. Бакакин В.В., Белов Н.В. - "Геохимия", 1962, № 5.
2. Сирощтан Р.И. и др. - "Геологический журнал", 1974, т.34, № 6. Киев, "Наукова думка".
3. Гинзбург А.И. - "Тр.минерал.музея", 1955, вып.7.
4. Франк-Каменецкий В.А., Соседко Т.А. - "Зап.Всесоюз.мин.о-ва. 1966, вторая серия, ч.95, вып.6.
5. Фокличев В. - "Геохимия", 1963, № 4.
6. Леак В.Э. - "Amer.Mineral.", 1960, v.45, No.3-4.
7. Schreyer W. - "Neues Jb.Mineral.Abh.", 1964, Bd 102, 1.
8. Шрейер В., Шерер Дж.Ф. - В кн.: "Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М., Изд-во иностр.лит., 1963.
9. Linages R.G. - "Amer.Mineral.", 1967, v.52, No.9-10.
10. Анфилов В.Н., Кадик А.А. - "Геохимия", 1973, № 9.
11. Новохатский И.А., Есин О.А., Чучмарев С.К. - "Изв.высш.уч.заведений", "Черная металлургия", 1961, № 11.
12. Wilkins R.W.T., Sabine W. - "Amer.Mineral.", 1973, v.58, No.5-6.

З.Труфанова Л.Г., Глюк Д.С. - "Геохимия" (в печати).

ABOUT WATER IN BERYLS AND CORDIERITES

M.A.Mikhailov, D.S.Gluk, T.V.Demina

As water in beryl and its isostructural analogue cordierite plays a crystallochemical role, it is supposed that these substances may be sensibility indicators of water content in the mineral-forming medium.

The water content is detected and measured by a coulometric method in beryl and cordierite synthesised from flux systems and also in initial compounds for synthesising these minerals.

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

## I. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ

X	ПОЛИКАРПОЧКИН В.В. Количественная оценка прогнозных запасов по потокам рассеяния. . . . .	5
	ПОЛИКАРПОЧКИН В.В., ТАРОЕВ В.К., ГАПОН А.Е., БЕЛОГОЛОВА Г.А., КИШЕЧНИКОВА В.С. Выщелачивание вторичных ореолов рассеяния в условиях гольцово-таежных ландшафтов. . . . .	9
	ЛОМОНОСОВ И.С., ПОЛЕТАЕВА Л.Б. Формы миграции химических элементов в термальных водах Прибайкалья. . . . .	15
	КОРОЛЕВА Г.П. Водные потоки рассеяния в условиях низкогорного рельефа таежного ландшафта Енисейского кряжа. . . . .	20
	РУСЯЕВА Г.Г., БЕЛОГОЛОВА Г.А., САРАПУЛОВА В.Н. Особенности биогеохимических ореолов рассеяния рудных месторождений Енисейского кряжа. . . . .	24
	БЕЛОГОЛОВА Г.А., ЗАГОСКИН В.А., ФИЛИПОВА Л.А. Потоки рассеяния рудных месторождений в условиях низкогорных таежных ландшафтов. . . . .	29
	ЗАГОСКИН В.А., ЗАГОСКИНА Е.И. Образование аномалий на геохимических барьерах подножий склонов. . . . .	33
	ФИЛИПОВА Л.А., ЕВДОКИМОВА В.Н. К вопросу о плотности опробования по потокам рассеяния при поисках полиметаллических и оловорудных месторождений. . . . .	35
X	САНИН Б.П., СПИРИДОНОВ А.М. Роль физико-механических свойств пород в локализации оруденения. . . . .	39
	ГУНДОБИН Г.М., АХМАДУЛИН Ф.А. Некоторые черты зональности Ольховского рудного узла. . . . .	43
	ПЕТРОВСКАЯ С.Г., КУЗЬМИНА Т.М. Об условиях образования и геохимических особенностях минеральных ассоциаций на Ходжертуйском молибденовом рудопроявлении. . . . .	48

КРАВЦОВА Р.Г., ХЛЕБНИКОВА А.А. Формы нахождения и распределение золота в пиритах рудных тел и эндогенных ореолов одного из золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР.	54
ЧУМАКИН В.Н. Первичные ореолы одного из золоторудных месторождений Восточных Саян.	59

## II. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ХЛЕБНИКОВА А.А. Особенности определения кларковых содержаний золота в породах и минералах	65
ХАЛТУЕВА В.К., НОВИКОВ В.М. Атомно-абсорбционное определение общей серы в горных породах и минералах (косвенный метод).	68
АНДРУЛАЙТИС Л.Д. К вопросу атомно-абсорбционного определения серебра в сульфидных минералах	72
ФИНКЕЛЫШТЕЙН А.Л., ГУНИЧЕВА Т.Н., АФОНИН В.П. Фактор гетерогенности при рентгеноспектральном определении кремния в системах на основе Fe - Si	76
СОЛОМОНОВА Л.А., АФОНИН В.П. Расчет методом Монте-Карло распределения спектральной плотности непрерывного рентгеновского излучения по глубине мишени.	80
ПАРАДИНА Л.Ф., СОЛОМОНОВА Л.А., РОМАНЕНКО И.М. Уточнение зависимости интенсивности характеристического рентгеновского излучения от энергии электронов	84
ЛОЖКИН В.И. Исследование фона в длинноволновой области спектра рентгеновской флуоресценции.	88
ПУРЭВХАЙДАВ Д. Учет абсорбционных свойств проб при рентгеноспектральном анализе с использованием когерентно и некогерентно рассеянного излучения.	94
КУЗНЕЦОВА А.И., МОРГУЛИС Т.Е. Оптимизация условий спектрального анализа акцессорных минералов.	98
МОРГУЛИС Т.Е., ПОПЯЛКОВСКАЯ Л.К. Моделирование сигнала при спектральном анализе.	102
ПЕТРОВ Л.Л., КЛИМОВА А.К. Количественное определение высоких содержаний бора в горных породах по ширине спектральных линий.	107
МАМБЕТОВА Б.Д. Способ коррекции результатов спектрального анализа золота	112
ЧИКАЛИНА В.К., СМИРНОВА Е.В. Об особенностях процесса испарения Nb и Ta в дуговую плазму	117

СТУДЕННИКОВА Т.Г., ПРОКОПЧУК С.И., ГУБАНОВА Л.Г. Энтропийный способ оценки неоднородности геологических проб.....	124
МЕНЬШИКОВ В.И., ЛАРИОНОВ В.Б. Фотоэлектрический логарифмический пирометр для изучения нагрева печей в атомно-абсорбционной спектрометрии и кинетика нагрева печи в $\epsilon$ - мизаторе печь-пламя. . . . .	128
МЕНЬШИКОВ В.И., ЦЫХАНСКИЙ В.Д., МАЛЫХ В.Д. Механизм атомизации золота при импульсном испарении пробы из графитовой печи в пламя в атомно-абсорбционном анализе. . . . .	133
ПЛУСНИН Г.С. Двухлучевой метод изотопного анализа свинца. . . . .	140
ЛАПИДЕС И.Л., ВАЛЕТОВ Т.А. Интерпретация гидроксильных полос амфиболов, учитывающая вакансии. . . . .	148
КАШАЕВ А.А., БАЗАРОВА С.Б., ЗЕЛЬБЕСТ Э.А. Рентгеноструктурное исследование $Ti$ - биотита $ZM_T$ . . . . .	153
БОГДАНОВА Л.А., АФОНИНА Г.Г., ГЛЮК Д.С. Влияние термической обработки турмалинов на параметры их элементарных ячеек. . . . .	157
МИХАЙЛОВ М.А., ГЛЮК Д.С., ДЕМИНА Т.В. О воде в берилле и кордиерите . . . . .	162

# C O N T E N T S

## I. GEOCHEMICAL PROSPECTING METHODS

POLIKARPOCHKIN V.V. The estimation of mineral resources by means of drainage systems sampling . . . . .	5
POLIKARPOCHKIN V.V., TAROEV V.K., GAPON A.E., BELOGOLOVA G.A., KISHECHNIKOVA V.S. Leaching of secondary dispersion halos in mountain-taiga conditions . . . . .	9
LOMONOSOV I.S., POLETAEVA L.B. Migration forms of chemical elements in thermal waters of Cisbaikalia . . . . .	15
KOROLEVA G.P. Water stray fluxes in conditions of low- <u>up</u> -land relief in a taiga landscape of Enisey mountain-ridge . . . . .	20
RUSSAYEVA G.G., BELOGOLOVA G.A., SARAPULOVA V.N. Peculiarities of litho- and biogeochemical dispersion halos of Enisey mountain-ridge deposits . . . . .	24
BELOGOLOVA G.A., ZAGOSKIN V.A., FILIPPOVA L.A. Dispersion trains of ore deposits in conditions of highland taiga landscape . . . . .	29
ZAGOSKIN V.A., ZAGOSKINA E.I. Anomaly formation on geochemical barriers of slope floors . . . . .	33
FILIPPOVA L.A., EVDOKIMOVA V.N. The sampling density of dispersion trains and their use for prospecting polymetallic and tin deposits . . . . .	35
SANIN B.P., SPIRIDONOV A.M. The role of physico-mechanic rock features in ore localization . . . . .	39
GUNDOBIN G.M., AKHMADULIN F.A. Some zoning features of the Olkhovsky ore region . . . . .	43
PETROVSKAYA S.G., KUZMINA T.M. About formation conditions and geochemical peculiarities of minerals associations in Khodzherthy molybdenum deposits . . . . .	48

KRAVTSOVA R.G., KHLEBNIKOVA A.A. Deposition and dispersion of gold in ore pyrites and primary halos in gold-silver deposits of North-East USSR . . . . .	54
CHUMAKIN V.N. Primary halos of a gold deposit in Eastern Sayan . . . . .	59

## II. METHODS OF ANALYSIS

KHLEBNIKOVA A.A. Particularities of determining clarkes of gold concentrations in rocks and minerals . . . . .	65
KHALTUYEVA V.K., NOVIKOV V.M. Sulphur determination in silicate rocks and minerals by means of atomic absorption methods . . . . .	68
ANDRULAITIS L.D. On silver determination in sulphide minerals by an atomic absorption method . . . . .	72
FINKELSTEIN A.L., GUNICHEVA T.N., AFONIN V.P. The heterogeneous factor in X-ray analysis of Si in alloy of Fe-Si . . . . .	76
SOLOMONOVA L.A., AFONIN V.P. Calculation of spectral density distribution of continuous X-ray radiation on target depth by means of Monte-Carlo method . . . . .	80
PARADINA L.F., SOLOMONOVA L.A., ROMANENKO I.M. A more accurate definition of intensity dependence of a characteristic X-radiation of electron energy . . . . .	84
LOZHKIN V.I. Investigation of background in the wavelength region of X-ray fluorescence . . . . .	88
PUREVHAIDAV D. X-ray fluorescence energy dispersive analysis with incoherent/coherent scattered X-ray absorption correction technique . . . . .	94
KUZNETSOVA A.I., MORGULIS T.E. The improvement of spectrochemical analysis of some accessory minerals . . . . .	98
MORGULIS T.E., POPLYALOVSKAYA L.K. Signal simulation in spectrochemical analysis . . . . .	102
PETROV L.L., KLIMOVA A.K. The quantitative determination of a high boron content in rocks by means of spectral lines breadth . . . . .	107
MAMBETOVA B.D. A technique of signal correction in spectrographic determination of gold in rocks . . . . .	112

CHIKALINA V.K., SMIRNOVA E.V. On the Nb and Ta evaporation process into the arc plasma . . . . .	117
STUDENNIKOVA T.G., PROKOPCHUK S.I., GUBANOVA L.G. Entropy method for estimating nonhomogeneity of geological samples . . . . .	124
MENSHIKOV V.I., LARIONOV V.B. The photoelectric logarithmic pyrometer . . . . .	128
MENSHIKOV V.I., TSYKHANSKY V.D., MALYKH V.D. About the atomisation mechanism of gold . . . . .	133
PLYUSNIN G.S. The two-beam method analysis of lead isotopes . . . . .	140
LAPIDES I.L., VALETOV T.A. Correction for vacancy interpretation of amphibole hydroxyl stretches . . . . .	148
KASHAEV A.A., BAZAROVA S.B., ZELBST E.A. X-ray structure study of Ti-biotite . . . . .	153
BOGDANOVA L.A., AFONINA G.G., GLUK D.S. On heat treatment of tourmaline . . . . .	157
MIKHAILOV M.A., GLUK D.S., DEMINA T.V. About water in beryls and cordierites . . . . .	162

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Редакторы И.И.Колосовский, Л.П.Подгорбунская, Г.А.Черкашина

Подписано к печати 11/у-79 г.

Формат 60x84<sup>1/16</sup>. Усл.печ.л. 10,23. Зак.ОК-86. Тираж 700. НЕ 00082.

Иркутская областная типография № 1 управления издательств, полиграфии  
и книжной торговли  
г.Иркутск, ул.К.Маркса, 11.

90 коп.

3325