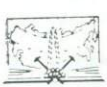
Методы минералогических исследований

СПРАВОЧНИК

Методы минералогических исследований

СПРАВОЧНИК

Под редакцией д-ра геол.-минер. наук
А. И. ГИНЗБУРГА



МОСКВА „НЕДРА" 1985

УДК 549.08

Методы минералогических исследований: Справочник/Под ред. А. И. Гинзбурга. — М.: Недра, 1985. 480 с., ил.

Представляет собой наиболее полный справочник по современным методам лабораторных минералогических исследований, сопровождающих проведение геологоразведочных работ. В сжатой форме с учетом последних достижений науки и техники описаны методы и аппаратура, применяемые для изучения минерального состава геологических проб и продуктов технологической переработки минерального сырья, а также для исследования различных свойств минералов. Сформулированы задачи минералогических исследований. Наряду с изложением традиционных методов минералогического анализа большое внимание уделено новым методам исследования: рентгенодифрактометрическим и электронографическим, электронно-микроскопическим, микрозондовым и др.

Для геологов, минералогов, технологов и работников аналитических лабораторий геологоразведочных организаций.

Табл. 40, ил. 154, список лит. — 86 назв.

Рецензент: *С. А. Юшко*, д-р геол.-минер. наук (Московский геологоразведочный институт)

М $\frac{1904020000-414}{043(01)-85}$ 45—85

© Издательство «Недра», 1985

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы в минералогии произошли существенные изменения, вызванные бурным ростом технического прогресса, внедрением новейших физических и физико-химических методов исследования и современной электронной аппаратуры. Интенсивно развились локальные (лазерные и электронно-микрозондовые) методы и различные виды спектроскопических исследований вещества, проводимых в широком диапазоне длин волн. Намного расширились возможности электронной микроскопии, широкое распространение получили рентгеноструктурные дифрактометрические методы изучения минералов, пород и руд, усовершенствованы традиционные методы анализа, которыми ранее пользовались минералоги. С целью унификации и апробации применяемых в различных лабораториях методов при Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья (ВИМС) создан Научный совет по методам минералогических исследований (НСОММИ). На основе утверждаемых НСОММИ инструкций и методических рекомендаций для различных видов минералогических анализов готовятся материалы для подсчета запасов ряда полезных ископаемых.

Все сказанное обусловило необходимость издания справочника, в котором учитывались бы все изменения в методах исследования вещества, которые произошли за последние годы. Последняя обобщающая работа по этим вопросам была издана в 1969 г. издательством «Недра» под научной редакцией заслуженного деятеля науки РСФСР, доктора геолого-минералогических наук Е. В. Рожковой, вся научная деятельность которой была посвящена развитию минералогических методов исследования вещества. В настоящее время это двухтомное издание в значительной степени устарело. В данном справочнике приведены усовершенствованные традиционные методы исследования (выделение мономинеральных фракций, изучение физических, оптических, физико-химических свойств минералов и др.). Освещены также вопросы, связанные с подготовкой проб к исследованию, проведением минералогического, гранулометрического, морфометрического анализа, изучением газово-жидких включений и др. В справочник не включены методы исследования элементного состава минералов, руд и горных пород, поскольку им посвящено специальное руководство «Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов», а также все виды лабораторных методов (например, диагностическое травление минералов, пленочные реакции, методы прокрашивания и др.), изложенные С. А. Юшко в учебных пособиях для геологоразведочных вузов.

Все разделы справочника написаны по единому плану, включающему теоретические основы метода, характеристику применяемой современной аппаратуры, методику проведения исследований и предъявляемые к ним метрологические требования, примеры решения конкретных практических задач. Список литературы охватывает только основные фундаментальные обобщающие работы, опубликованные в последние годы.

Книга написана большим коллективом ведущих специалистов — сотрудников научно-исследовательских институтов Министерства геологии СССР и Академии наук СССР. Авторы надеются, что выход данного справочника будет способствовать развитию методов минералогических исследований, окажет помощь минералогам, литологам, петрографам многочисленных производственных лабораторий страны и научно-исследовательских институтов в их работе. Справочник познакомит всех интересующихся с теми большими возможностями в решении генетических и прикладных задач, которые открываются благодаря применению современных методов минералогических исследований.

ЗАДАЧИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕНДЕНЦИИ ИХ РАЗВИТИЯ

Для решения тех грандиозных задач по развитию производительных сил и расширению минерально-сырьевой базы нашей страны, которые поставлены перед геологической службой XXVI съездом КПСС, необходимо прежде всего резко повысить эффективность и качество геологоразведочных работ, провести исследования по интенсификации использования богатств недр. В решении этих важнейших задач большую роль должны играть правильно поставленные минералогические исследования. Они являются составной частью всего геологоразведочного процесса. От их методического уровня зависят степень детальности изучения вещественного состава месторождений полезных ископаемых, качество поисковых работ, установление и выдвижение новых видов минерального сырья, повышение комплексности использования богатств недр, развитие новых прогрессивных технологических схем и повышение извлечения полезных ископаемых. С каждым годом к минералогическим исследованиям предъявляются новые требования, что вполне естественно, поскольку минералогия — фундаментальная наука, лежащая в основе всех геологических дисциплин. Новые требования, предъявляемые к минералогическим исследованиям в последние годы, обусловлены следующими обстоятельствами:

— вовлечением в промышленное использование новых минеральных видов, ранее не представлявших никакого практического интереса;

— выявлением новых областей применения минералов на основе изучения их свойств;

— повышением комплексности использования сырья и необходимостью разработки схем безотходной технологии;

— необходимостью усовершенствования технологических схем и повышения извлечения полезных компонентов из руд, что является важнейшим фактором интенсификации использования богатств недр;

— составлением государственной геологической карты страны масштаба 1 : 50 000 с целью определения прогнозных ресурсов всех полезных ископаемых. Для этой цели необходимо проведение специальных регионально-минералогических исследований, позволяющих в совокупности с геохимическими и геофизическими обосновать прогнозные ресурсы различных районов;

— появившейся возможностью на основе учения о типоморфизме минералов широко использовать информацию, извлекаемую из самих минералов как для расшифровки условий их образования, так и для поисково-оценочных работ, использовать минералы, их ассоциации и свойства как индикаторы оруденения;

— необходимостью экспрессной оценки и разбраковки открываемых в большом количестве геохимических и геофизических аномалий и рудопроявлений, различных зон изменения пород, для чего необходимо разрабатывать специальные минералогические методы исследования;

— переходом к поискам и разведке крупных месторождений (магматических, метасоматических, штокверковых, стратиформных, вулканогенно-осадочных, метаморфогенных и др.), которые можно разрабатывать открытым способом. Эти месторождения обычно характеризуются тонковкрапленным, часто невидимым на глаз оруденением. Для их изучения необходимо проведение всего комплекса минералогических исследований на мельчайших зернах минералов, обнаруживаемых только под микроскопом;

— необходимостью выявления в пределах месторождений и рудных полей пространственных закономерностей распределения полезных минералов с учетом изменения их состава и свойств. Без этих данных трудно правильно

планировать эксплуатационные работы на действующих горнорудных предприятиях, а также определять прогнозные ресурсы категории P_1;

— необходимостью для ряда рудных полезных ископаемых проведения подсчета запасов металлов в тех минералах, из которых их экономически целесообразно извлекать, для нерудных — подсчета запасов минералов с определенными полезными свойствами;

— возможностью облагораживания некоторых видов полезных ископаемых (например, драгоценных и поделочных камней, некоторых видов нерудного сырья) и создания на их основе новых полезных материалов с особыми свойствами.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

На протяжении последних 15—20 лет в такой старейшей и фундаментальной науке, какой является минералогия, произошли существенные изменения, вызванные современными достижениями физики твердого тела, кристаллохимии и развитием новых физических методов исследования, которые позволили поднять изучение минералов на принципиально новый уровень. Появились возможности не только изучать структуры минералов, но и благодаря развитию спектроскопических методов (ИК-спектроскопия, оптическая, люминесцентная, магнитная, ядерно-гамма-резонансная, мессбауэровская, рамановская спектроскопия и др.) сравнительно просто разбираться в тех сложнейших процессах, которые протекают в самих кристаллических решетках между составляющими ее элементарными частицами — атомами, ионами или молекулами. Дальнейшее развитие высокоразрешающей электронной микроскопии и электронного микрозондирования позволило изучать строение минералов при увеличениях, близких к размерам молекул.

В минералогии в последние годы происходит такой же качественный скачок, какой наблюдался в прошлом веке, когда для изучения минералов стали широко применять микроскопические методы исследования. Реальностью стало изучение минералов на новом атомно-электронном уровне. В результате изменились коренные представления, на которых базировалась вся минералогия, начиная с того, что следует считать минералом. В отличие от химически чистых соединений, преобладающее большинство минералов представляет собой сложно построенные неоднородные микросистемы, состоящие из матрицы, имеющей определенный состав, и включенных в нее многочисленных микрофаз, возникающих в результате различных сингенетических с самой матрицей и более поздних эпигенетических процессов.

Кристаллическая решетка такой матрицы минерала способна до некоторой степени изменяться под воздействием внешних физико-химических условий. Она может быть в разной степени разупорядочена, в ней могут возникать различного рода дефекты, появляться электронно-дырочные и примесные центры, представленные как катионами, так и анионными радикалами. Далеко не всегда наблюдаются в ней точные стехиометрические соотношения между катионами и анионами. Нестехиометричность состава уравновешивается появлением соответствующих вакансий-дефектов. Отдельные слои кристаллической решетки могут быть сдвинуты друг по отношению к другу (явления политипии), а также разбиваться на блоки и приобретать в связи с этим мозаичное строение.

Вся сложная микросистема, представляющая сам минерал, легко может перестраиваться на электронно-ядерном уровне, тонко реагируя на изменение внешних физико-химических условий, при этом внешняя форма кристалла минерала не нарушается, а изменение некоторых физических свойств удается выявить только при применении прецизионных измерений и использовании современных спектроскопических методов исследований.

Из нового подхода к минералам и появившейся возможности их изучения на атомно-электронном уровне следуют весьма важные для практики выводы:

а) поскольку сам «внутренний мир» минерала, его микростроение, легко изменяется под воздействием внешних факторов, то, воздействуя на минерал определенными способами (облучая лучами различной энергии, нагревая и охлаждая его, воздействуя на него различными реагентами и т. п.), можно направленно изменять его свойства. Это обстоятельство крайне важно для разделения минералов при процессах обогащения, изыскания новых областей применения минералов, создания новых материалов с заданными свойствами;

б) в самом минерале, в его составе, строении и свойствах заключены все сведения об условиях его образования и последующей «жизни» — истории существования. Эти сведения, получаемые при детальных исследованиях минералов современными методами, могут быть использованы в различных целях — для оценки физико-химической обстановки образования минералов, установления новых поисковых и оценочных критериев, основанных на специфических (типоморфных) особенностях минералов и их ассоциаций, а также для усовершенствования технологических схем переработки руд и максимальной интенсификации использования богатств недр [12].

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В этом разделе указаны наиболее важные направления минералогических исследований, которые необходимо всемерно развивать в ближайшие годы для расширения минерально-сырьевой базы страны.

Изучение свойств и распространенности минералов с целью выявления областей их применения и использования как новых видов минерального сырья. В настоящее время в природе известно около 3000 минеральных видов, из которых в промышленности используется не более 20%; считается, что остальные 80% не представляют практической ценности. Между тем, детальные исследования свойств минералов, содержаний в них различных элементов-примесей, распространенности в природе показывают, что с каждым годом резко увеличивается количество полезных минеральных видов. Только за последнее десятилетие в мире установлено практическое значение многих минералов. Так, новыми видами сырья стали минералы алюминия — давсонит, кальсилит + калиевый полевой шпат (сыннырит); олова — варламовит, гидростаннаты олова (натанит и др.), малаяит, оловосодержащий гранат; вольфрама — тунгстенит; бериллия — бертрандит, фенакит, гентгельвин, лейкофан, эвклаз; лития — полилитионит; цезия — цезиевый биотит, цезиевый астрофиллит, цезиевые вулканические стекла; тантала — воджинит, иксиолит, микролит, гатчеттолит; циркония — бадделеит; редких земель — апатит, черчит, аутигенный не содержащий тория монацит — куларит, гагаринит, иттрофлюорит; рения — джезказганит; бора — кальциевые бораты группы курчатовита, сахаита и др.; новые источники получения фтора — криолит, апатит; новые источники получения калия — сыннырит (кальсилит + ортоклаз); новые типы нерудного сырья — волластонит, силлиманит, актинолит, брусит, цеолиты (клиноптилолит, морденит и др.), палыгорскит и др.; новые типы драгоценных и поделочных камней — чароит, ювелирный скаполит, цоизит (танзанит, тулит), клиногумит, черный гиперстен и др.

Вовлечение в промышленное использование новых видов сырья по своему экономическому эффекту сравнимо с открытием новых крупных месторождений полезных ископаемых. Многие из проблем применения новых минеральных видов связаны с комплексностью использования сырья и с разработкой прогрессивных технологических схем. Целеустремленное изыскание новых областей применения минералов на основе детального всестороннего изучения их свойств и состава является одной из важнейших задач минералогических исследований, и работы в этом направлении должны быть расширены.

Развитие комплекса исследований, направленных на повышение эффективности поисковых и оценочных работ (поисковая минералогия). На основе изучения типоморфизма минералов были выдвинуты новые поисковые критерии, в роли которых могут выступать сами минералы, определенные минеральные ассоциации и их специфические особенности, которые могут быть

экспрессно определены в полевых условиях или в стационарных лабораториях. Переход к составлению государственных геологических карт масштаба 1 : 50 000 с целью определения прогнозных ресурсов полезных ископаемых требует решения минералогическими методами новых вопросов и приводит в известной степени к слиянию задач современной региональной и поисковой минералогии. Наряду с развитием лабораторных методов исследования необходимо создавать полевые методы минералогических исследований, проводить на новой основе средне- и крупномасштабное минералогическое картирование.

Выше указывалось, что тонкие особенности состава, структуры и свойств минералов, выявляемые современными методами, могут быть использованы в качестве критериев при поисках, разведке и оценке минерального сырья, при этом следует учитывать следующие выявленные закономерности:

— если минералы образуются в одинаковых условиях и претерпевают одни и те же изменения в процессе своего существования, они характеризуются сходными особенностями состава, структуры и свойств. Это обстоятельство лежит в основе минералогической корреляции интрузивных, осадочных и метаморфических пород;

— одни и те же минералы из различных генетических и формационных типов месторождений отличаются определенными особенностями состава, структуры и свойств, что позволяет по ним распознавать и различать типы месторождений;

— одни и те же минералы, образующиеся на различных этапах и стадиях минералообразования в пределах единого месторождения, также несколько различаются между собой, что позволяет отличать рудные стадии от безрудных;

— с глубиной вследствие изменения температуры, давления и фугитивности летучих происходят закономерные изменения определенных особенностей минералов, что дает возможность оценивать уровень эрозионного среза месторождений и определять их перспективность;

— на всех месторождениях наблюдается определенная латеральная и вертикальная зональность, которая проявляется не только в смене различных минеральных ассоциаций, но и в изменении состава и свойств минералов, что позволяет различать центральные участки месторождений и их фланги;

— поскольку рудообразование происходит на геохимических барьерах, в условиях резкого падения температуры, давления, изменения основности — кислотности, окислительно-восстановительного потенциала растворов, привноса ряда компонентов, а также изменения их активности, то одни и те же минералы (в первую очередь породообразующие) из рудных и безрудных тел должны отличаться друг от друга;

— крупные и уникальные по масштабам месторождения всегда отличаются от мелких рудопроявлений по целому ряду геологических и геохимических особенностей (приуроченность к пересечениям или сопряжениям крупных зон разломов, что определяет своеобразный режим летучих; многостадийность образования; высокая концентрация и активность рудных компонентов и др.); это сказывается и на особенностях минералов. Данное обстоятельство является предпосылкой для определения по минералам масштабности месторождений.

Различными минералогическими методами в процессе проведения геологосъемочных и поисковых работ на разных стадиях геологоразведочного процесса могут быть решены многие вопросы, которые ниже кратко формулируются.

На подстадии проведения средне-крупномасштабных съемок и общих поисков решаются следующие задачи:

— минералогическая корреляция немых стратиграфических толщ и уточнение на основании этой корреляции структуры района, использование реперных акцессорных минералов, их определенных свойств и ассоциаций при расчленении толщ и их прослеживании;

— установление на основании анализа минеральных ассоциаций пород геодинамического режима района, типа (океанических, континентальных и т. п.) осадочных образований;

— установление степени и характера диагенетических и эпигенетических преобразований осадочных пород;

— расчленение карбонатных толщ, выделение среди них рифогенных, строматолитовых и тому подобных образований, а также горизонтов, наиболее благоприятных для локализации в их пределах рудной минерализации и образования стратиформных месторождений;

— расчленение метаморфических пород по степени метаморфизма с выделением определенных фаций и субфаций, что позволяет прогнозировать нахождение определенных типов месторождений полезных ископаемых;

— различие динамометаморфизма и ударного метаморфизма, установление критериев, позволяющих определять импактные явления и интенсивность их проявлений;

— выяснение формационной принадлежности пород различных интрузивных комплексов и их корреляция; определение потенциальной рудоносности различных интрузивных комплексов;

— проведение прогнозной оценки территории на основании анализа площадных геохимических и шлиховых съемок, минералогических исследований шлихов, свалов, валунов, зон изменения пород с расшифровкой по типоморфным особенностям их принадлежности к определенным генетическим типам месторождений;

— проведение минералогического картирования в масштабе 1 : 50 000 и 1 : 25 000 с целью установления определенной зональности в размещении выявляемых рудопроявлений, рудных свалов, валунов, шлихов и выделения наиболее перспективных участков для проведения более детальных работ.

На подстадии детальных поисков решаются следующие задачи:

— установление по обломкам из свалов или валунам, зернам минералов из шлихов или протолочек генетического и формационного типов месторождений, откуда происходил снос, а в некоторых случаях и уровня эрозионного среза этих месторождений;

— выделение по минералогическим критериям локальных зон и участков метасоматически измененных пород, благоприятных для нахождения оруденения, оконтуривание их среди регионально измененных пород;

— определение по выходам, минералам зоны окисления и коры выветривания состава коренных руд, а иногда и вероятной глубины их залегания;

— оконтуривание по минералам — прямым и косвенным индикаторам оруденения участков, перспективных для нахождения оруденения; разбраковка на основании минералогических исследований геохимических аномалий, изучение минеральной формы нахождения рудного вещества в геохимических ореолах;

— оконтуривание по комплексу минералогических и геохимических данных рудных районов и полей.

На подстадии поисково-оценочных работ минералогические исследования сводятся главным образом к следующему:

— определению генетического типа открываемых рудопроявлений и в связи с этим оценке их перспективности;

— выработке критериев, позволяющих отличать рудные тела (жилы, линзы, штокверки, зоны измененных и оруденелых пород и т. п.) от близких по составу безрудных образований, разбраковке открываемых рудопроявлений и отдельных тел;

— оценке уровня эрозионного среза рудных тел и протяженности их на глубину;

— оценке масштабности открываемых рудопроявлений;

— установлению границы и вероятной продуктивной мощности россыпей;

— определению по минералам рыхлых отложений (шлихам) уровня эрозионного вскрытия коренных месторождений;

— установлению основных и попутных компонентов, а также вредных примесей в рудах, оценке возможности комплексного использования сырья и минералогическому прогнозированию обогатимости руд.

На стадии предварительной разведки помимо решения предыдущих задач минералогическими исследованиями могут быть выяснены также следующие вопросы:

— изменение минерального состава с глубиной, существование вертикальной и горизонтальной зональности в распределении оруденения;

— оценка глубины и интенсивности изменения руд под влиянием гипергенных процессов, развитие зоны окисления;

— установление склонения рудоносных структур и отдельных тел;

— определение приподнятости или опущенности тех или иных участков месторождения при развитии блоковой тектоники;

— установление возможности выделения различных минералого-технологических типов и сортов руд, их геометризация;

— составление баланса распределения полезных компонентов по минералам и определение геохимического рассеяния элементов, а также неизбежных потерь при технологических процессах, определение теоретически возможного максимального извлечения;

— оценка качества минерального сырья;

— установление возможности появления слепого оруденения в отдельных участках рудного поля и развития оруденения на флангах.

Естественно, что большинство этих задач решается при комплексном исследовании (минералогическом, структурно-геологическом, геохимическом и геофизическом). Поэтому важнейшей задачей поисковой минералогии является разработка вопросов рационального комплексирования указанных методов и последовательности их проведения.

В зависимости от диапазона физико-химических условий выделения тех или иных минералов указанные выше задачи могут решаться:

— на основании нахождения определенных минералов, являющихся прямыми или косвенными индикаторами оруденения или индикаторами, характеризующими наиболее апикальные или, наоборот, корневые участки месторождений. Подобную индикаторную роль чаще всего выполняют относительно редкие минералы, образующиеся только в одном типе месторождений и устойчивые в пределах весьма узкого интервала процесса минералообразования;

— на основании появления определенной ассоциации минералов, которая выполняет ту же индикаторную роль. В этом случае для суждения о наличии оруденения недостаточно найти один определенный минерал, но нахождение его совместно с некоторыми другими минералами является четким поисковым или оценочным критерием;

— на основании определенных типоморфных особенностей минералов, которые присущи как рудным, так и сопровождающим их нерудным, часто породообразующим минералам. Этими особенностями приходится пользоваться для основной массы сквозных, весьма распространенных минералов, образующихся в широком диапазоне изменения физико-химических условий.

Ниже рассмотрены типоморфные особенности минералов, используемые в поисковой минералогии.

Кристалломорфология минералов (поисковая кристалломорфология, по Н. З. Евзиковой). Для поисковых целей используется чувствительность кристаллографической огранки минералов к изменению физико-химического состояния минералообразующих растворов. Установлено, что в пределах рудных полей наблюдается определенная зональность в распределении кристаллов различных форм одного и того же минерала. Эта кристалломорфологическая зональность позволяет по развитию тех или иных форм кристаллов из коренных месторождений или рыхлых отложений на основании выявленной закономерности изменения морфологии минералов вкрест простирания рудных тел, по простиранию и восстанию прогнозировать участки оруденения, определять их формационную принадлежность, уровень эрозионного среза, протяженность на глубину, степень удаления от наиболее продуктивного горизонта и т. п.

Разработка кристалломорфологического метода поисков стала возможной благодаря основополагающим работам И. Костова, И. И. Шафрановского, Д. П. Григорьева, Н. З. Евзиковой и других исследователей. В настоящее время метод разработан для касситерита, пирита, киновари, флюорита. Принципы поисков и оценки перспектив месторождений по кристалломорфологическим данным применимы ко всем минералам, встречающимся в виде

хорошо образованных кристаллов. Особенно важно их использовать при шлиховом анализе. Проверка метода в производственных условиях показала, что он себя полностью оправдывает при выбраковке рудопроявлений; почти все случаи (95%) заключения о неперспективности рудопроявлений были подтверждены дальнейшими геологоразведочными работами.

Химический состав минералов (типохимизм). Для проведения поисково-оценочных работ важно, что состав минералов, представленных изоморфными рядами, зависит от условий образования; в минералах же постоянного состава изменяется только набор элементов-примесей. Индикаторными особенностями состава минералов являются соотношения замещающих друг друга катионов (например, Fe^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{3+}, Mn^{2+} и др.) или анионов (OH^-, F^-, Cl^-) в изоморфных рядах, появление элементов-примесей и их соотношения, отношения породообразующих или рудообразующих элементов к их редким геохимическим аналогам (например, K : Rb, Al : Ga, Zr : Hf, Ti : Nb, Pb : Bi и др.), соотношения одних и тех же элементов, находящихся в различной степени окисления ($Fe^{2+} : Fe^{3+}$, $Ti^{4+} : Ti^{3+}$ и др.). Благодаря этим вариациям состава удается различать минералы из различных генетических типов месторождений, разных стадий процесса минералообразования, разных уровней среза месторождений. В природе большую роль играет закон действия масс, следствием которого является повышение содержаний рудных элементов-примесей в минералах, сопутствующих оруденению. Благодаря этому закону во многих случаях удается по повышенным содержаниям рудных элементов и их геохимических аналогов в породообразующих и сквозных типоморфных минералах отличать рудные тела от безрудных.

Закономерное изменение тонкого состава минералов с глубиной и наблюдаемая иногда смена при этом минеральных ассоциаций определяют появление геохимической зональности рудных месторождений и формирующихся вокруг них и над ними ореолов. Эта зональность лежит в основе широко применяемых геохимических методов поисков и оценки рудных месторождений. Постановка подобных исследований на отдельных минералах сложнее, чем на породе в целом, но при этом получаются более контрастные результаты. В этой связи особенно важно при оценке геохимических аномалий изучать состав определенных минералов. Фактически это новое направление исследований, развивающееся на стыке минералогии и геохимии.

Структурные особенности минералов могут широко использоваться как важный поисковый и поисково-оценочный критерий, особенно при определении формационной принадлежности пород, расчленении фаций метаморфизма, выделения рудоносных зон изменения пород среди подобных же безрудных зон, оконтуривании надрудных участков изменения пород, установлении индикаторных минералов и их особенностей.

Наиболее информативными структурными особенностями минералов являются:

— степень упорядоченности структур минералов, особенно для породообразующих силикатов (полевые шпаты, нефелин и др.);

— позиция, занимаемая катионами в различных координационных группировках (например, позиция Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} в шестерной координации в пироксенах и амфиболах, Al^{3+} в тетраэдрической координации в полевых шпатах, нефелине, мелилите и др.);

— степень дефектности структур, обусловленная, в частности, нестехиометричностью состава;

— появление тех или иных политипных модификаций слоистых силикатов. Для некоторых колчеданных месторождений установлена вертикальная зональность в развитии различных политипов слюд, которая позволяет проводить прогнозную оценку рудопроявлений;

— развитие смешаннослойных образований, в частности появление таких минералов, как тосудит, судоит и др., которые в ряде случаев выступают в роли индикаторов оруденения.

Электрофизические свойства минералов позволяют решать важнейшие поисково-оценочные задачи, в частности определять металлогеническую специализацию рудоносных площадей, выявлять зональность оруденения в пределах отдельных рудных тел, месторождений и полей, опре-

делять амплитуду смещения отдельных тектонических блоков в пострудный период, относительный уровень эрозионного среза, вертикальный размах оруденения, прогнозировать нахождение коренных источников, питающих россыпи, а также оценивать площади, перспективные для поисков россыпей.

Люминесцентные свойства минералов, изучаемые путем снятия спектров фото- и рентгенолюминесценции, оказались весьма надежными и ценными не только для экспрессной диагностики минералов, но и для решения важных геологических и поисковых задач. По спектрам люминесценции часто удается определять формационный или генетический тип месторождений (например, для шеелита при минералогическом анализе шлихов), проводить расчленение и корреляцию горных пород, в некоторых случаях разбраковывать рудопроявления (например, отличать по спектрам люминесценции полевых шпатов танталоносные пегматиты от безрудных), оценивать руду в местах выхода рудных тел (люминесцентно-минералогическая съемка урановых рудопроявлений). Термолюминесцентными исследованиями в ряде случаев можно выделять участки «пропаривания», перспективные для нахождения на глубине рудных тел. По интенсивности термолюминесценции полевых шпатов можно отличать рудные метасоматические образования от безрудных.

Оптические спектральные свойства минералов позволяют по интенсивности и оттенкам окраски минералов определять тонкие особенности их состава, важные для поисков. Так, методом оптической спектроскопии удается отличать пиропы, сопутствующие алмазам кимберлитовых трубок, от пиропов, которые не являются индикаторами присутствия алмазов. Метод новый, простой, все возможности его еще не выявлены.

Магнитно-спектральные характеристики минералов (ЭПР, ДЭЯР, ЯМР и др.) определяются магнитными свойствами электрона (ЭПР) и ядра (ЯМР) атомов и ионов, слагающих кристаллические решетки минералов. Методом ЭПР выявляются примеси в диамагнитных минералах парамагнитных ионов (с чувствительностью до 10%) и устанавливается концентрация электронно-дырочных центров. Получаемые спектры ЭПР можно использовать как типоморфные особенности при решении ряда геологических и поисково-оценочных задач. Хорошо изучены методами ЭПР кварц, апатит, флюорит, кальцит, ангидрит, берилл и другие минералы. В кварце методом ЭПР определяются концентрации примесных и парамагнитных дырочных центров, связанных с вхождением в структуру минерала Al^{3+}, Ti^{3+} и Ge^{4+}. Во всех кальциевых минералах, не содержащих железа, типоморфным парамагнитным примесным центром является Mn^{2+}.

На основе использования электронно-дырочных центров можно расчленять фации метаморфизма, в некоторых случаях определять уровень эрозионного среза рудных тел, различать разные генерации минералов, определять качество самоцветного сырья. Используя возникновение в кварце под влиянием природных радиоактивных излучений устойчивых радиационных электронно-дырочных центров, можно проводить поиски месторождений радиоактивных элементов (метод радиационных дефектов — РД), определять абсолютный возраст минералов (палеодозиметрический метод), прослеживать миграцию радиоактивных элементов. Метод РД весьма прогрессивный, но еще недостаточно отработан. Используя спектры ЯМР, можно экспрессно определять пористость и проницаемость пород, изучать поверхностные и обменные их параметры, что представляет большой интерес в нефтяной геологии при определении нефтеотдачи.

Газово-жидкие включения в минералах могут быть использованы не только для установления температуры и давления, при которых происходит минералообразование, но и для решения ряда практических задач. По количеству газово-жидких включений в минералах иногда удается отличать рудные кварцевые жилы от безрудных. Зная геотермическую ступень для изучаемого района, в некоторых случаях по изменению температур гомогенизации можно оценивать уровень эрозионного среза. Весьма информативны состав жидкой фазы и данные хроматографического анализа газовой составляющей включений. По составу компонентов включений и их соотношению иногда выделяются рудоносные тела. С помощью кривых декрепита-

ции пород вблизи рудных тел и над ними в некоторых регионах удается выделять ореолы «пропаривания» и по ним оконтуривать рудные поля.

Водонасыщенность пород характеризует суммарное количество воды в породах, т. е. воды, входящей в состав слюд, хлоритов, глинистых минералов, а также воды в газово-жидких включениях. В участках развития гидротермальных процессов вмещающие породы обогащены водой, т. е. вокруг рудных месторождений наблюдаются ореолы с повышенным количеством воды.

Таким образом, в последние годы разработаны новые минералогические методы, позволяющие использовать для поисков и оценки месторождений полезных ископаемых различные свойства минералов и пород.

Развитие комплекса исследований, направленных на повышение интенсификации использования недр (технологическая минералогия). В последние годы в ВИМСе сформировалось новое направление минералогических исследований, получившее название технологической минералогии. Наиболее важные и прогрессивные тенденции в ее развитии, которые направлены на максимальное извлечение полезных компонентов и разработку безотвальной технологии, заключаются в следующем:

— разработка методов и приемов минералого-технологического картирования с целью выделения различных типов и сортов руд для их рациональной отработки;

— проведение исследований, направленных на выявление всех ценных компонентов и прослеживание их поведения в ходе технологических процессов с целью определения путей более комплексного использования сырья и разработки безотвальной технологии;

— проведение исследований с целью выяснения контрастности руд по различным свойствам и возможности постановки в голове процесса радиометрических методов сепарации;

— выяснение форм вхождения рудных элементов в состав минералов с целью правильного выбора направления технологических исследований;

— составление баланса распределения рудных элементов по минералам и вычисление теоретически возможного извлечения;

— исследование гранулометрического состава руд и характера срастаний минералов с целью оценки количества неизбежных потерь и определения режима дробления:

— исследование поведения минералов в ходе процессов обогащения (при дроблении и истирании, гравитации, магнитной и электростатической сепарации, флотации и др.) с целью определения путей повышения извлечения;

— выяснение необходимости и возможности направленного изменения свойств минералов;

— исследование поведения минералов при гидро- или пирометаллургическом переделе концентратов с целью повышения извлечения на этой стадии получения конечных продуктов;

— минералогическое изучение отвальных продуктов — отвалов, шлаков, кеков, зол, шламов, пылей с целью их утилизации и создания безотходной технологии;

— выяснение возможности создания на основе переработки отвальных продуктов новых материалов.

Современные приборы (рентгеновские дифрактометры, термические установки и др.) могут обеспечить получение всех данных о минеральном составе технологических продуктов, характере изменения их структур и фазовых превращениях при различных воздействиях на руды в автоматическом режиме. Они должны использоваться для управления ходом технологического процесса, изменения его параметров в зависимости от минерального состава поступающего сырья. Это создает основу для дальнейшего развития технологической минералогии на современном научно-техническом уровне. Возникает новая задача по разработке автоматизации управления технологическими процессами по данным о количественном минеральном составе и структурным особенностям минералов.

Развитие исследований по генетической минералогии с целью получения объективных данных об условиях образования минералов. Современные мето-

ды минералогических исследований позволяют различными способами оценивать физико-химические параметры процессов минералообразования и выражать их количественно, что создает реальную основу для объективного их рассмотрения. Наиболее важными направлениями, по которым следует развивать эти исследования, являются:

парагенетический анализ минеральных ассоциаций, основывающийся на законах термодинамики. Пользуясь этим анализом, можно не только расшифровывать последовательность протекания минералообразующих процессов и место в них оруденения, но и по распределению элементов между сосуществующими равновесными минералами количественно оценивать температуру и давление, при которых устанавливалось равновесие между минералами;

термобарометрический анализ, исследования минералообразующих сред, законсервированных в газово-жидких, солевых и расплавных включениях в минералах. С помощью существующих методов определяют состав жидкой, газовой и твердой фазы во включениях, оценивают температуру и давление их образования, основность — кислотность минералообразующих сред, а также агрегатное их состояние. По результатам исследования вторичных включений расшифровывают историю «жизни» минералов после их образования;

термодинамический анализ, исследование кинетики и динамики минералообразующих процессов позволяет оценить вероятность протекания тех или иных процессов минералообразования и их энергетический режим, скорость протекания реакций, а в некоторых случаях и время, необходимое для образования месторождений;

онтогенический анализ, исследование процессов зарождения, роста и изменения минеральных индивидов дает возможность определить способ образования самих минералов (свободный рост, замещение, перекристаллизация и т. п.);

изотопический анализ выявляет источник вещества, абсолютный возраст минералов и продолжительность их последующего изменения.

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Развитие прогрессивных направлений в проведении методических работ и внедрение в практику новых методов и приборов — важнейшая задача минералогических исследований. Ниже кратко перечисляются основные из этих направлений.

1. Переход к локальным методам исследования небольшой площади минерала, измеряемой квадратными микрометрами. При этом достигается экономия времени, отпадает необходимость в выделении мономинеральных фракций и получается более точная информация, поскольку исследуется гомогенное вещество, а не гетерогенная смесь минеральных фаз. Локальными методами можно изучать оптические свойства, получать спектры поглощения и отражения, снимать спектры люминесценции в различных диапазонах волн, определять микротвердость, химический состав в точке, микродифракцией выявлять структурные характеристики и т. д. В настоящее время разработаны оптические локальные методы, в том числе с использованием лазеров, рентгеноспектральные методы, включая зондирование с применением микроанализаторов, и электронные методы (электронная микроскопия и электронография).

2. Использование в минералогических исследованиях лазерных источников открывает большие перспективы, поскольку позволяет:

— определять химический состав минералов в точке (микроскопы с лазерными приставками);

— переходить к изучению нелинейных оптических свойств минералов, на основе которых разрабатывается фазовый экспресс-анализ для ряда минералов (кварца, нефелина и др.). Весьма перспективно использование нелинейных оптических свойств как определенных типоморфных признаков;

— определять состав твердых, жидких и газовых фаз, в том числе в индивидуальных газово-жидких включениях без их вскрытия (методами рамановской спектроскопии);

— применять методы голографии к исследованию минералов и к изучению их взаимодействия с минералообразующей средой.

3. Повышение точности и прецизионности методов определения различных свойств минералов. Все так называемые константы свойств минералов (параметры кристаллической решетки, плотность и др.) оказываются постоянными только до тех пор, пока они определяются с относительно небольшой чувствительностью. При проведении прецизионных измерений наблюдаются существенные вариации в их значениях, которые отражают тонкие изменения состава и структуры минералов и поэтому представляют значительный интерес.

4. Развитие спектроскопических методов исследования (оптическая спектроскопия, люминесцентная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия — ИКС, магнитная резонансная спектроскопия — ЭПР, ДЭЯР, ЯМР, ЯКР, ядерная гамма-спектроскопия — ЯГР, рамановская спектроскопия — спектры комбинационного рассеяния и др.). Эти методы позволяют изучать свойства и характеристики минералов в широком энергетическом диапазоне, выявлять изменения структуры минерала на атомно-электронном уровне, оценивать плотность различных дефектов (примесных и электронно-дырочных) в минералах, в некоторых случаях определять валентность примесных ионов и их положение в структуре.

5. Автоматизация всех видов минералогических исследований с обработкой получаемых данных на компьютерах. Это направление особенно важно для ускорения дифрактометрических измерений и оптико-геометрического анализа. В настоящее время созданы первые автоматические дифрактометры с машинным управлением, позволяющие автоматически проводить фазовый анализ и определять количественный состав минералов в различных пробах пород, руд и технологических продуктов.

6. Переход на новые методы дробления пород и руд, позволяющие дезинтегрировать их по естественным границам зерен и, следовательно, получать минимальное число сростков. Дальнейшее развитие электроимпульсных, аэродинамических и ультразвуковых методов дезинтеграции пород.

7. Разработка и рациональное комплексирование полевых методов минералогических исследований и создание передвижных минералогических и минералого-аналитических лабораторий, позволяющих в полевых условиях экспрессно проводить все необходимые определения.

8. Унификация минералогических исследований и создание службы стандартных образцов. Эта работа сводится в значительной степени к выпуску хорошо апробированных инструкций и методических указаний по различным методам исследований, которые утверждаются Научным советом по методам минералогических исследований (НСОММИ) при ВИМСе и являются обязательными для всех производственных лабораторий. Унификация методов исследования и аппаратуры невозможна без создания службы стандартных образцов, по которым можно было бы проверять правильность утверждаемых методик и контролировать работу различных лабораторий.

9. Организация сбора и хранения получаемых в большом количестве минералогических данных, создание банка информации, автоматизированной фактографической поисковой системы на основе использования ЭВМ. Эта задача весьма актуальна, и для ее решения необходимы организационные мероприятия, в частности создание единого государственного центра хранения минералогической информации, привязанной к конкретным детально изученным образцам.

10. Разработка рационального комплекса методов для минералогического изучения типов пород и руд, в частности для исследования карбонатных пород, глинистых образований, фосфоритов, различного вида железных и марганцевых руд, бокситов, солей и других сложных и часто тонкодисперсных пород и руд.

Часть I

ПОДГОТОВКА ПРОБ К МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ, МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ И ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1. ПОДГОТОВКА ПРОБ К МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ПРОБАМ, ПОДВЕРГАЮЩИМСЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ

Подготовка проб к минералогическим исследованиям является одним из важных этапов лабораторных работ, поскольку качество подготовки проб во многом определяет достоверность получаемых результатов и полноту использования всех возможностей применяемой аналитической методики. Главная задача подготовки проб к анализу — выделение такой сравнительно небольшой части исследуемой пробы, в которой сохраняются все существенные признаки, свойственные исходному материалу.

Большое число имеющихся методов минералогических исследований предопределяет разнообразие видов проб и способов их подготовки к соответствующим анализам. При этом пробы могут существенно отличаться по массе, степени измельчения, фазовой неоднородности и т. д. Так, для определения плотности минерала пикнометрическим методом требуется зернистая мономинеральная проба массой в 0,5—1 г. При обычном минералогическом анализе отбирают шлиховые пробы массой 15—20 кг, а контрольный полуколичественный анализ тяжелых фракций этих проб, согласно инструкции НСОММИ, можно проводить лишь при массе дубликатов отдельных фракций не меньше 0,1 г и при крупности зерен в пределах от 3,2 до 0,0316 мм. Объектом рентгеноструктурного анализа может быть проба с крупностью зерен не тоньше 1 мкм и массой 0,5—1,0 мг. Особенности конкретной методики исследования определяют и способ подготовки пробы к анализу.

Вопросам контроля качества аналитических работ уделяется большое внимание во всех странах мира. Однако это относится главным образом к элементному анализу, методика проведения которого четко регламентируется метрологически, а результаты оцениваются методами математической статистики. Качество минералогических анализов контролируется значительно слабее. Между тем накопленный в этом направлении опыт позволяет существенно повысить точность и другие метрологические параметры исследований, проводимых минералогами.

Методы оценки погрешности анализа на основе статистической обработки результатов конкретных измерений описаны многократно. Менее разработаны вопросы снижения погрешности анализа за счет методически правильного отбора проб и их подготовки к исследованию. Погрешность элементного анализа минерального сырья, вносимая в результаты собственно анализом, как правило, не превышает 8—10% относительных, в то время как вся остальная часть суммарной погрешности исследования (до 90%) вводится на стадиях отбора и подготовки проб, причем относительная погрешность за счет операций подготовки проб оценивается в 30% [39].

Главным требованием при отборе проб является достижение оптимальной представительности их по массе. Минеральный состав руд чаще всего изучается по штуфным и валовым пробам, реже — по точечным, бороздовым или задирковым пробам. При разведке месторождений бурением изу-

чение руд приходится основывать на данных кернового опробования, хотя масса керновых проб, особенно в случае крайне неравномерного распределения полезных компонентов, часто оказывается недостаточной для должной представительности проб. В этих случаях обычно анализируют керновые пробы из куста скважин, пробуренных на одном участке разведуемого месторождения. Как правило, эти объединенные керновые пробы куста скважин используются и для предварительных лабораторных технологических испытаний руд. Минералогическое опробование технологических проб, предназначенных для укрупненных полупромышленных испытаний, а также разнообразных продуктов технологической переработки полезных ископаемых, проводится способом вычерпывания, реже горстевым способом.

Надежная масса пробы Q (в кг), отвечающая ее представительности при наибольшем диаметре слагающих пробу частиц или зерен минералов d (в мм), определяется по формуле Ричардса — Чеччота $Q=Kd^2$ или по более общей формуле Демонда — Хальфердаля $Q=Kd^n$, где K — эмпирический коэффициент, принимающий значения от 0,02 до 1,0 в зависимости от содержаний полезных компонентов, крупности зерен минералов и их концентрации; n — эмпирический показатель степени, принимающий значения от 1,5 (для хрупких и мягких пород), до 2,7 (для плотных и вязких пород). Коэффициенты K и n изменяются независимо друг от друга и определяются опытным путем. В практике обычно пользуются первой формулой.

С помощью приведенных формул рассчитаны массы представительных проб для минералогического анализа некоторых типов горных пород (табл. 1). В качестве исходного параметра при расчете рекомендуемой массы исходной пробы принят наибольший возможный размер зерна минерала в исследуемом типе горной породы. Очевидно, что при этом не учитывается влияние шлировых выделений на распределение отдельных минералов в породе. Не учитывается также характер поведения акцессорных минералов. Поэтому при анализе шлихов, а также при изучении акцессорных минералов магматических и метаморфических пород применяются отличные от рассмотренных выше способы отбора и подготовки проб, существенно различающиеся между собой по величине исходной пробы и порядку последующих подготовительных операций.

Опыт подготовки проб при изучении акцессорных минералов в изверженных и метаморфических породах обобщен в работе В. В. Ляховича [32]. Он приходит к выводу, что наиболее эффективным способом пробоотбора при изучении акцессорных минералов в лейко- и мезократовых изверженных и метаморфических породах является формирование исходной пробы массой 12—13 кг из отдельных кусков, отбираемых в узлах прямоугольной сетки на площади 200—400 м². При опробовании пегматитов и других жильных тел с крайне неравномерным распределением минералов В. В. Ляхович предлагает применять бороздовый способ опробования и отбирать пробы значительно большей массы.

При минералогическом анализе шлихов опробованию подвергаются рыхлые отложения. Объем отбираемой шлиховой пробы колеблется от 0,01 до 0,02 м³, что соответствует массам от 16 до 32 кг. Лучшие результаты удается получить при исследовании шлиховых проб объемом 0,02 м³.

Процесс подготовки проб к исследованиям обычно включает операции стадиального измельчения (дезинтеграции) исходного материала, его многократного просеивания, перемешивания (гомогенизации) и сокращения. Главная задача подготовки проб состоит в том, чтобы из исходной пробы путем ее последовательного измельчения, перемешивания и сокращения получить представительную пробу или навеску для анализа.

При минералогических исследованиях сокращение исходной пробы, а следовательно, и минимальная масса вещества для анализа лимитируется начальной (природной) крупностью зерен анализируемых минералов и их содержанием в пробе. Весьма тонкое измельчение минералов в ходе дезинтеграции проб может привести к искажению или к полному исчезновению кристалломорфологических особенностей зерен минералов, являющихся важным диагностическим и типоморфным их признаком. В ряде случаев механическое измельчение минерала влечет за собой изменение его химического состава и

кристаллической структуры. Так, по данным А. Рея, при измельчении хлорита на дисковом истирателе в течение 1 мин содержание FeO в нем за счет окисления двухвалентного железа падает с 17,7 до 16,73%, а за 6 мин — до 12,83%. Одновременно нарушается кристаллическая структура минерала.

В связи с локальным повышением температуры при измельчении проб в дисковых и центробежных истирателях (до 1000 °С и выше) происходит

Таблица 1

Рекомендуемые массы исходных продуктов и минералогических проб некоторых типов горных пород [39]

Тип зернистости горной породы и наибольший исходный размер зерен минералов, мм	Характерные типы горных пород	Масса исходной пробы, кг	Масса минералогической пробы, кг	Размер наибольших частиц после дробления, мм
Мелкозернистые, 1 мм	Эффузивные породы афировой и витрофировой структуры — мелкокристаллические порфириты, микродиориты, микрогаббро, некоторые микросиениты; большинство осадочных пород — глины, пески, почвы; некоторые осадочно-метаморфические породы — аргиллиты, алевролиты, мелкозернистые песчаники и др.	2,5	2,5	1
Среднезернистые, 5 мм	Большинство интрузивных пород; многие порфириты; ряд осадочных пород — бокситы, железо-марганцевые, карбонатные, некоторые сланцы и др.	5	2,5	3,3
Крупнозернистые, 10 мм	Гранит-пегматиты, иногда перидотиты, пироксениты, горнблендиты, нефелиновые сиениты; обломочные осадочные породы — гравий, дресвяники, гравелиты и др.	10	2,2—7,5	3,3
Гигантозернистые, 20 мм	Пегматиты, крупнообломочные осадочные породы — галечники, брекчии, конгломераты и др.	20	2,2—17,5	3,3

частичный распад минералов класса карбонатов и уменьшение в них содержания CO_2. Одновременно иногда отмечается плавление микрообъемов отдельных минералов и образование мелких стекловатых «шариков», своим появлением в пробах нередко ставящих в тупик опытных минералогов. Под влиянием локального нагревания в истирателях до температур выше точки Кюри могут измениться магнитные свойства ряда минералов, произойти термовысвечивание различных центров в природных кристаллах, в связи с чем коренным образом изменятся их люминесцентные свойства. По-видимому, не-

4485

которым структурным изменениям в процессе измельчения подвергаются также многие метамиктные минералы.

Все это может затруднить подготовку минералогических проб, а в отдельных случаях делает их измельчение и сокращение вовсе невозможным.

В связи с низким содержанием многих тяжелых минералов в рыхлых отложениях исходная шлиховая проба массой 16 или 32 кг промывается полностью без предварительного ее сокращения и расситовки. Как правило, не сокращаются пробы, отбираемые с целью изучения акцессорных минералов в изверженных и метаморфических породах, а также минералогические пробы большой массы (100—150 кг), предназначенные для определения абсолютного возраста горных пород свинцово-изотопным методом по мономинеральным фракциям монацита, циркона или ортита.

Некоторые исследователи рекомендуют при изучении распределения акцессорных минералов в гранитоидах пользоваться методикой подготовки проб при химическом анализе. Так, Б. К. Львов, исследуя акцессорные минералы гранитоидов Урала, отбирал исходные пробы массой 10—15 кг. После стадиального дробления до крупности — 0,5 мм от них отделялась квартованием аналитическая навеска массой 100 г, которая обесшламливалась промыванием, а затем полностью фракционировалась в тяжелых жидкостях. Корректность подобной методики при количественном минералогическом анализе нуждается в специальном доказательстве, поскольку низкая концентрация и неоднородность распределения ряда акцессорных минералов могут привести к значительным аналитическим погрешностям. Особенно это относится к редким и тяжелым акцессорным минералам. Кроме того, пробы с зернами минералов крупностью более 0,074 мм, существенно различающихся между собой по плотности, способны сегрегировать даже при слабой вибрации, что существенно затрудняет выделение представительных аналитических навесок из крупнозернистого исходного материала.

Оценить возможную погрешность разных способов подготовки аналитической пробы при количественном анализе акцессорных минералов можно на основе расчета по формуле, предложенной А. А. Бенедетти-Пихлером и детально рассмотренной в методическом руководстве [39]:

$$V_{\text{н}} = 100 \sqrt{\left(\frac{1}{P_A}\right)\left(\frac{\gamma_A}{\gamma}\right)\left(\frac{1}{n}\right)}, \qquad (1)$$

где $V_{\text{н}} = \frac{S}{\bar{x}}$ — коэффициент вариации или характеристика неоднородности исследуемой пробы.

В выражении (1) P_A — доля анализируемого минерала в исследуемой пробе; γ_A и γ — соответственно плотность подсчитываемого акцессорного минерала и средняя плотность компонентов пробы, г/см³; n — число зерен пробы в навеске для анализа, равное $N\omega$, где N — число зерен в 1 г пробы с наибольшим размером частиц d (в мм), а ω — масса аналитической пробы (в г) при данной величине $V_{\text{н}}$.

Подставляя это значение n в формулу (1), получаем выражение

$$V_{\text{н}} = 100 \sqrt{\left(\frac{1}{P_A}\right)\left(\frac{\gamma_A}{\gamma}\right)\left(\frac{1}{N}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{\omega}}, \qquad (2)$$

которое позволяет анализировать зависимость $V_{\text{н}}$ от массы аналитической пробы. В качестве примера рассмотрим акцессорный касситерит при его исходном содержании в граните 0,1 г/т. Плотность касситерита γ_A и плотность гранита γ равны соответственно 7,0 и 2,6 г/см³. Если принять, что крупность зерен минералов измельченного гранита равна 0,5 мм, то в 1 см³ пробы будет находиться $N = \frac{0{,}74}{\frac{4}{3}\pi R^3}$ зерен гранита, или $0{,}74 \left(\frac{4}{3} \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}025^3\right)^{-1} \approx$

≈ 11330 частиц, а в 1 г — 4357 зерен, и формула (2) примет вид:

$$V_{\text{н}} = 100 \sqrt{\frac{1}{10^{-7}} \cdot \frac{7}{2{,}6} \cdot \frac{1}{4357}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\omega}}.$$

Подставляя в это выражение различные значения массы анализируемой навески ω, можно вычислить соответствующие величины $V_н$:

ω, г	$V_н$
100	786,1
1000	248,6
10000	78,6
100000	24,8

При низких концентрациях минерала в пробе влияние неоднородности его распределения на точность анализа велико. При малых навесках коэффициент вариации результатов анализа может подниматься до десятков и сотен процентов, что делает невозможным сопоставление получаемых по разным пробам результатов. Следовательно, упомянутую выше методику анализа акцессорных минералов из 100-граммовой навески (отквартовки) нельзя рекомендовать для количественного минералогического анализа редких минеральных компонентов горных пород.

При систематическом опробовании с отбором проб для количественного анализа главных рудных минералов может быть применена обычная методика подготовки проб с отбором малых аналитических навесок после измельчения и сокращения исходной пробы. В этом случае большая исходная проба подвергается всем пробоподготовительным операциям с использованием различных механизмов. Последовательное стадиальное измельчение и сокращение проб в этом случае проводится в соответствии с требованиями формул Ричардса — Чеччота или Демонда — Хальфердаля. Коэффициенты этих формул выбираются на основе данных экспериментальных исследований или по аналогии со сходными типами руд и пород. Конечная крупность измельчения, связанная со структурными особенностями руды, определяется после изучения минералого-петрографических характеристик опробуемого материала.

ПОДГОТОВКА ПРОБ К ИССЛЕДОВАНИЮ

Традиционные схемы подготовки проб к исследованию включают дезинтеграцию, т. е. разрушение кускового материала (преимущественно механическим способом), классификацию полученного продукта по заданной крупности, перемешивание измельченного материала и его стадиальное сокращение. Дальнейшие операции по подготовке проб к различным видам исследований могут заключаться в выделении мономинеральных фракций, в получении обогащенных теми или иными минералами концентратов и изготовлении на их основе препаратов для микроскопического исследования (брикетов), наконец, в подготовке мономинеральных фракций к элементному анализу или к любому другому виду специальных исследований.

При разработке схем подготовки проб для минералогических исследований важно правильно выбрать начальную крупность и конечную крупность измельчения, что обеспечит наиболее полное высвобождение крупных зерен полезных минералов из сростков и раскрытие тонковкрапленных минералов при минимальном переизмельчении пробы. Крупность измельчения существенно зависит от текстурно-структурных особенностей исследуемого материала. Большое значение для раскрытия полиминеральных сростков имеют форма и размеры основных рудообразующих минералов, характер их срастаний, наличие у минералов спайности, трещиноватости, появление вторичных минералов и т. д. Только с учетом всего комплекса минералого-петрографических особенностей пробы можно установить необходимую степень измельчения материала и дать правильное объяснение поведения минералов в ходе пробоподготовки. На основании этих факторов определяется наиболее эффективный способ разрушения материала и разрабатывается рациональная схема пробоподготовки.

Рекомендуется следующая последовательность различных операций при подготовке проб:

— выявление минералого-петрографических особенностей материала пробы на основе макро- и микроскопических исследований;

— обоснование начальной крупности дробления и конечной крупности измельчения пробы;

— выбор способа дезинтеграции (или рационального сочетания различных способов);

— дезинтеграция материала с последовательной классификацией по заданному классу крупности и сокращением материала по формулам определения надежной массы пробы;

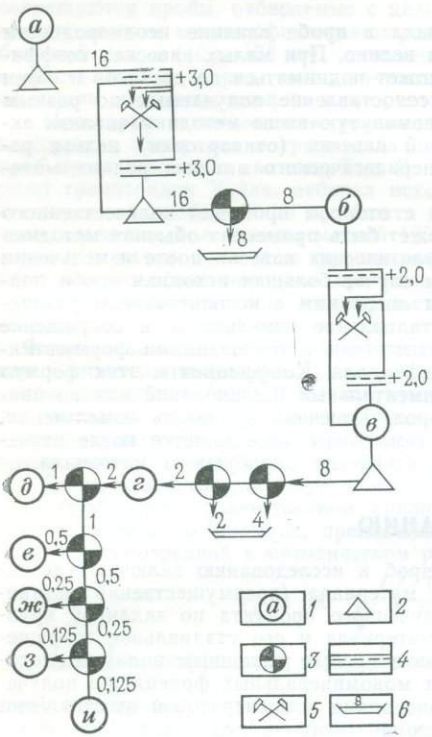


Рис. 1. Полная схема подготовки пробы оловянной руды для минералого-химического исследования (по В. Р. Болошенко, О. П. Иванову и С. А. Сотниковой):

1 — пробы: *а* — исходная (генеральная), *б*, *в* — промежуточные, *г* — конечная разведочная, *д* — геологический дубликат, *е* — контрольная лабораторная, *ж* — рядовая лабораторная, *з* — минералогическая, *и* — контрольная минералогическая; *2—5* — операции: *2* — перемешивания (гомогенизации) пробы; *3* — сокращения (квартования) пробы; *4* — вспомогательного и контрольного просеивания (грохочения) пробы; *5* — дробления (измельчения) пробы; *6* — масса пробы (в кг). Цифры при грохочении указывают размер сита (в мм), цифры при квартовании — массу материала (в кг).

— отбор аналитической пробы или навески для выделения минеральных фракций.

При минералогических исследованиях обычно принимается принцип последовательной дезинтеграции пробы по многостадийным схемам, включающим крупное (от 100 до 10 мм) и среднее (от 10 до 1 мм) дробление и тонкое измельчение (от 1 мм и ниже) материала пробы (рис. 1).

Для крупного дробления проб, как правило, используются щековые дробилки (табл. 2). Среднее дробление осуществляется в основном в валковых дробилках, реже — в молотковых.

Щековые дробилки действуют по принципу раздавливания материала между двумя металлическими щеками. Фактором регулировки режима дробления является размер разгрузочной щели между щеками. Режим дробления оценивается по фактическим характеристикам гранулометрического состава продуктов дробления и распределению в них свободных минералов и сростков. Во избежание переизмельчения пробы и полезных минералов дробление осуществляется в несколько приемов при последовательном уменьшении величины разгрузочной щели и при непрерывной полной загрузке питателя дробилки исходной пробой. Такой способ питания дробилки по сравнению с по-

кусковой загрузкой существенно улучшает характеристику гранулометрического состава дробленого продукта, вдвое повышая выход заданного рабочего класса. Ухудшение показателей при покусковой загрузке объясняется быстрым проскальзыванием отдельных более уплощенных кусков материала в разгрузочную щель в тот момент, когда в зоне дробления находится незначительное количество мелкого материала. При полной загрузке питателя (бункера) мелкий материал, находясь в зоне дробления, способствует захвату, торможению и более полному разрушению крупных кусков пробы.

Таблица 2

Технические характеристики современных лабораторных дробильно-измельчительных механизмов

Тип механизма	Размер наибольшего куска руды, мм		Степень измельчения D/d*	Производительность, кг/ч	Примечания
	исходного	конечного			
Щековые дробилки	50—80	2—8	4—10	100—650	Большие потери
Валковые дробилки	5—10	0,5—3	4—8	30—150	То же
Роторные мельницы	30—40	1—2	15—20	100—120	»
Дробильно-измельчительный комплекс (электроимпульсный)	40—60	1—2	20—40	50—100	Лишь для неэлектропроводящих материалов
Центробежные истиратели	2—5	0,05—0,07	40—60	3—6	Перегрев материала
Дисковые истиратели	1—3	0,05—0,1	10—20	10—15	То же
Виброистиратели	1—3	0,05—0,07	20—30	5—20	Загрязнение «натиром»
Шаровые мельницы	0,5—2	0,08—0,1	15—20	1—3	Малопроизводительны
Стержневые мельницы	0,5—2	0,07—0,1	15—20	1—3	Обеспечивают минимальное переизмельчение
Механические ступки	0,5—1	0,05—0,08	10—15	0,2—0,4	Обеспечивают минимальные потери материала

* D — диаметр исходного куска руды, d — диаметр куска руды после измельчения.

Щековые дробилки просты, их эксплуатация не сложна. Наиболее широко при лабораторных исследованиях используются щековые дробилки типа ДЩ 100×60, ДЩ 150×80 и ДЩ 150×100.

Разрушение кусков пробы в валковых дробилках происходит в результате раздавливания материала пробы между вращающимися навстречу друг другу цилиндрическими валками. Крупность дробления материала регулируется величиной зазора между валками и силой, с которой валки прижимаются друг к другу. Измельчаемый материал должен загружаться в валковую дробилку равномерно по всей длине рабочей поверхности валков, так как неравномерность питания механизма затрудняет получение дробленого мате-

риала с заданной гранулометрической характеристикой. Размер кусков загружаемого в дробилку материала должен быть в 20 раз меньше диаметра валков. В практике лабораторных исследований применяются в основном валковые дробилки типа ДВЛ 200×125 мм.

Для более тонкого измельчения дробленых проб промышленность выпускает большое количество различных мельниц и истирателей. Для измельчения проб в водной среде используются стержневые (МЛ 48; МЛ 84) и шаровые (МЛ 62; МЛ 40, МЛ 75[а], МЛ 85[а]) мельницы. Достигаемая в них степень измельчения материала зависит от времени обработки пробы, так и от размера и материала, из которого изготовлены размольные шары или стержни. Стержневые мельницы обеспечивают высокую тонину помола и однородность измельчаемого материала по гранулометрическому составу. Проведение операции измельчения в водной среде вносит определенные ограничения при подготовке проб к последующим исследованиям.

Для сухого измельчения проб массой до нескольких сотен граммов используются дисковые истиратели ЛДИ-60 (ЛДИ-209), вибрационный истиратель ИВ-2, а также ступки механические СМБ и СМБМ конструкции ВИМС. Широко применяются в пробоподготовительных цехах и дисковые агрегатированные истиратели типа ИДА-175 и ИДА-250. В ряде лабораторий используются центробежные кулачковые истиратели ЦИ-02 и ЦИ-05, в которых истирающие элементы — кольцо и два кулачка — выполнены из высокоустойчивого керамического материала инертного состава. Это исключает заражение проб металлом и повышает сопротивляемость измельчающих элементов абразивному износу. Степень измельчения материала в истирателе ЦИ-05 регулируется с помощью реле времени.

Хрупкие пробы измельчают на многопозиционных полуавтоматических виброистирателях карусельного типа ПВИ-2. В зависимости от механических свойств измельчаемого материала регулируется время работы агрегата. Элементы автоматизации облегчают разгрузку и очистку механизма.

Для тонкого истирания малых навесок минералов при подготовке проб к элементному анализу пригодны ручные яшмовые или агатовые ступки. Начат серийный выпуск механических микроистирателей типа «Микрон» предназначенных для подготовки проб массой от 20 до 2000 мг. Этот механизм значительно повышает производительность труда на конечных стадиях подготовки проб к анализу.

При дезинтеграции проб любыми механическими способами следует учитывать возможность изменения первичного состава и свойств минералов под влиянием прикладываемых к материалу нагрузок. Режим и схему подготовки проб необходимо выбирать исходя из конкретных требований к тому или иному виду исследований, и в отдельных случаях следует отказываться от механических способов дезинтеграции, в ходе которых пробы подвергаются воздействию высоких температур, водной среды, локальных высоких давлений и т. д. Следует также учитывать возможность загрязнения проб продуктами «натира» рабочих деталей дезинтегрирующих механизмов.

Разнообразное оборудование для механизации операций по дроблению и тонкому измельчению геологических проб выпускается во многих странах. Наибольшей известностью пользуются изделия западногерманских фирм «Фрич» и «Реч», производящих малогабаритные щековые дробилки, мельницы-ступки, роторные, дисковые, планетарные, режущие и вибрационные мельницы. Для тонкого и сверхтонкого измельчения предельно твердых материалов фирмой «Реч» выпускаются компактные микромельницы «Спектромилл» и SM-1. Несколько сотен миллиграммов кварца в ультрацентробежной мельнице SM-1 за несколько секунд измельчаются от 0,5—1 мм до 1 мкм.

Несмотря на определенные успехи в разработке оборудования для измельчения проб традиционными способами, базирующимися на механическом раздавливании минеральных зерен под воздействием прилагаемых извне сил, недостатки этих способов очевидны. Все механические системы для дезинтеграции материалов весьма энергоемки, не обеспечивают избирательного измельчения проб с максимальным раскрытием сростков минералов, вызывают значительное переизмельчение обрабатываемого материала, его загрязне-

ние материалом рабочих деталей механизмов и, наконец, влияют на состав и физические свойства отдельных минералов, искажая их исходные значения. Поэтому все более активно ведутся поиски новых методов измельчения материалов, свободных от отмеченных недостатков.

К настоящему времени разработаны и частично внедрены в производство такие способы разрушения горных пород, как аэродинамический, пневмомеханический, ультразвуковой, термомеханический, электрогидравлический, электроимпульсный и т. д. При всем различии физических эффектов, лежащих в основе каждого из перечисленных способов, все они сводятся к созданию в разрушаемом материале полей напряжений, направленных на разрыв межмолекулярных связей и образование новых границ раздела. В каждом конкретном случае поля напряжений существенно различаются видом вызываемых ими деформаций: растяжения, сжатия, сдвига, разрыва, а также скоростью их протекания. Именно эти характеристики коренным образом влияют на эффективность того или иного способа разрушения материала. Важную роль в обеспечении процесса разрушения пробы играет также среда, в которой происходит дезинтеграция материала, так как она непосредственно связывает источник выделения и преобразования энергии с разрушаемым материалом. Таким энергоносителем может быть твердое тело, жидкость, газ, плазма или электромагнитное поле.

В лабораторной практике пока нашли применение лишь некоторые из перечисленных способов разрушения материала. Так, например, аэродинамический способ дезинтеграции реализован в центробежно-отражательной мельнице (ЦОМ). Измельчение проб в этой мельнице происходит следующим образом. Отдельные куски материала, загружаемого в агрегат, попадают в каналы быстро вращающегося ротора и получают в нем значительное ускорение. Из ротора материал выбрасывается по направлению к отражательным пластинам. При коллективном вылете частиц пробы из каналов ротора происходит их перегруппировка в летящей капле суспензии (или пульпы), что вызывается торможением фронта капли встречным потоком воздуха. В зависимости от плотности и размеров частиц измельчаемого материала более тяжелые и плотные из них перемещаются в переднюю часть капли, а легкие собираются в задней части. При ударе капли об отражательную пластину в первую очередь разрушаются «фронтальные», тяжелые частицы, а более легкие, амортизируясь об эту фронтальную часть, разрушаются в меньшей степени. За счет этого достигаются повышенная селективность измельчения проб, лучшее раскрытие сростков и меньшее ошламование проб. Недостатком способа является мокрый режим измельчения.

В лабораторных условиях реализован также электроимпульсный способ разрушения материала проб. В основе его лежит явление проникновения импульса электроискрового разряда преимущественно в микротрещины, полости и ослабленные зоны в куске горной породы, создающее растягивающее напряжение на границах срастания различных минеральных фаз. В момент электрического разряда происходит избирательное разрушение минеральных сростков по трещинам, приуроченным, как правило, к границам срастания зерен отдельных минералов.

Указанный принцип разрушения материала реализован в дробильно-измельчительном комплексе ДИК, созданном в Научно-исследовательском институте высоких напряжений при Томском политехническом институте. Прибор состоит из источника электрических разрядов высокой энергии и рабочей дробильно-измельчительной камеры (рис. 2). В качестве источника энергии используется генератор импульсов с выходным напряжением 250 кВ. Измельчение проб происходит в водной среде между двумя электродами. Крупность исходного материала 60 мм, конечная крупность измельчения 1—2 мм. Разгрузка измельченного материала из рабочей камеры осуществляется через перфорированное дно, которое одновременно является и вторым электродом. Производительность ДИК составляет 100 кг/ч при крупности 2 мм и 50 кг/ч — при крупности 1 мм. Прибор обеспечивает высокую селективность высвобождения зерен отдельных минералов с сохранением их кристалломорфологических особенностей. Обработке не подлежат пробы с высоким (более 30%) содержанием электропроводящих минералов.

Важная операция при подготовке проб к анализам — расситовка (классификация) дробленого материала. В большинстве лабораторий она осуществляется с помощью наборов стандартных сит и механических вибрационных ситовых анализаторов типа «Ротап». При большом объеме проб применяются лабораторные механические грохоты типа 138-ГР. Работа этих механизмов сопровождается значительным пылеобразованием и шумом. Классификация с использованием указанных механизмов относится к малопроизводительным технологическим процессам.

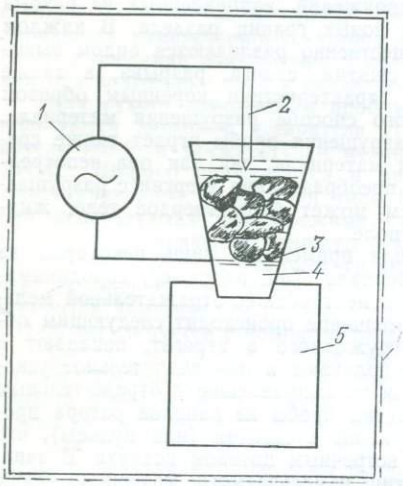


Рис. 2. Принципиальная схема дробильно-измельчительного комплекса (ДИК):
1 — генератор импульсов; *2* — верхний электрод; *3* — нижний электрод, он же — дно рабочей камеры комплекса; *4* — рабочая камера ДИК; *5* — приемная емкость; *6* — защитный кожух

Еще более трудоемкой и наименее механизированной является операция перемешивания и сокращения материала пробы. Большие пробы, как правило, перемешиваются перелопачиванием. Измельченный сыпучий материал чаще всего перемешивается методом «кольца и конуса» или перекатыванием на холсте или брезенте вручную. Сокращение дробленых проб производится квартованием, вычерпыванием, кратной отборкой. Все эти ручные методы малопроизводительны, трудоемки и не свободны от субъективных ошибок. Лучший результат дает сокращение рыхлых проб с помощью желобкового делителя (делитель Джонса), обеспечивающего более полное усреднение пробы. В последние годы предприятия Министерства геологии СССР освоили выпуск оборудования, облегчающего эту операцию. Феодосийский механический завод выпускает механический сократитель лабораторных проб СПЛ. Он состоит из вибрационного лотка-питателя с приводом, пологого конуса с двумя окнами и шторок с отверстиями, регулируемыми поворотным кольцом. При сокращении пробы указатель-фиксатор, установленный на поворотном кольце, поворачивается на определенный угол до совмещения с делением шкалы на конусе, соответствующим степени сокращения обрабатываемой пробы. Производительность сократителя — примерно 1—3 кг в мин, степень сокращения пробы — от 1 : 2 до 1 : 100, конечная масса сокращенной пробы 100—350 г. Допустимая погрешность сокращения при использовании данного механизма не превышает 10%.

Для сокращения малых лабораторных проб массой от 5 до 0,1 кг серийно выпускается компактный прободелитель ДП.

В последние годы большое внимание уделяется созданию комплексных агрегатов для подготовки проб к анализам, объединяющих в единой конструкции несколько механизмов и обеспечивающих механизацию и частичную автоматизацию большинства трудоемких и вредных для здоровья пробоподготовительных операций. В настоящее время серийно выпускается комплексный агрегат АП для подготовки большого числа лабораторных проб к ис-

следованию элементного состава. Агрегат состоит из двух блоков: дробления и тонкого измельчения. Блок дробления оборудован высокопроизводительной щековой дробилкой ДГЩ 150×20 и сократителем проб СПЛ, а блок тонкого измельчения укомплектован центробежным кулачковым истирателем ЦИ-05. Производительность щековой дробилки, входящей в комплект АП, 100—300 кг в час пробы средней категории при измельчении материала от 60 до 2 мм.

Оснащение лабораторий современными механизмами для подготовки проб и прежде всего комплексными пробоподготовительными агрегатами, несомненно, повысит производительность труда и улучшит условия работы персонала. В то же время описанные выше механизмы, в основном предназначенные для подготовки проб к элементному анализу, не всегда пригодны для подготовки минералогических проб. Использование традиционных механических способов разрушения материала, как правило, приводит к переизмельчению отдельных минералов, нарушению их природных форм, изменению состава, свойств и другим нежелательным последствиям. Поэтому важнейшей задачей дальнейших конструкторских и методических работ является создание таких механизмов и режимов подготовки проб, которые обеспечат максимальное раскрытие минералов в наиболее крупных классах при минимальном переизмельчении пробы и сохранении свойств всех составляющих ее фаз.

Наиболее перспективным в этом отношении представляется использование различных немеханических способов разрушения горных пород. В ВИМСе было проведено экспериментальное сопоставление трех способов дезинтеграции минералогических проб для выбора наиболее рационального метода дробления на примере оловоносных пироксен-гранатовых скарнов. Механическое разрушение проб осуществлялось в валковой дробилке, ударно-аэродинамическое — на центробежно-отражательной мельнице ЦОМ, электроимпульсное — в дробильно-измельчительном комплексе ДИК. Эффективность измельчения проб оценивалась по гранулометрическому составу продуктов дезинтеграции, распределению в них оловоносного граната — андрадита и по потерям его в тонких классах. Предельная крупность измельчения, определенная на основании изучения структурных особенностей руды, составляла 0,12 мм.

Результаты исследований показали, что наиболее эффективное раскрытие минеральных агрегатов, в том числе и сростков с гранатом, происходит при электроимпульсном способе измельчения. Свободные зерна граната высвобождаются в более крупных гранулометрических классах, чем при использовании двух других способов разрушения; лучше сохраняются и морфологические особенности зерен минералов.

Продукты измельчения пироксен-гранатовых скарнов на валковой дробилке состояли в основном из обломков минеральных зерен и их сростков угловатой, неправильной формы. Разрушение породы происходило в значительной степени хаотично, по ослабленным зонам в самих минералах, по трещинам спайности пироксена, по вторичным трещинам, выполненным более поздними минералами — хлоритом и кальцитом.

Несколько лучшие результаты получены при дезинтеграции пробы на центробежно-отражательной мельнице, однако выход свободных зерен граната в крупных классах оказался более низким, чем при электроимпульсном способе дробления. Детальное изучение продуктов дезинтеграции на установке ДИК показало, что раскрытие минеральных агрегатов под воздействием электрического импульса происходит чаще всего по границам раздела минеральных фаз, что позволяет оценивать данный метод как перспективный для подготовки минералогических и технологических проб к исследованию.

Таким образом, основным направлением в развитии пробоподготовительной аппаратуры является обеспечение высокого качества подготовки проб. В то же время при подготовке проб к минералогическим исследованиям до настоящего времени используются практически те же способы и механизмы, что и при подготовке проб для исследования элементного состава. Специфика же минералогического анализа требует разработки и внедрения принципиально новых способов дезинтеграции руд и горных пород.

2. ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ультразвуковое воздействие — весьма эффективный метод подготовки минералов и горных пород к минералогическому исследованию. Физическая природа слышимых звуков и ультразвуков едина, и деление их вызвано особенностями слухового аппарата человека. Человек слышит звуки с частотой примерно от 16 Гц до 20 кГц. Звуковые колебания с частотой, значительно превышающей 20 кГц, это неслышимые звуки, или ультразвуки. Ультразвуковые колебания представляют собой упругие волны, распространяющиеся с определенной скоростью в газах, жидкостях, твердых телах [1]. Число колебаний, совершаемых частицами вещества в волне за 1 с, определяет частоту звуковой волны. Звук характеризуется длиной волны, которая равна расстоянию между двумя гребнями синусоиды и определяется циклом одного полного колебания. Частота звуковых колебаний измеряется в герцах (Гц), килогерцах (кГц) и мегагерцах (МГц). Между длиной волны, частотой колебаний и скоростью распространения звука существует определенная зависимость: длина волны равна скорости звука, поделенной на частоту колебаний. Длина волны обычных звуков самой высокой частоты равна 75—300 мм, а длина волны ультразвука с частотой 5—6 МГц — 0,3 мм. Среднее за период звука значение плотности потока энергии, называемое интенсивностью или силой звука I в плоской бегущей волне, пропорционально квадрату частоты ω и амплитуде колебаний A: $I=\frac{1}{2}\omega^2A^2\rho C$. При 15 °С скорость C распространения ультразвука (в м/с) в воздушной среде 331, в жидкостях 1490, а в твердых телах 5000—6000.

Ультразвук — один из электрофизических факторов воздействия на вещество, который позволяет усовершенствовать, а в некоторых случаях принципиально по-новому решать многие задачи, возникающие при минералогических исследованиях.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ МЕТОДОМ

Ультразвуковой метод применяется для интенсификации минералогического анализа руд и минералов. В его задачи входят: облегчение визуальной диагностики минералов благодаря удалению с них пленок, налетов, корок, повышение надежности количественного определения минералов, очистка зерен одного минерала, разрушение сростков минералов, тонкое диспергирование вещества с целью выявления связи полезного элемента, встречающегося в рудах в небольших количествах, с одной из минеральных фаз и изучения типоморфных особенностей минералов и др.

Первые данные о воздействии ультразвука на минералы и горные породы были приведены в работах И. П. Ветцеля. Указания о возможности диспергирования и дезинтеграции минералов ультразвуком имеются в работах М. Я. Каца и В. Д. Шутова, В. И. Ревнивцева и Ю. Г. Дмитриева, К. С. Акоповой [52]. Ультразвуковое воздействие на минералы и горные породы применялось в подготовительной стадии исследования в условиях свободного перемешивания измельченной породы и зерен минералов в жидкости. При этом установлено, что ультразвук — весьма эффективное средство для дезинтеграции, диспергации минералов, для разрушения сростков. В настоящее время собрано еще мало данных по применению ультразвукового метода при минералогических исследованиях. Работы продолжаются как по линии расширения объектов изучения, так и по подбору условий озвучивания. В ВИМСе для облегчения выбора условий озвучивания составляют минералогическую картотеку, представляющую собой набор кассет из оргстекла, разделенных на четыре отделения. В кассеты помещены минеральные пробы до озвучивания и после него, а также и тонкодисперсный продукт (—38 мкм),

полученный в результате действия ультразвука, указаны химический состав продуктов и оптимальный режим их разделения или очистки в ультразвуковом поле. Материал, не вынимая из кассеты, можно просмотреть под микроскопом. В случае необходимости он легко удаляется из кассеты путем выдвижения крышки.

ОСНОВЫ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПРОЦЕССА

Несмотря на то что физическая природа ультразвука и управляющие его распространением основные законы те же, что и для звуковых волн любого диапазона частот, он обладает рядом специфических особенностей, которые определяют его место в науке и технике. Эти особенности обусловлены относительно высокими его частотами и соответственно малыми длинами волн. Активное воздействие ультразвука на вещество, приводящее к необратимым изменениям в нем, обусловлено в основном процессами кавитации, акустическими потоками, давлением звукового излучения и звукокапиллярным эффектом.

Под кавитацией понимается процесс возникновения и захлопывания отдельных участков разрыва сплошности жидкости, так называемых кавитационных пузырьков или каверн. Объяснить это явление можно следующим образом: при прохождении звуковой волны в жидкой среде в полупериоды растяжения возникают мельчайшие разрывы жидкостей, кавитационные полости, образующиеся в местах, где прочность сцепления молекул жидкости ослаблена. Рост кавитационных пузырьков, заполняющихся одновременно паро-газовой смесью, происходит медленно, так как внешние силы (статические и поверхностного натяжения) препятствуют этому росту. Значительно быстрее в полупериод сжатия происходит захлопывание пузырьков, так как внешние силы и звуковое давление действуют в одном направлении.

Интенсивные гидравлические удары, возникающие при захлопывании пузырьков, обладают большим разрушительным действием. При захлопывании кавитационного пузырька в локальных точках давление паро-газовой смеси может достигнуть нескольких сотен тысяч килопаскалей, а температура возрастает до нескольких тысяч градусов. В жидкости возникает мощная ударная волна, которая вызывает механическое разрушение поверхности твердого тела — кавитационную эрозию, при этом благодаря концентрации энергии в малых объемах акустическая кавитация может вызвать такие сильнодействующие эффекты, как возбуждение люминесценции в жидкости и инициирование химических реакций. Давление звукового излучения и звуко-капиллярный эффект способствуют активному продвижению жидкости внутрь пористого пространства твердых частиц (проникновение в микропоры, неровности, глухие каналы).

В процессе ультразвуковой очистки поверхности твердых частиц минералов, особенно со слабо связанными пленками, большую роль играют обыкновенные маленькие пузырьки, плавающие в жидкости еще до ее озвучивания. Они не захлопываются и не создают ударных волн. Под действием ультразвуковых колебаний эти пузырьки колеблются, сжимаются и расширяются. Если такой пузырек попадает на твердую поверхность, силы поверхностного натяжения удерживают его в этом положении. Чем больше пузырьков «оседает» на поверхности минерала, тем лучше она очищается. Механизм этого процесса состоит в том, что пузырек, попав в одну из многочисленных трещин на поверхности, начинает колебаться в такт с силами звукового поля: при расширении пузырек раздвигает стенки трещины, а при сжатии подвигается внутрь трещин все глубже и глубже, совершая тем самым разрушительное действие. Таким образом происходит отслоение, откалывание, отшелушивание поверхности (пленок с поверхности) минеральных частиц.

Ультразвуковая очистка поверхности минеральных зерен зависит от интенсивности кавитации, скорости и характера акустических течений, величины звукового излучения, которые, в свою очередь, определяются амплитудой и частотой колебаний излучателя, величиной внешнего статического давления, свойствами жидкости и ее температурой.

АППАРАТУРА

Для воздействия ультразвука на минералы можно использовать стандартное ультразвуковое оборудование. Таковы магнитострикционные преобразователи ПМС-38М, ПМ-2-4/16, возбуждаемые ламповыми генераторами УЗГ-10-22. Наибольшее распространение в практике диспергирования твердых тел получила частота 18—22 кГц. Однако большие габариты установок затрудняют применение ультразвукового метода в лабораториях.

Наиболее перспективной является малогабаритная ультразвуковая установка УЗДМ-1, серийно выпускаемая промышленностью. Установка предназначена для ускоренного диспергирования и эмульгирования различных веществ. Она пригодна и для обработки проб при минералогических исследованиях. Установка УЗДМ-1 состоит из ультразвукового генератора и камеры диспергирования (стакана металлического или стеклянного). В камеру диспергирования помещены пьезокерамический преобразователь (УТС-19) и концентратор из титанового сплава. Камера снабжена эффективной звукопоглощающей изоляцией. Параметры УЗДМ-1 следующие: напряжение питания 220 В; потребляемая мощность 0,4 кВт; выходная мощность 0,16 кВт; рабочая частота 22+1,65 кГц; озвучиваемый объем 50—500 мл; к. п. д. установки 60%.

Ограничений в применении ультразвуковой методики нет, однако анализ тонкодисперсного материала сложен. В этом случае разделение материала по крупности осуществляется седиментационным анализом (размер частиц после озвучивания 0,1 мкм и более).

МЕТОДИКА ОЗВУЧИВАНИЯ ПРОБ

Озвучивание минералогических проб может осуществляться:

1) на установках, состоящих из лампового ультразвукового генератора (УЗГ-10-22) и магнитострикционного преобразователя (ПМС-6-22, ГПМС-38 и др.), который является дном ванны;

2) на установке УЗДМ-1. Процесс эрозии твердых тел наиболее интенсивен при частоте колебаний 18—22 кГц и температуре воды, равной 50—60 °С.

При озвучивании проб в обоих случаях рабочая частота колебаний составляет 18—22 кГц, интенсивность — от 3 до 12 Вт/см^2.

В первом случае озвучивание проб происходит как в самой ванне, так и в тонкодонном стеклянном стакане, погруженном в ультразвуковую ванну, наполненную водой. При озвучивании в ванне жидкой средой может быть только вода. В стакане обработку проб можно проводить ультразвуком как в кислых, так и в щелочных средах. Отношение Т : Ж принято 1 : 5 или 1 : 10; продолжительность озвучивания (от 1 до 80 мин), масса исходной навески (от 0,5 до 500 г) и температура воды (от 18 до 60 °С) зависят от цели и задачи исследования. В результате действия ультразвука на минеральные пробы получают два продукта — зернистый, освобожденный от всякого рода загрязнений, и тонкодисперсный (0,5—40 мкм), полученный в результате кавитационной эрозии (рис. 3). В зависимости от цели исследования анализу подвергается или только зернистый материал, или тот и другой одновременно. В связи с этим подготовка пробы к ультразвуковому воздействию не одинаковая.

В первом случае исходную навеску минерала (лучше одного класса) сразу подвергают действию ультразвука. Во втором случае перед озвучиванием обязательна отмывка исходного материала от тонкодисперсных частиц (0,5—20 мкм).

Сразу после ультразвукового воздействия озвученный материал выгружают на тонкое сито (37—50 мкм), после чего зернистый материал отмывают чистой водой от тонкодисперсного. Тонкодисперсный продукт соединяют с промывными водами и направляют на анализ.

Процесс озвучивания на установке УЗДМ-1 заключается в следующем: навеску материала (от 0,1 до 50 г) промывают от шламов, переносят в стакан (Т : Ж = 1 : 5) для озвучивания и устанавливают на платформе. В стакан погружают концентратор, на табло задают необходимое время, включают (по инструкции) ультразвуковой генератор и проводят озвучивание. В остальном действия такие же, как при озвучивании в ванне. Если

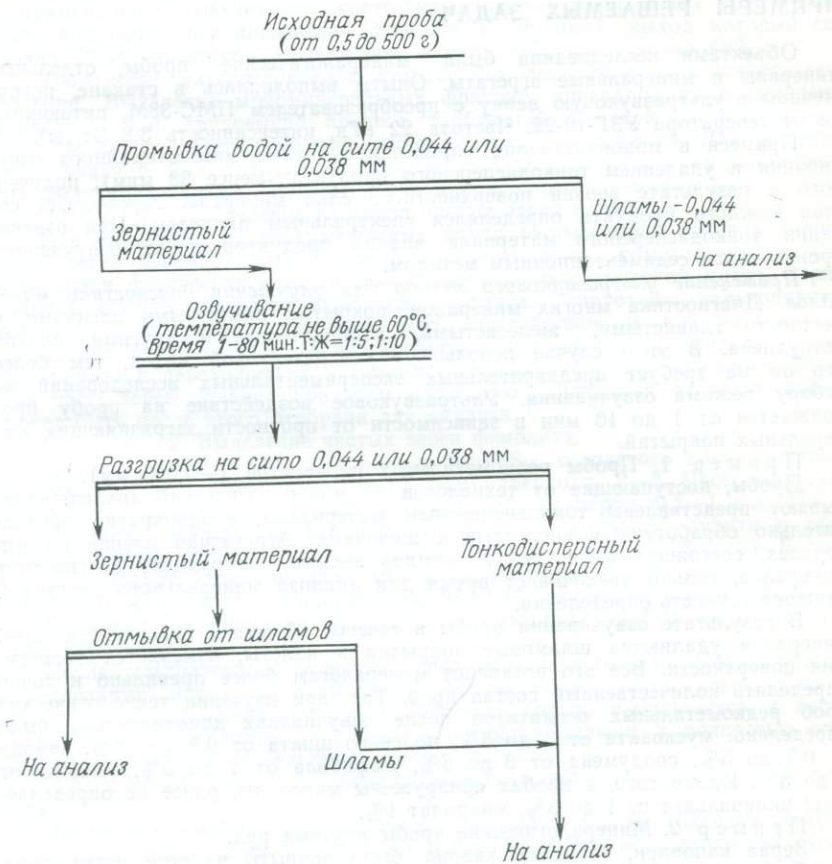


Рис. 3. Схема озвучивания материала

озвучиванию подлежат мономинеральные фракции, то по массе полученного тонкодисперсного продукта судят о кавитационной прочности минерала[1] [52].

Большое влияние на кавитационную прочность минералов (помимо параметров ультразвукового поля) оказывают изоморфные замещения в решетке минерала, число дислокаций, определяющих слабость тех или иных участков кристалла, степень упорядоченности структуры, твердость, хрупкость, вязкость.

---

[1] Кавитационной прочностью минерала называют отношение постоянной скорости эрозии изучаемого минерала к постоянной скорости эрозии талька, принятой за единицу.

Ультразвук открывает широкие возможности направленного изменения свойств поверхности минералов. Ультразвуковая обработка проб перед минералогическим анализом позволяет ускорить диагностику минералов, облегчает минералогический отбор, улучшает чистоту мономинеральных фракций, увеличивает точность качественной и количественной оценки результатов минералогического анализа.

ПРИМЕРЫ РЕШАЕМЫХ ЗАДАЧ

Объектами исследований были минералогические пробы, отдельные минералы и минеральные агрегаты. Опыты выполнялись в стакане, погруженном в ультразвуковую ванну с преобразователем ПМС-38М, питающимся от генератора УЗГ-10-22. Частота 22 кГн, интенсивность 3,8 Вт/см².

Примеси в монокристаллах определялись путем многостадийного озвучивания и удалением тонкодисперсного продукта (менее 38 мкм), полученного в результате эрозии поверхностного слоя минерала. Химический состав каждого продукта определялся спектральным анализом. При озвучивании тонкодисперсного материала анализ продуктов после озвучивания производился седиментационным методом.

Применение ультразвукового метода для улучшения диагностики минералов. Диагностика многих минералов, покрытых различными пленками, в частности глинистыми, железистыми, карбонатными и другими, сильно затруднена. В этом случае используют ультразвуковой метод, тем более что он не требует предварительных экспериментальных исследований по отбору режима озвучивания. Ультразвуковое воздействие на пробу продолжается от 1 до 10 мин в зависимости от прочности загрязняющих минеральных покрытий.

Пример 1. Пробы редкометальных пегматитов (—0,043 мм).

Пробы, поступающие от технологов на минералогический анализ, часто бывают представлены тонкодисперсным материалом, неоднократно предварительно обработанным кислотами и щелочами. Агрегатная пленка на минералах, состоящая из шлама и оксидов железа, затрудняет диагностику минералов, сильно увеличивает время для анализа минерального состава и снижает точность определения.

В результате озвучивания пробы в течение 20 мин с поверхности зерен минералов удаляются шламовые покрытия и налеты, изменяется топография поверхности. Все это позволяет минералогам более правильно и точно определять количественный состав проб. Так, при изучении технологических проб редкометальных пегматитов после озвучивания дополнительно было определено: мусковита от 3 до 5%, полевого шпата от 0,5 до 10%, кварца от 0,5 до 5%, сподумена от 3 до 5%, амфибола от 1 до 5%, эпидота от 1 до 3%. Кроме того, в пробах обнаружены минералы, ранее не определяемые: циннвальдит от 1 до 3%, микролит 1%.

Пример 2. Минералогические пробы ртутных руд.

Зерна киновари, кальцита, кварца были покрыты налетом минерального происхождения, затрудняющим их диагностику. После трехминутного озвучивания все зерна полностью очистились от налетов. Зерна киновари переизмельчились, и путем рассева можно было выделить чистейшие фракции этого минерала. В пробе только после ультразвукового воздействия четко выделились карбонаты, кварц и флюорит, которые ранее определить было крайне трудно.

Пример 3. Шлиховые пробы золотоносных россыпей.

Большой интерес представляют результаты воздействия ультразвука на пробы, содержащие золото. Минералы в пробе были покрыты красными и темными шламами, что затрудняло их диагностику. После десятиминутного воздействия ультразвуком с минералов удалился шламовый налет, золотинки стали настолько блестящими, что их можно было наблюдать под бинокуляром даже при малом увеличении. В исходных пробах, поступающих на ультразвук, все видимые золотинки были выбраны. После озвучивания дополнительно обнаружены 1—3 золотинки.

Применение ультразвукового метода для выделения тонкодисперсных минералов. Выделение минералов, находящихся на зернах пустой породы в виде тонких порошковатых налетов или пленок, обычными методами — оттиркой и отмучиванием — связано с большими трудностями и малоэффективно. Ультразвуком можно эффективно решить эту задачу.

Пример 1. Выделение гидрооксидов железа из желтых песков.

Экспериментально установлено, что после ультразвукового воздействия наибольшее количество гидроксидов железа выделяется в первые 5 мин. Например, после озвучивания желто-бурых песков, содержащих 22% Fe_2O_3, была выделена тонкодисперсная фракция (—38 мкм), выход который составил 29,6% от песков. Содержание в ней Fe_2O_3 было равно 68%.

Применение ультразвукового метода для выделения мономинеральных фракций. Выделение мономинеральных фракций минералов традиционными методами очень трудоемкий процесс, требующий большой затраты времени и не всегда обеспечивающий высокую чистоту минералов. Для решения таких задач и был применен ультразвуковой метод. Объектами исследований были концентраты, образцы пород и руд, сростки минералов.

Пример 1. Выделение из пород чистых зерен оливина.

Для выделения из ультраосновных пород чистых зерен оливина (крупность зерен 0,1÷0,07 мм) с целью определения его химического состава и изучения физических свойств был применен ультразвуковой метод. Зерна оливина обычно содержат включения хромита, пирротина, халькопирита, пентландита и других минералов. При воздействии на них ультразвука происходит избирательное диспергирование вкрапленных сульфидов, а также хромита с переходом их в тонкодисперсный продукт (—38 мкм). Большая часть зерен оливина при этом полностью очищается от включений и может быть после этого отобрана для анализа.

Пример 2. Выделение чистых зерен фемолита.

Фемолит — новый минерал состава Mo_5FeS_{11}, сероватого цвета с металлическим блеском. Плотность его 3,7 г/см^3, твердость 2—3. Часто образует совместно с пиритом почковидные выделения размером 0,5—1 мм. После 10-минутного озвучивания фемолит очищается от примесей пирита и сфалерита, которые переходят в тонкодисперсную фракцию (—38 мкм). В случае озвучивания сростков фемолита с зернами пирита получается чистый пиритовый концентрат с содержанием 98—99% пирита и чистый фемолит.

Пример 3. Очистка изумрудов от слюдяной «рубашки» и от сростков флогопита.

После ультразвукового воздействия на слюдисто-тальковый сланец с вкраплениями изумруда происходит избирательное измельчение. Слюда, обладая меньшей кавитационной прочностью, сильно измельчается, а зерна изумруда освобождаются от слюды и остаются целыми и полностью очищенными. Слюду легко отделить рассевом на сите.

Пример 4. Удаление оксидов железа с поверхности зерен касситерита.

Во многих пробах зерна касситерита покрыты пленкой оксидов железа, от которой практически невозможно избавиться. Это обстоятельство существенно искажает количественные данные по содержанию железа в касситерите и в то же время сильно сказывается на магнитной восприимчивости, широко используемой при доводочных технологических операциях. После ультразвукового воздействия на касситерит пленка оксидов железа полностью снимается с зерен, при этом не изменяются свойства касситерита, в том числе и электрофизические.

Применение ультразвукового метода для избирательного диспергирования. Ультразвуковое воздействие на минералы с целью их избирательного диспергирования — сложный процесс, требующий предварительного эксперимента. Обязательным условием является механическое измельчение до 1—2 мм. Избирательному диспергированию в значительной мере способствует определение кавитационной прочности разделяемых минералов.

Пример 1. Отделение цемента от обломочных пород.

В тех случаях когда пробы представлены разнозернистым аркозовым песчаником, состоящим из обломочных минералов (рутил, ильменит, лей-

коксен, дистен, магнетит, мусковит, плагиоклаз, биотит), а в цементе наблюдаются глинистые минералы, а также гидроксиды железа и марганца, последние могут быть легко выделены. В результате 10-минутного озвучивания цемент полностью отделяется от обломочного материала (на последнем только в трещиноватых зернах сохраняется слабый налет гидроксидов железа). До сих пор никаким другим методом это не было достигнуто.

Пример 2. Избирательное диспергирование каолинит-бёмитовых бокситов.

Характер диспергирования бокситов определяется различием физико-механических свойств агрегатов минералов и цемента. Изученная проба была представлена следующими минералами (в %): бёмит (45—42), гиббсит (3—4), каолинит (29—34), гидрослюда (3—4), минералы железа (гётит, гематит), гипс, кварц, полевой шпат. Бёмит представлен двумя формами — агрегативной и тонкодисперсной. Ультразвуковое воздействие (10 мин) на каолин-бёмитовые бокситы приводит к глубокому диспергированию, при этом наблюдается избирательное измельчение, по-видимому, за счет различной кавитационной прочности агрегатов минералов и цемента. Агрегативный бёмит концентрируется в крупных классах, кремниевый модуль их существенно возрастает, тонкодисперсный бёмит концентрируется в классах —2+1 и —1+0,5 мкм, а тонкодисперсный каолинит в классе —0,05 мкм. Происходит наиболее полное обособление зерен бёмита и каолинита, четкая концентрация тонкодисперсного каолинита в классе —0,5 мкм. Выход класса —0,5 мкм существенно повышается и составляет 31,0%, кремневый модуль 1,71—1,63.

Применение ультразвука для определения состава поверхностного слоя минералов. При озвучивании минералов в условиях постоянного перемешивания все грани кристалла подвергаются диспергированию. Стадийное озвучивание минеральных зерен или кристаллов дает возможность проследить катионный состав не только поверхностного, но и последующих слоев (толщина снимаемого слоя 0,1—10 мкм).

Было изучено действие ультразвука на зерна кварца различных месторождений. Обработка ультразвуком зерен кварца проводилась в течение 1, 6, 16, 36, 56 и 80 мин, после чего определялись выход тонкодисперсной фракции (—38 мкм), ее фазовый состав, минеральный состав поверхностного слоя и структурное состояние поверхности.

На зернах кварца (400—500 мкм) Авдеевского месторождения обнаружена рыхлая, хлопьевидная пленка толщиной до 50—80 мкм, состоящая из гидрослюды, каолинита, гётита с отдельными участками кальцита. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что для зерен кварца разного размера состав пленки различен: на зернах 53—100 мкм преобладает гидрослюда над каолинитом, на зернах 160—200 мкм — каолинит над гидрослюдой. После одноминутного воздействия ультразвука состав тонкодисперсной фракции — гидрослюда, каолинит, кальцит, гётит. После увеличения времени озвучивания до 56 мин количество каолинита увеличилось, гидрослюды — уменьшилось, выявился кварц. После озвучивания в течение 80 мин количество кварца составляло не менее 80%. На поверхности зерен оставался преимущественно каолинит. Структура поверхностного слоя зерен кварца изменилась после одной минуты озвучивания.

На зернах кварца Ташлинского месторождения обнаружена плотная окристаллизованная кальцитовая оторочка, пропитанная слюдами, каолинитом, гётитом. Толщина пленки на зернах до 10—30 мкм. Практически все зерна сплошь покрыты пленкой. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что в состав конкодисперсной фракции, полученной после воздействия ультразвука, входят каолинит, слюда, кальцит, гётит и кварц. При увеличении времени озвучивания до 36 мин содержание кварца достигает 80%, содержание каолинита сравнительно со слюдой увеличивается. После 80 мин озвучивания в поверхностном слое обнаружен каолинит с примесью слюды.

Таким образом, ультразвук оказывает существенное воздействие на кварц разных месторождений. Удаление толстой, рыхлой пленки с зерен кварца Авдеевского месторождения происходит в первые минуты воздей-

ствия значительно интенсивней, чем менее толстой пленки с зерен кварца Ташлинского месторождения. Совсем плохо удаляется кальцит из трещин и углублений поверхности на зернах кварца Егановского месторождения. Отделение гидромусковита происходит интенсивнее, чем каолинита, для всех видов пленок на кварце. Кальцит выделяется равномерно и обнаруживается в тонкодисперсных фракциях до 16—36 мин обработки ультразвуком. Содержание гидроксидов железа в отдельной пленке обратно пропорционально содержанию в ней кварца, т. е. минералы железа удаляются практически так же, как и другие минералы-примеси, присутствующие в поверхностном слое.

Применение ультразвукового воздействия для разрушения сростков. По мере увеличения времени ультразвукового воздействия количество сростков ильменита на Стремигородском месторождении уменьшается с 25 до 2%.

Действие ультразвука на зерна циркона, ильменита, кварца ряда месторождений, по данным Л. С. Солнцевой, изучавшей эти минералы методом инфракрасной спектроскопии, сводится к следующему.

1. Поверхность зерен размером от 40 до 250 мкм исследуемых минералов покрыта неравномерной пленкой толщиной от 0,1 до 10 мкм, состоящей в основном из смеси каолинита, мусковита, кальцита и гётита. Состав и толщина пленки специфичны для минерала из каждого месторождения. В тонкодисперсном продукте, снимаемом ультразвуком, всегда в том или ином количестве присутствует минерал, который обрабатывается.

2. Под минеральной пленкой поверхность кварца, циркона и ильменита разных месторождений имеет различное структурное состояние: от практически неизмененной структуры исследуемого минерала (грани кристалликов) до полностью измененной — дефектной, гидратированной, со значительными структурными нарушениями, на кварце менее 15 мкм, на цирконе менее 5 мкм. Структурные преобразования в поверхностном слое не соответствуют степени его аморфизации.

3. С увеличением времени ультразвукового воздействия от 1 до 81 мин с поверхности зерен постепенно удаляется минеральная пленка (размер зерен более 38 мкм). Ультразвуковое воздействие производит диспергацию, обкалывание поверхностного слоя минерала путем воздействия захлопывающихся кавитационных пузырьков, удара летящими частицами, гидравлического или непосредственного ударов о поверхность источника ультразвуковых колебаний. При этом преобладают выкалывание и откалывание микроскопически малых кусочков поверхности, так что общая величина поверхностного слоя получается значительно больше, чем при раскалывании одним ударом. Наибольшее время воздействия ультразвука требуется для удаления тех слоев пленки, которые находятся в непосредственном контакте с поверхностью минерала или же располагаются в трещинах зерна. Практически полное очищение от минеральной пленки не осуществляется даже за 4 ч ультразвукового воздействия.

4. Структурное состояние поверхности минералов с увеличением времени ультразвукового воздействия изменяется тем сильнее, чем менее эта структура была изменена в природных условиях.

5. Скорость диспергации зерен и ее характер (раскалывание зерен или обкалывание их с поверхности) различны для одного и того же минерала разных месторождений и зависят как от рельефа и структурного состояния поверхности, так и от наличия трещин, микронапряжений, дефектов внутри зерен.

6. Фазовый состав пленок на разных по крупности зернах кварца и ильменита одного месторождения может быть различным.

Ультразвуковая обработка сглаживает или усиливает шероховатость поверхности зерен минералов, удаляет минеральные пленки с поверхности, диспергирует зерна, вызывая появление свежеобразованных поверхностей, которые при дальнейшей обработке претерпевают структурные изменения. Интенсивность каждого из перечисленных изменений определяется специфичностью минерала на конкретном месторождении. В ультразвуковом поле благодаря эффекту снятия капиллярных ограничений (эффект

Е. Г. Коновалова) создаются благоприятные условия для проникновения жидкости в поры, трещины и капилляры поверхностного слоя кристалла.

Таким образом, ультразвуковое воздействие на минералы вызывает разрушение сростков, приводит к удалению поверхностных пленок, очищает их поверхность, что способствует лучшей визуальной диагностике минералов, изучению типоморфных особенностей минералов конкретных руд, выявлению приуроченности микроколичеств некоторых элементов к поверхностным пленкам, выделению мономинеральных фракций с меньшей затратой труда.

3. МЕТОДЫ СЕПАРАЦИИ РУД И ГОРНЫХ ПОРОД

Сепарация (разделение) руд, горных пород и рыхлых отложений на фракции, обогащенные теми или иными минералами, а в идеальном случае на мономинеральные, используется при минералогических и геохимических исследованиях.

В настоящее время в минералогической практике применяют методы сепарации, основанные на различии физических и физико-химических свойств минералов: плотности (гравитационные), магнитной восприимчивости (магнитная и электромагнитная сепарация), электрических свойств (электрическая и диэлектрическая сепарация) и физико-химических свойств поверхности частиц (флотация). Реже используют различия в форме выделения их минералов, коэффициенте трения и способности электризоваться при трении.

Методы сепарации имеют большое значение при детальном изучении вещественного состава месторождений различных полезных ископаемых, особенно в связи со все возрастающими требованиями к комплексному их использованию. Широко применяется сепарация при изучении акцессорных минералов горных пород. Необходимость в сепарации возникает и при решении других задач: определении абсолютного возраста, расшифровке данных геофизических наблюдений и геохимического опробования, при петрохимических исследованиях и т. п.

В зависимости от конечных целей исследования и от особенностей объекта конкретные задачи сепарации могут быть различны.

При изучении вещественного состава сложных рудных объектов к сепарации прибегают, во-первых, для концентрирования присутствующих в малых количествах минералов в целях их обнаружения и диагностики, во-вторых, для выделения мономинеральных фракций, необходимых для изучения химического состава минералов, их физических свойств и других особенностей. На основе сепарации проводят, если это необходимо, и количественный минералогический анализ руды фракционно-весовым методом.

С помощью методов сепарации устанавливают, представлен ли тот или иной химический элемент только собственными минералами или он частично (а иногда и полностью) связан с другими минералами-носителями, а также изучают количественно его распределение между минералами.

При проведении исследований, связанных с изучением акцессорных минералов горных пород, необходимость в сепарации возникает при выявлении характерной для данной горной породы ассоциации акцессориев; одного микроскопического исследования горной породы обычно бывает недостаточно, так как некоторые редкие минералы могут не попасть в шлифы и потому остаться необнаруженными. Во избежание этого прибегают к концентрированию акцессориев обычно гравитационными методами. Полученный концентрат акцессорных минералов часто дополнительно разделяют на фракции (например, по магнитным свойствам), что облегчает последующий анализ с помощью бинокулярного и поляризационного микроскопов. Для изучения свойств и состава отдельных акцессориев (если это необходимо) выделяют их мономинеральные фракции.

Во многих случаях возникает необходимость только выделения мономинеральных фракций для их дальнейшего изучения.

Из методов сепарации до начала 1960-х годов в минералогической практике применяли главным образом разделение минералов по плотности в тяжелых жидкостях и по магнитным свойствам с помощью магнита и электромагнита.

В последние 20 лет положение существенно изменилось. Были разработаны новые методы сепарации: электрохимическая [57], диэлектрическая [57], магнитогидростатическая [6], а главное — для минералогических целей использованы методы, заимствованные из лабораторной практики обогащения полезных ископаемых: гравитационное обогащение на концентрационном столе и на винтовом сепараторе, электрическая сепарация, флотация и др.

Использование обогатительных методов в минералогических лабораториях возможно благодаря созданию специальной малогабаритной обогатительной аппаратуры, приспособленной для сепарации малых по массе проб. С 1963 г. выпускается разработанная СКБ Министерства геологии совместно с ВИМСом под руководством Г. А. Коца малогабаритная обогатительная лаборатория МОЛМ. Комплект оборудования, входящий в МОЛМ, может быть размещен на одном лабораторном столе. Аппаратура МОЛМ, техника работы с ней, а также методики применения ее для решения различных минералогических задач описаны в специальных методических пособиях [28, 57].

В шестидесятых годах в ряде научно-исследовательских институтов геолого-минералогического профиля (ИГЕМ, ЦНИГРИ, ИМГРЭ, ВИМС и др.) организованы на базе лабораторного обогатительного оборудования специализированные лаборатории по выделению обогащенных и мономинеральных фракций из разнообразных руд и горных пород. Создано также и специальное оборудование.

В 1965—1975 гг. СКБ Министерства геологии совместно с ЦНИГРИ под руководством А. И. Берлинского разработаны оригинальные обогатительные аппараты для сепарации минералогических проб: магнитогидростатический сепаратор МГС-1, сепаратор для разделения минералов по форме, коэффициенту трения и трибоэлектризации СТ, сотрясательный шлюз. В эти же годы разработаны и другие малогабаритные аппараты, необходимые для выделения мономинеральных фракций: изодинамический электромагнитный сепаратор СИМ-1, созданный в ГИН АН СССР под руководством М. Я. Каца; диэлектрический сепаратор ДСК; электрические сепараторы ПС-1, ЭС-1 и ЭС-2; гидроциклонная установка ЦНИГРИ; доводочный центробежный сепаратор ДЦС; аппарат для дисперсионного анализа АДАП; флотационные машины ФМ-1 и ФМ-2. Большая часть минералогических лабораторий оснащена перечисленной аппаратурой. Главная задача заключается в эффективном ее использовании.

Одновременно в ряде институтов (ВИМС, КазИМС, ЦНИГРИ, ИМГРЭ, ИГЕМ АН СССР и др.) усиленно развиваются работы по созданию методик разделения минералов на основе использования обогатительной техники. Одним из первых методических руководств в этой области была книга Г. С. Бергера и И. А. Ефимова [5]. Методам сепарации и их применению в минералогической практике посвящен раздел «Сепарация руд и горных пород» в двухтомнике, выпущенном под редакцией Е. В. Рожковой [57].

Задачи и специфика работы специализированных лабораторий по выделению мономинеральных фракций, их аппаратурное оснащение, вопросы подготовки проб и разделения минералов по их физическим и физико-химическим свойствам, а также типовые методики (схемы и режимы) выделения минералов из различных руд, горных пород и россыпей подробно освещены в книге А. И. Берлинского [6].

Интересен опыт применения методов сепарации в полевых условиях для работ по первичной оценке и разбраковке рудопроявлений тантала, ниобия, олова и цезия, связанных с пегматитами, грейзенами и апогранитами. С этой целью в ВИМС под руководством В. В. Матиаса создана передвижная минералого-аналитическая лаборатория ПМАЛ-1А, оборудованная в кузове автомашины. В состав лаборатории, кроме дробильно-измельчительного оборудования, входят винтовой сепаратор, концентрационный стол, магнит и

электромагнитный сепаратор, оптическое оборудование для минералогического анализа фракций, выделенных при сепарации проб, а также ядерно-физические приборы для анализа проб и фракций на указанные элементы.

Четырехлетний опыт работы передвижной лаборатории в Киргизии, Забайкалье, на Памире и в других районах Советского Союза показал большую эффективность применения передвижной лаборатории, позволяющей оперативно оценивать перспективность рудопроявлений, выявлять и оконтуривать участки распространения руд с высокими содержаниями металлов, получать первые представления об обогатимости руд и решать ряд других задач.

ГРАВИТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ СЕПАРАЦИИ

Гравитационное разделение минералов основано на их различии в плотности (ρ). Кроме плотности на результаты сепарации оказывает влияние размер частиц, а для некоторых методов — и их форма.

При минералогических исследованиях используются главным образом разделение в тяжелых жидкостях и гравитационное обогащение в водной среде: на концентрационных столах, винтовых сепараторах и некоторых других аппаратах, в меньшей мере — разделение минералов в искусственно утяжеленных парамагнитных жидкостях (магнитогидростатическая сепарация).

Разделение минералов в тяжелых жидкостях

Смесь минералов, различающихся по плотности, помещают в жидкость, плотность которой имеет промежуточное значение; при этом минералы с плотностью большей, чем у жидкости, погружаются в нее, а с меньшей — всплывают на поверхность.

Таблица 3

Характеристика наиболее часто употребляемых тяжелых жидкостей

Жидкость	Химическая формула	Плотность, г/см³	Вязкость, сПа·с	Растворитель
	Органические жидкости			
Бромоформ	$CHBr_3$	2,89	2,0	Спирт денатурированный, бензол
Тетрабромэтан	$C_2H_2Br_4$	2,90	11,0	Ацетон, толуол
Иодистый метилен	CH_2I_2	3,32	40,0	Четыреххлористый углерод и др.
Жидкость Клеричи	$CH_2(COOTl)_2HCOOTl$	4,27	50,0	Вода
	Растворы солей тяжелых металлов			
Жидкость Туле	HgI_2+KI	3,2	10,7	Вода
Жидкость Рорбаха	BaI_2+HgI_2	3,45		»

Известен ряд жидких при нормальной температуре веществ, подходящих по плотности для разделения минералов. Пригодность тяжелой жидкости для этих целей зависит не только от ее плотности. Большое значение имеет вязкость жидкости, по мере увеличения которой снижаются скорость и эффективность разделения тонких классов минералов (табл. 3). Весьма существенна возможность снижения плотности тяжелой жидкости

до заранее заданного значения путем разбавления ее соответствующими разбавителями.

В минералогической практике используют тяжелые жидкости двух групп: 1) органические жидкости и 2) растворы солей тяжелых металлов. Жидкости первой относительно инертны. В этом их преимущество перед жидкостями второй группы, реагирующими с металлами и сульфидами металлов. Недостатком жидкостей этой группы является летучесть самих жидкостей и их растворов, вследствие чего плотность последних быстро изменяется (исключение составляет жидкость Клеричи, растворяющаяся в воде). Из жидкостей второй группы широко применяют (вместо бромоформа и тетрабромэтана) жидкость Туле, очень легко, в любых пропорциях смешивающуюся с водой.

Все указанные тяжелые жидкости токсичны, работа с ними проводится в вытяжном шкафу и работающий должен быть в спецодежде.

Известны и безвредные тяжелые жидкости. Взамен бромоформа предложены жидкости М-44 (плотность 2,9 г/см³; вязкость 9,0 сПа·с) и М-45 (плотность 2,9 г/см³; вязкость 9,0 сПа·с). Обе жидкости относятся к группе водных растворов солей металлов и разбавляются водой.

В процессе работы с тяжелыми жидкостями постоянно возникает необходимость определения их плотности. Известно несколько способов определения плотности тяжелых жидкостей: взвешивание определенного объема жидкости в мерной колбе; определение плотности жидкости в пикнометре; использование набора минералов-эталонов с известной плотностью (приближенное определение) и др. Хорошие результаты в практике массовых работ дает разработанный в ВИМСе способ определения плотности жидкости с помощью весов Мора — Вестфаля с утяжеленным поплавком [57]. Позже О. В. Щербак и В. Н. Карюкина предложили новый вариант этого метода, предназначенный для определения плотности жидкости в малом объеме (до 2 мл), который благодаря экспрессности и достаточной точности (0,01 г/см³) приобрел наибольшее распространение в практике работ минералогических лабораторий.

Разделение в тяжелых жидкостях осуществляется либо отстаиванием в специальных воронках, стаканах и др., либо методом центрифугирования. Методом отстаивания выделяют тяжелую фракцию при минералогическом анализе кластических горных пород (преимущественно песчаной размерности) и россыпей; на этом методе основывается также минералогический анализ шлихов. Его применяют и для измельченных горных пород, руд и нерудных полезных ископаемых, преимущественно крупно- и среднезернистых, так как чем мельче зерна разделяемого образца, тем больше времени занимает отстаивание. При размере частиц менее 0,01 мм время отстаивания измеряется сутками, и метод становится малопроизводительным. В этих случаях обычно отдают предпочтение методу центрифугирования.

В производственной практике используют преимущественно центрифуги пробирочного типа. Предложены ультрацентрифуги фирмы «МОМ» (Венгрия), а также центрифуги «волчкового» типа (СССР): центрифуга Мошева для разделения малых навесок (десятки граммов) и центрифуга Кордикова — для разделения больших навесок (килограммы).

В настоящее время наиболее часто применяются пробирочные центрифуги марок ЦЛС-3, ЦЛС-31 (центрифуга лабораторная стационарная), серийно выпускаемые заводом «Физприбор» Министерства медицинской промышленности СССР.

Техника разделения минеральных смесей в тяжелых жидкостях с помощью пробирочной центрифуги детально описана [57]. Следует учитывать, что во многих случаях единичная операция центрифугирования не обеспечивает достаточной чистоты фракции. Это объясняется механическим захватом частиц тяжелых минералов легкими, и наоборот. Увеличение числа оборотов центрифуги усугубляет этот процесс. Обычно от таких загрязнений удается освободиться повторным центрифугированием после перемешивания (тонкой стеклянной палочкой) отдельно легкой и тяжелой фракций. Но не всегда эта мера оказывается достаточной. При работе с особенно тонким материалом и при одновременном низком содержании в пробе

тяжелого минерала захватывание последнего легкой фракцией остается столь значительным, что эффективность применения самого метода сильно снижается.

В волчковой центрифуге тяжелые частицы захватываются легкими в меньшей степени, чем в пробирочной, но и на этой центрифуге при разделении близких по плотности минералов тяжелая фракция может в той или иной мере выноситься вместе с легкой.

На эффективность разделения минеральной смеси методом центрифугирования влияют две группы факторов: а) особенности сепарируемой пробы: различие в плотности разделяемых минералов, размер их частиц, количественное соотношение тяжелых и легких минералов; б) условия и режим центрифугирования; тип центрифуги, свойства тяжелой жидкости, предварительная подготовка образца, плотность суспензии, число оборотов центрифуги и др.

Практика показала, что с помощью центрифуги удается разделить минералы, минимально различающиеся по плотности — 0,1—0,05 г/см³.

Минимальный размер частиц минералов, доступный эффективному разделению центрифугированием, находится в тесной зависимости от количественного соотношения разделяемых минералов в образце. При соизмеримых количествах тяжелого и легкого минералов разделение частиц размером в несколько микрометров происходит достаточно эффективно. Однако при снижении содержания тяжелых минералов до единиц процентов, а тем более до долей единицы отделение тонких частиц (менее 20 мкм) тяжелого минерала от легких сильно затруднено. Особенно это относится к разделению в пробирочной центрифуге, где частицы тяжелого минерала зачастую не способны преодолеть сопротивление сплоченного слоя устремляющихся в обратную сторону легких частиц и в значительной, а иногда и в большей своей части увлекаются с ними в легкую фракцию.

Чем тоньше разделяемые частицы и чем меньше содержание тяжелого минерала, тем с бóльшим трудом он извлекается в тяжелую фракцию. Это относится и к минералам, резко различающимся по плотности.

В ВИМСе было проведено исследование по изучению влияния содержания тяжелого минерала в тонкоизмельченном образце на эффективность извлечения его в тяжелую фракцию. Исследование проводилось применительно к особо тонковкрапленным рудам с низкими содержаниями ценных компонентов. Опыты были поставлены на искусственных смесях минералов, резко различающихся по плотности. Изучалось поведение смесей: гематит — кварц; пирит — полевой шпат; флюорит — кальцит. Смеси составлялись из чистых минералов с размером зерен 10—5 и 5—1 мкм. Содержание тяжелых минералов в разных смесях составляло от 10 до 0,1%. Применялись жидкость Туле или бромоформ в зависимости от минерального состава смеси. Опытами установлено, что в пробирочной центрифуге при соблюдении оптимальных условий, крупности материала 10—5 мкм и содержании тяжелого минерала в смеси 10% извлечение его в тяжелую фракцию не превышает 50—60%. При снижении содержания тяжелого минерала до 2% извлечение падает до 30—35%, а при содержании 0,1% тяжелый минерал практически полностью удерживается легкой фракцией. Еще хуже извлекается тяжелый минерал при размере частиц 5—1 мкм. Увеличение числа оборотов (более 3000) неблагоприятно сказывается на выходе тяжелой фракции.

Следует также отметить, что во всех случаях тяжелая фракция была практически мономинеральной; в ней не содержалось примесей легких минералов.

В процессе исследования были найдены некоторые дополнительные приемы, оказывающие благоприятное влияние на процесс разделения. К таким приемам относится, в частности, отсасывание воздуха из пробирок с суспензией, осуществляемое перед центрифугированием с помощью водоструйного насоса. Эффект этой операции возрастает при одновременном погружении пробирок с суспензией в горячую воду. Этим путем удалось, например, повысить в 1,5—2 раза извлечение пирита из пирит-полевошпатовой смеси (размер частиц 10—5 мкм). В центрифуге Мошева из-

влечение тяжелых минералов из тех же смесей происходило более эффективно.

При изучении особо тонковкрапленных руд с низкими содержаниями ценных компонентов необходимо очень внимательно подходить к вопросу о степени измельчения образца, стараясь не допускать переизмельчения. Весьма полезным оказывается предварительное обогащение на малогабаритных гравитационных аппаратах пробы, еще не слишком сильно измельченной; при этом в концентрат выделяются зерна, содержащие относительно более крупные включения рудных минералов. Эта особенность концентрата, наряду с более высоким содержанием минерала, также благоприятно сказывается на результатах дальнейшего центрифугирования. Последнее необходимо проводить после узкой классификации пробы по классам крупности. Его проводят в несколько стадий, начиная с разделения в жидкости, очень близкой по плотности к минералам легкой фракции, и применяя в каждую последующую стадию жидкость с большей плотностью.

Для улучшения смачиваемости поверхности тонкодисперсных частиц минералов тяжелой жидкостью (особенно это относится к бромоформу) полезны предварительная обработка пробы ацетоном, длительное и интенсивное перемешивание суспензии в пробирке и удаление из нее воздуха. Навеска пробы в каждой пробирке при объеме тяжелой жидкости 15 мл должна быть не более 0,5—0,3 г. Число оборотов в минуту в начале центрифугирования не должно превышать 400—500, затем его постепенно доводят до 3000.

Метод центрифугирования в тяжелых жидкостях используется не только для разделения минералов. Он представляет собой один из наиболее эффективных методов исследования вещественного состава сложных для минералогического изучения объектов. В применении к решению таких задач метод называют центрифужным анализом [57].

Примером эффективного использования центрифужного анализа при исследовании особо сложных руд являются работы Е. В. Рожковой, К. С. Ершовой и других исследователей по изучению вещественного состава бокситов. Использование центрифуги позволяет выделять фракции различной плотности, в каждой из которых концентрируется преимущественно какой-либо один из входящих в состав бокситов минералов. Для изучения таких фракций в ВИМСе в последнее десятилетие применяются ИК- и ЯГР-спектроскопический и рентгенодифрактометрический методы исследования. Это дает возможность не только диагностировать минералы и изучать их свойства и особенности структуры, но и определять кристаллические и рентгеноаморфные фазы, не диагностируемые в исходной пробе из-за низких их концентраций, а также устанавливать количественные соотношения минералов в рудах.

Следует подчеркнуть, что выделение из бокситов методом центрифугирования обогащенных (не менее 80% минерала) фракций таких тонкодисперсных минералов, как бёмит, гиббсит, диаспор, каолинит и шамозит, представляет собой сложную и весьма трудоемкую работу.

В связи с этим в последнее время в ВИМС проводится работа по совершенствованию методики и аппаратуры, необходимых для центрифужного анализа. Так, к выпускаемым центрифугам типа ЦЛС-3 и ЦЛС-31 были разработаны специальные вкладыши к стаканам для ротора-крестовины, позволяющие одновременно использовать 20 пробирок емкостью 15 мл с зауженной донной частью. Последнее оказалось необходимым из-за того, что в приложенных к центрифуге пробирках с широким дном тяжелая фракция не образует достаточно уплотненного слоя и при разгрузке пробирок смешивается с легкой. Следует иметь в виду, что для получения из бокситов максимально чистых минеральных концентратов навеска не должна превышать 0,3 г на пробирку вместимостью 15 мл.

Многопозиционная универсальная установка для вакуумного фильтрования (рис. 4) позволила проводить центрифужный анализ практически без потерь разделяемого материала. Установка приспособлена для работы с толстостенными сосудами (с горловиной диаметром от 20 до 100 мм при высоте 100—400 мм) и воронками с фильтрами. При разделении материала

Рис. 4. Универсальная установка для вакуумного фильтрования

наиболее тонких (менее 20 мкм) классов для фильтрования применялись стандартные мембранные ультрафильтры (№ 1—6) с диаметром пор от долей до нескольких микрометров.

К числу трудных для минералогического исследования объектов принадлежат также многие руды редких и рассеянных элементов. Выявление связи таких элементов с теми или иными минералами и установление количественных закономерностей их распределения — непростая задача. Сочетание центрифугирования с микроскопическим исследованием полученных фракций и с определением содержания в них соответствующих элементов позволяет установить, в каких минералах и в каком количестве содержатся эти элементы, а также какая доля каждого из них связана с тем или иным минералом [57]. В частности, центрифугирование сложных урановых руд осадочного типа в сочетании с анализом полученных фракций позволило установить приуроченность урана (помимо собственных его минералов) к таким широко распространенным компонентам осадочных горных пород, как органическое вещество, фосфаты кальция, гидраты оксидов железа и др. В каждом конкретном случае удалось выяснить количественное распределение урана между различными формами его проявления. Другим примером может послужить установление в углисто-кремнистых сланцах, содержащих молибден и ванадий, количественного распределения последних между компонентами сланцев [57].

Метод центрифугирования в тяжелых жидкостях применяется и для количественного минералогического анализа, особенно в тех случаях, когда химический состав руды не отражает ее качества. Типичными примерами являются корундовое сырье и волластонитовые руды; для характеристики их качества недостаточно химического определения алюминия, поскольку алюминий содержится не только в корунде и волластоните, но и в сопутствующих алюмосиликатах. Для каждого из этих видов руд разработаны методы количественного минералогического анализа с помощью центрифуги.

В ряде случаев возможно выделение мономинеральных фракций тяжелых минералов из их смеси способом «отмывки» в фарфоровых чашках с тяжелой жидкостью по принципу отмывки рыхлых отложений в лотке; этим способом можно разделить минералы крупностью до 0,05 мм, если плотность их различается более чем на единицу, например пирит и галенит [28].

Новый способ использования тяжелых жидкостей для разделения минералов по плотности предложили и описали в 1976 и 1980 годах М. Я. Кац и Е. Ф. Долгопольская. Способ, основанный на изменении плотности тяжелой жидкости в одном сосуде, использовался его авторами для анализа гетерогенности кварца.

Разделение минералов в искусственно утяжеленных парамагнитных жидкостях (магнитогидростатическая сепарация)

Гравитационное разделение минералов наиболее четко осуществляется в тяжелых жидкостях, из которых, как уже отмечалось, самая тяжелая — Клеричи — имеет плотность 4,27 г/см^3. Для разделения минералов с боль-

шой плотностью — золота, киновари, галенита, арсенопирита, пирита, халькопирита, барита, циркона и др. — естественных тяжелых жидкостей нет. Поэтому актуально искусственное создание жидких сред с плотностью более 4,27 г/см³.

С 1965 г. в СССР проводятся работы по искусственному утяжелению парамагнитных жидкостей (растворы солей марганца, никеля, кобальта, железа, редких земель), имеющих в обычных условиях плотность от 1,4 до 4,27 г/см³. Утяжеление легко регулируется, и условная плотность жидкости может принимать любое требуемое значение в этом диапазоне, что весьма удобно для разделения минералов различной плотности.

Сущность метода заключается в следующем. Жидкости, имеющие пара-

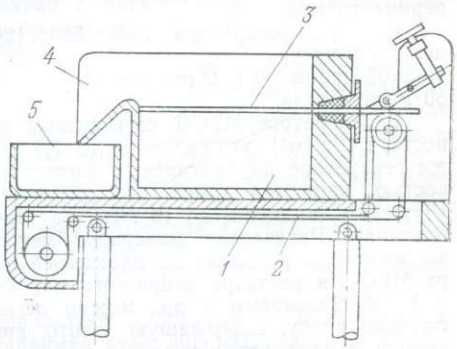


Рис. 5. Сепарационная камера (вид сбоку):
1 — камера; *2* — механизм подъема; *3* — плоскость-отсекатель; *4* — сливной порог; *5* — приемник

магнитные свойства, при внесении в неоднородное магнитное поле втягиваются в область его наибольшей напряженности. Если напряженность магнитного поля увеличивается вертикально сверху вниз (например, в клиновидном зазоре), то к силе тяжести, действующей на парамагнитную жидкость, добавляется пондеромоторная сила магнитного поля, действующая в том же направлении. Таким образом, складывающиеся силы земного и магнитного притяжения как бы утяжеляют парамагнитную жидкость. Условная плотность жидкости будет увеличиваться сверху вниз. Немагнитные минералы в такой утяжеленной жидкости всплывают и распределяются по слоям в соответствии со своей плотностью. Разделение минералов в парамагнитной жидкости в неоднородном магнитном поле получило название магнитогидростатической сепарации (МГС-сепарации). Теоретические основы этого метода изложены в работах А. И. Берлинского, Л. И. Шлепаковой и др.

В соответствии с задачами МГС-сепарации необходимо иметь магнитное поле с определенным законом изменения пондеромоторной силы, действующей на жидкость, что обеспечивается той или иной формой полюсов. Для минералогических работ целесообразно использовать клиновидные полюса. Наиболее удобными и дешевыми парамагнитными жидкостями являются хлорид и бромид марганца.

Предназначенные для разделения в парамагнитных жидкостях в неоднородном магнитном поле минералы подвергаются предварительной магнитной сепарации для удаления минералов с магнитной восприимчивостью большей, чем магнитная восприимчивость парамагнитной жидкости, в которой проводится МГС-сепарация. В противном случае магнитные минералы, даже относительно «легкие», будут втягиваться вниз (в направлении действия градиента напряженности магнитного поля) и загрязнять тяжелую фракцию.

В нашей стране впервые в мировой практике разработан ВПО СКБ «Союзгеотехника» Министерства геологии СССР аппарат МГС-1 (рис. 5), предназначенный для разделения немагнитных минералов по их плотности от 2,5 до 7,5 г/см³ в искусственно утяжеленной жидкости [7]. Процесс разделения минералов в аппарате происходит следующим образом. Мате-

риал засыпается в камеру сверху и при включении электромагнита частицы в соответствии с их плотностью располагаются по соответствующим слоям жидкости, занимая строго определенные по отношению к полюсам электромагнита уровни.

Для разгрузки всплывшего слоя минералов необходимо с помощью подъемного механизма опустить камеру до совпадения сливного порога со слоем частиц и выгрузить их в приемник. Для разгрузки следующего слоя более тяжелых минералов операцию надо повторить.

В сепараторе МГС-1 напряженность магнитного поля в рабочем зазоре между полюсами электромагнита регулируется от 0 до 20000 Э, что достигается изменением силы тока в катушках от 0 до 5,5 А. Требуемая сила тока, в зависимости от состава разделяемой смеси, подбирается экспериментально.

Размеры сепаратора 1000×560×1200 мм. На сепараторе может разделяться материал крупностью от 2 до 0,07 мм. Наибольшая масса загружаемой пробы 30 г. Один оператор в течение 1 ч может разделить примерно 50 г материала.

В сепараторе МГС-1 насыщенный раствор хлористого марганца (плотность 1,4 г/см³) утяжеляется до 7,5 г/см³. В случае использования в том же сепараторе парамагнитных жидкостей с большей магнитной восприимчивостью, например хлористого диспрозия (плотность 1,6 г/см³), удается утяжелить жидкость до 19 г/см³ (в такой жидкости плавает золото и тонет платина). Разделение минералов методом МГС-сепарации возможно при минимальном различии их плотностей 0,2—0,3 г/см³. Например, на сепараторе МГС-1 в растворе хлористого марганца, как показано А. И. Бѐлинским и В. И. Зеленовым и др., можно легко разделить на мономинеральные фракции пробу, содержащую золото, киноварь, галенит, арсенопирит, пирит, циркон, апатит, кварц и др.

Гравитационное обогащение в водной среде

Для минералогических исследований гравитационное обогащение в водной среде осуществляется на концентрационных столах, винтовых сепараторах, шлюзах, центробежных сепараторах.

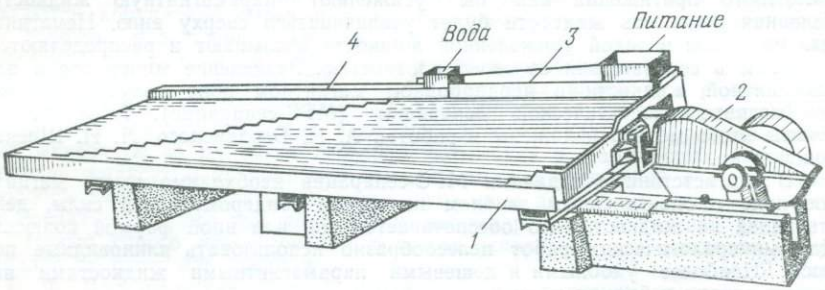


Рис. 6. Концентрационный стол:
1 — дека; *2* — механизм привода; *3* — желоб для распределения питания; *4* — желоб для распределения воды

Обогащение на концентрационном (сотрясательном) столе (рис. 6) происходит в тонком слое воды, текущей по слабонаклонной плоскости — деке, имеющей нарифления в виде узких планок, расположенных вдоль длинной ее стороны. У верхней кромки деки, в ближайшем к приводному механизму углу, находится загрузочная коробка, через которую обогащаемый материал в смеси с водой (пульпа) подается на деку. Непосредственно к загрузочному желобу примыкает водораспределительный желоб для подачи смывной воды.

Специальным механизмом деке сообщается асимметричное продольное возвратно-поступательное движение. Под воздействием силы тяжести, силы инерции, трения и смывного потока воды между рифлями деки происходит расслаивание минеральных частиц. Непосредственно на поверхности деки располагаются мелкие тяжелые частицы, выше — более крупные тяжелые, затем мелкие легкие и, наконец, сверху — наиболее крупные легкие. Вызываемые движениями деки, плавными в начале хода вперед и с резким отрицательным ускорением при перемене движения на обратное, силы инерции сообщают наибольшую скорость частицам, находящимся в низких слоях, т. е. обладающим большей плотностью, и они передвигаются вдоль рифлей в горизонтальном направлении. В то же время располагающиеся в верхних слоях частицы легких минералов под влиянием потока воды движутся по уклону деки перпендикулярно к нарифлениям. Частицы промежуточной плотности занимают промежуточное положение. Таким образом на деке стола образуется так называемый «веер» из минеральных частиц различной плотности, которые разгружаются в отдельные приемники.

На концентрационном столе можно разделить минералы, имеющие различие в плотности не менее 1,5—1,0 г/см^3. Чем больше различие в плотности, тем более четко происходит разделение минералов. Имеет значение и форма частиц минералов: лучше разделяются частицы изометричной формы. Главнейшими факторами регулировки процесса являются: угол поперечного наклона деки (изменяемый в основном от 2 до 10°), расход смывной воды, количество подаваемого на деку материала. С уменьшением крупности материала угол наклона деки уменьшают. Расход воды и дозировка материала должны быть такими, чтобы содержание твердой фазы составляло 20—30%.

Для минералогических целей используют лабораторные концентрационные столы небольших габаритов, например стол 30Б-КЦ, выпущенный Новосибирским заводом «Труд», имеющий деку размером 460×360×990 мм и рассчитанный на обогащение проб крупностью — 0,5 мм и массой 1 кг и более. Для малых проб массой от 100 г применяют концентрационный стол из набора МОЛМ [28], имеющий деку размером 150×340 мм, рассчитанный на обработку материала мельче 0,5 мм и особенно мельче 0,25 мм.

Специальными опытами установлено, что микрогабаритный концентрационный стол — хороший аппарат для извлечения тонких классов тяжелых минералов. При угле наклона деки 4—3° по схеме с несколькими перечистками хвостов удается достичь извлечения свыше 95% минералов плотностью более 4,5 г/см^3 не только при размере частиц —0,25+0,1 мм и —0,1+0,07 мм, но и при размере —0,07+0,04 мм: частицы —0,04+0,02 мм извлекаются при этом на 70—80%. Однако для максимального извлечения тонких классов тяжелых минералов пробу сокращают в одной стадии не больше чем в 4—5 раз. Если стоит задача значительно большей концентрации тяжелых минералов, то это достигается постепенно — в 2—3 стадии обогащения.

В ВИМСе проведено исследование зависимости извлечения тяжелых минералов на концентрационных столах 30Б-КЦ и столе из набора МОЛМ от плотности минералов, формы и размера их зерен.

Ставилась задача создания методической основы для применения столов на первой стадии количественного минералогического анализа объектов с низкими содержаниями тяжелых (рудных или акцессорных) минералов. Опыты проводились на искусственных смесях, состоящих из кварца крупностью —0,25 мм и охарактеризованных в табл. 4 минералов, каждый из которых был представлен тремя классами крупности: —0,25+0,1 мм; —1+0,07 мм и — 0,07+0,04 мм в равных соотношениях.

Содержание каждого из тяжелых минералов в смесях составляло около 0,1%. Контроль опытов осуществлялся минералогическим анализом (с использованием центрифуги) всех продуктов по классам.

На концентрационном столе 30Б-КЦ обрабатывались смеси массой 1 кг в следующих условиях: длина хода деки стола 12 мм; число ходов в 1 мин 360—410; угол поперечного наклона деки 4°±1, количество смывной воды 10 л/мин. Обогащение проводилось в две стадии: в первой, состоящей

из основной операции и одной перечистки хвостов, был получен первичный концентрат с выходом около 13%; во второй — он был перечищен и разделен этим путем на концентрат с выходом около 6% и промежуточный продукт. При анализе продуктов обогащения было установлено, что тяжелые минералы, извлеченные в первичный концентрат, практически полностью перешли в конечный концентрат при выходе его 6%. Зависимость извлечения минералов от их плотности и формы для различных классов крупности показана на рис. 7. Минералы плотностью 4,5 г/см³ с изометрич-

Таблица 4

Характеристика минералов, включенных в состав испытанных смесей

Минерал	Плотность, г/см³	Форма зерен	Отношение длины зерна к его толщине
Арсенопирит	6,0	Изометричная	—
Буланжерит	5,9	Шестоватая	5—10
Пирит	5,0	Изометричная	—
Ильменит	4,7	»	—
Гематит	4,7	Уплощенная	2
Халькопирит	4,3	Изометричная	—
Сфалерит	4,1	»	—
Гётит	4,1	Шестоватая	5—12
Гидрогётит	3,8	Изометричная	—

ной формой частиц (арсенопирит, пирит, ильменит) крупностью —0,25+0,1 мм и —0,1+0,07 мм извлекаются в концентрат на 99—98%, крупностью —0,07+0,04 — на 95—98%.

Извлечение минералов, имеющих меньшую плотность, снижается как по мере уменьшения плотности, так и по мере снижения крупности зерен. При плотности 4,3 г/см³ (халькопирит) извлечение изменяется от класса —0,25+0,1 мм к классу — 0,07+0,04 мм в пределах от 92 до 78%; при плотности 4,1 (сфалерит) — в пределах от 92 до 57, наконец, при плотности 3,8 (гидрогётит) — от 90 до 44.

О влиянии удлиненной формы зерен на извлечение в концентрат можно судить по двум парам минералов: 1) арсенопирит и буланжерит (плотность 6,0 г/см³) и сфалерит и гётит (плотность 4,1 г/см³); как видно из рис. 7, извлечение минералов удлиненной формы снижается на 8—9% (абсолютных). Уплощенная форма частиц гематита снижает его извлечение на 2% по сравнению с имеющим ту же плотность ильменитом. Кроме того, следует отметить, что пластинчатые частицы молибденита не подчиняются закономерностям обогащения на столе и в значительной части сносятся потоком воды в хвосты и шламы.

На концентрационном столе МОЛМ обрабатывались смеси массой 300 г при угле наклона деки 5°. Схема сепарации состояла из двух стадий. Первая была рассчитана на максимальное извлечение тяжелых минералов в первичный концентрат; выход его составлял около 30%. Во вторую стадию первичный концентрат обрабатывался по схеме, состоящей из основной операции и одной перечистки хвостов. В итоге был получен окончательный концентрат с выходом около 10%. Анализ продуктов сепарации показал, что при обогащении на концентрационном столе МОЛМ размер частиц (в пределах от 0,25 до 0,04 мм) практически не влияет на извлечение в концентрат минералов плотностью от 6,0 до 3,8 (рис. 8). В концентрат (при данном выходе) извлекается 90—99,9% минералов плотностью 4,1 г/см³ и более с изометричной формой частиц. Резко отстает извлечение шестоватого гётита.

Полученные на искусственной смеси результаты были проверены на тонковкрапленной пирохлор-цирконовой руде, содержащей десятые и сотые доли процента пирита, ильменита, циркона и пирохлора и 1,6% пирротина. Среди других минералов, помимо преобладающих полевых шпатов и нефелина, содержались эгирин (10%) и слюды. Обогащение этой руды позволило проследить за влиянием присутствия минералов «средней плотности», в данном случае эгирина, а также ферромагнитного пирротина на эффективность извлечения тяжелых минералов.

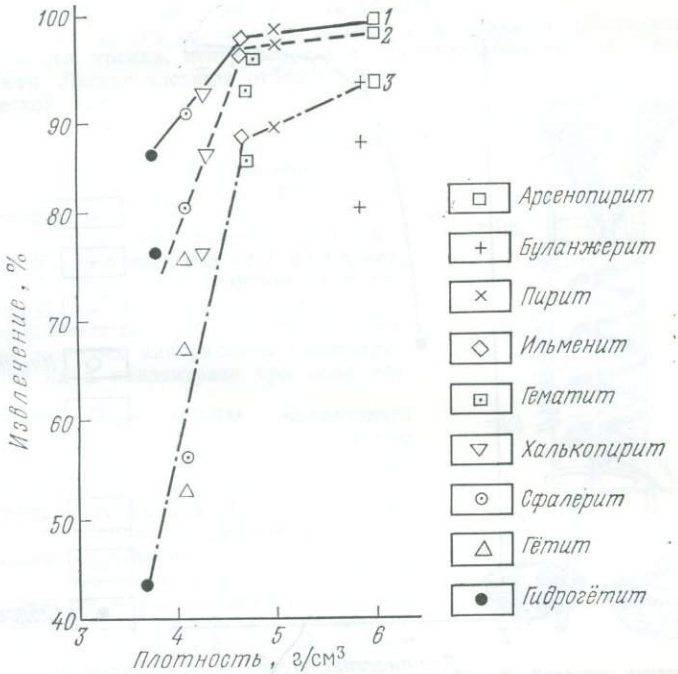


Рис. 7. Влияние плотности, формы и крупности минералов на извлечение в концентрат на столе 30Б-КЦ. Выход концентрата 6%:
1 — класс —0,25+0,1 мм; *2* — класс —0,1+0,07 мм; *3* — класс —0,07+0,04 мм

Проба руды массой 1,5 кг, измельченная до —0,25 мм, обрабатывалась на концентрационном столе МОЛМ в две стадии (первая по схеме с порционной загрузкой материала) при тех же, что и искусственная смесь, условиях. В конечном концентрате при выходе его 10% содержалось 23% тяжелых минералов и около 40% эгирина.

Опыты на руде в основном подтвердили результаты, полученные на искусственной смеси. Извлечение пирита, ильменита и циркона составило 94—95%, пирохлора (плотность 4,2 г/см³) — 90%. Исключение составил пирротин (извлечение 75%), что объясняется его ферромагнитными свойствами. Зерна магнитных минералов объединяются в агрегаты и цепочки, которые ведут себя на концентрационном столе иначе, чем разобщенные зерна других минералов. Особенно резко это проявляется при высоком содержании магнитного минерала, поэтому желательно удалять магнитные минералы из пробы либо до того, как она поступит на стол, либо после первой стадии обогащения (в зависимости от содержания их в пробе).

В целом исследование показало, что столы 30Б-КЦ и МОЛМ могут быть успешно использованы на первом этапе количественного минералогического анализа руд и горных пород с низкими содержаниями тяжелых (рудных и акцессорных) минералов. При правильно выбранной методике работы на том и другом аппаратах возможно определение потерь в хвостах каждого из тяжелых минералов в зависимости от его плотности и формы, а следовательно, возможно и внесение поправок в результаты анализа с помощью соответствующих коэффициентов. При соблюдении указанных условий работы и выходов концентратов коэффициенты могут быть прибли-

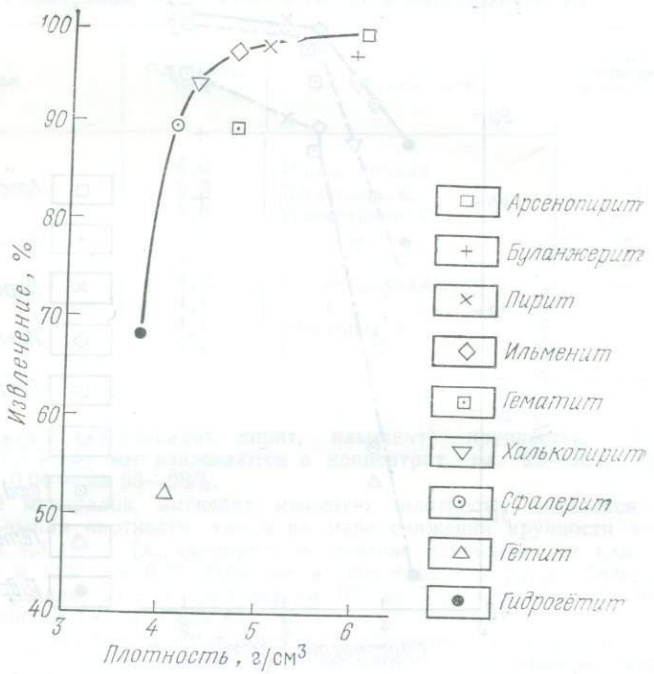


Рис. 8. Влияние плотности и формы минералов (крупность —0,25+0,040 мм) на извлечение в концентрат на концентрационном столе МОЛМ. Выход концентрата 10%

женно определены по графикам рис. 7 и 8. Однако нельзя забывать, что эти графики применимы к объектам, в которых породообразующие (жильные) минералы представлены группой «легких» минералов (кварц, полевые шпаты, нефелин, кальцит, доломит и др.). Не мешает присутствие слюд. Содержание темноцветных породообразующих и других минералов, имеющих плотность 3,4—3,6 г/см³, не должно превышать нескольких процентов (условно 10%). Это относится ко многим рудам редких металлов, а также горным породам из группы гранитоидов.

С 1981 г. завод «Геоприбор» ВПО «Союзгеотехника» Министерства геологии СССР серийно выпускает концентрационный стол СКЛ2 для обработки проб массой от 0,5 кг и более крупностью до 1 мм. Размер деки 600×220 мм. Производительность стола 12—20 кг/ч в зависимости от крупности материала. Предусмотрена плавная регулировка величины хода, частоты качаний и угла наклона деки. Режим работы можно выбрать, не останавливая процесса обогащения.

Обогащение на винтовом сепараторе

Винтовой (или спиральный) сепаратор — простейший аппарат для выделения концентрата тяжелых минералов.

Винтовой сепаратор из МОЛМ [28] представляет собой (рис. 9) алюминиевый желоб, изогнутый спиралью вокруг вертикальной оси и укрепленный внизу на круглой рамке с ножками. Над верхним витком спирали укреплена загрузочная воронка, в которую подается обогащаемый материал, вымываемый из чашки струей воды из шланга. На нижнем витке, в части, наиболее близкой к вертикальной оси желоба, имеется отверстие для разгрузки концентрата тяжелых минералов. Диаметр витков 100 мм. Масса сепаратора 300 г, производительность 10 кг/ч.

Движущиеся по желобу сепаратора частицы под влиянием действующих на них сил тяжести, трения, центробежных и гидродинамических разделяются по плотности. Легкие частицы отбрасываются к периферической части желоба и, пройдя всю спираль, разгружаются в ее нижней части, а тяжелые движутся по внутренней части желоба и разгружаются через отверстие для концентрата, снабженное отсекателем для регулировки величины разгрузочной щели.

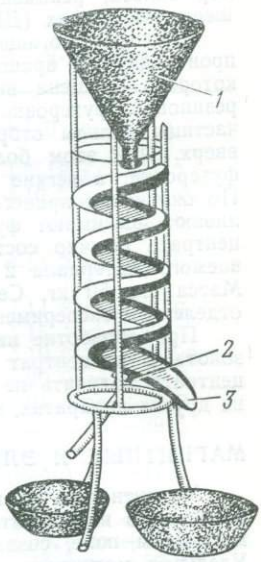


Рис. 9. Винтовой сепаратор:
1 — загрузочная воронка; *2* — патрубок для разгрузки концентрата; *3* — хвостовой лоток

Основные факторы регулировки процесса — расход воды (обычно в пределах от 1 до 4 л/мин) и ширина разгрузочной щели (изменяется в пределах от 4 до 15 мм). Увеличение расхода воды и уменьшение ширины разгрузочной щели снижают извлечение тяжелых минералов в концентрат, но содержание их в концентрате при этом возрастает.

Винтовой сепаратор МОЛМ предназначен для разделения зернистого материала крупностью менее 1 мм, главным же образом менее 0,5 мм. Снижение крупности до 0,1 мм мало сказывается на результатах сепарации. Е. Г. Разумная и Л. Г. Степаненко приводят данные о возможностях винтового сепаратора.

Благодаря относительно высокой производительности сепаратора можно проводить несколько перечистных операций и извлекать тяжелые минералы из руд, горных пород и рыхлых отложений с низкими их содержаниями. Его целесообразно применять для предварительного обогащения проб значительной массы.

С 1981 г. завод «Геоприбор» серийно выпускает винтовой сепаратор СВ 150, который предназначен для обогащения материала крупностью до 1 мм. Аппарат состоит из винтового желоба, собранного из семи витков диаметром 150 мм с тремя отсекателями продуктов обогащения. Подача материала на желоб сепаратора осуществляется через бункер-питатель со сменными насадками. Расход воды регулируется с помощью имеющегося водораспределителя. Производительность сепаратора до 100 кг/ч.

Обогащение на шлюзах и центробежных сепараторах

Простым аппаратом для гравитационного обогащения является неподвижный шлюз, представляющий собой желоб прямоугольного сечения, днище которого имеет шероховатый покров, выполненный в виде деревянных нарифлений, резиновых матов и т. п. Шлюз устанавливают под небольшим углом и пропускают пульпу. Тяжелые частицы оседают и скапливаются на дне шлюза, а легкие сносятся водным потоком. Периодически, по мере накопления концентрата тяжелых минералов в ячейках нарифлений, питание шлюза прекращают и смывают концентрат.

Для выделения из концентратов фракций золота, касситерита, галенита и других минералов с высокой плотностью применяют лабораторный сотрясательный шлюз ШС [6]. Аппарат представляет собой наклонно установленный желоб, днище которого покрыто резиновым матом с ромбовидными ячейками. Работу аппарата регулируют изменением угла наклона желоба (от 0 до 30°), величины горизонтальных и вертикальных колебаний (соответственно 0,5—6 и 0,3—3 мм), частоты вибраций (100—500 в 1 мин), расхода смывной воды (до 0,1 л/с). Максимальная крупность исходного материала 2 мм. Производительность шлюза до 50 г/мин. На ШС можно обрабатывать пробы массой от 0,3 до 300 г и получать высокое извлечение тяжелых минералов в очень богатые концентраты, а иногда и в мономинеральные фракции.

Гравитационное обогащение небольших проб (массой 300—500 г) для практически полного извлечения из них очень тяжелых минералов, например золота, рекомендуется проводить в центробежных сепараторах — чашевых аппаратах (ДЦС) или короткоконусных гидроциклонах.

Процесс обогащения в доводочном центробежном сепараторе ДЦС происходит во вращающейся чаше, выполненной в виде конуса, вершина которого опущена вниз. Внутренняя поверхность чаши покрыта рифленой резиновой футеровкой. Под действием центробежных сил минеральные частицы пульпы отбрасываются к периферии чаши и стремятся подняться вверх. При этом более тяжелые минералы задерживаются в углублениях футеровки, а легкие поднимаются к верху чаши и сливаются в хвосты. По окончании процесса сепарации, который длится 3—5 мин, чашу останавливают, вынимают футеровку и выгружают из нее концентрат. Объем концентрата обычно составляет 3—5 см^3. Максимальная крупность обрабатываемого материала 2 мм. Основные размеры аппарата 700×520×1500 мм. Масса его 50 кг. Сепаратор ДЦС разработан и выпускается Тульским отделением экспериментальных исследований ЦНИГРИ.

При обработке на сепараторе ДЦС золотосодержащих проб извлечение золота в концентрат достигает 98—99%. Однако мономинерального концентрата получить не удается, для этого требуется перечистка концентрата на других аппаратах, например на сотрясательном шлюзе.

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ СЕПАРАЦИИ

Магнитная и электромагнитная сепарация минералов, основанная на различии в их магнитной восприимчивости, осуществляется в неоднородном магнитном поле, созданном постоянными магнитами или электромагнитами. Удельная магнитная восприимчивость χ представляет отношение объемной магнитной восприимчивости $\varkappa$ к плотности ρ: $\chi = \varkappa/\rho$.

Разделение частиц минералов по магнитной восприимчивости возможно лишь в неоднородном магнитном поле, в котором напряженность H непостоянна и изменяется в определенном направлении. В неоднородном магнитном поле, характеризуемом $\operatorname{grad} H$, частицы минералов испытывают воздействие силы притяжения (если $\chi > 0$) или отталкивания (если $\chi < 0$) в направлении возрастания напряженности поля H. В таком поле на частицы минералов действует удельная магнитная сила $F_м$:

$$F_м = \chi H \operatorname{grad} H.$$

Из этого выражения следует, что воздействие магнитного поля на частицу минерала тем больше, чем выше ее магнитная восприимчивость, напряженность поля и градиент напряженности поля. Напряженность поля и градиент напряженности определяются конструктивными параметрами сепараторов.

Эффективность разделения минералов с различной магнитной восприимчивостью зависит от того, в какой степени постоянна действующая на них магнитная сила $H \operatorname{grad} H$ в различных участках рабочей зоны сепаратора. Почти во всех современных магнитных сепараторах (за исключением изодинамического) величина $H \operatorname{grad} H$ существенно изменяется, обычно возрастая по направлению к полюсам магнита сепаратора. В изодинамическом

магнитном поле, в котором grad H-const, возможна наиболее прецизионная сепарация минералов. Создание в магнитных сепараторах изодинамического магнитного поля конструктивно сложно и пока реализовано лишь в некоторых лабораторных аппаратах с малым объемом рабочей зоны (например, в отечественном сепараторе СИМ-1).

Магнитная восприимчивость большей части наиболее распространенных минералов из-за мельчайших включений других, в том числе ферримагнитных минералов, колеблется в широких пределах, и в то же время для очень многих минеральных видов величины ее полностью или частично перекрываются (табл. 5). Природная магнитная восприимчивость в ряде

Таблица 5

Удельная магнитная восприимчивость χ некоторых минералов (по Н. В. Добровольской)

Минерал	$\chi \cdot 10^9$, м³/кг	Минерал	$\chi \cdot 10^9$, м³/кг
Пирит	От —0,70 до +78,0	Гроссуляр андрадит	От +1,0 до +58,8
Сфалерит	От —0,50 до —0,29	Флогопит	От +5,18 до +23,2
Доломит	От —0,43 до +20,7	Пироксен	От +10,5 до +25,3
Кварц	От —0,40 до —0,10	Пироп, альмандин	От +13,4 до +65,8
Топаз	От —0,40 до +0,12	Циннвальдит	От +14,3 до +22,8
Ортоклаз	От —0,40 до +0,10	Эпидот	От +14,8 до +21,2
Флюорит	От —0,40 до +0,20	Монацит	От +15,4 до +22,0
Альбит	От —0,40 до +0,36	Анкерит	От +19,6 до +212,0
Турмалин	От —0,38 до +40,2	Ставролит	От +20,0 до +32,0
Кальцит	От —0,38 до +21,8	Самарскит	От +21,3 до +32,2
Рутил	От —0,36 до +2,12	Танталит	От +22,1 до +39,5
Малакон	От —0,29 до —0,19	Ильменит	От +22,4 до +114,4
Берилл	От —0,28 до +6,20	Колумбит	От +28,4 до +47,2
Касситерит	От —0,26 до +165,0	Гётит	От +28,6 до +42,0
Сфен	От —0,25 до +28,1	Хромит	От +30,0 до +602,0
Антимонит	От —0,23 до +79,2	Вольфрамит	От +33,7 до +48,6
Диопсид	От —0,20 до +28,3	Эгирин	От +43,7 до +57,4
Галенит	От —0,20 до +0,07	Гематит	От +45,0 до +102,0
Циркон	От —0,18 до +8,15	Биотит	От +46,7 до +86,7
Микролит	От +0,10 до +3,92	Сидерит	От +47,6 до +70,2
Марказит	От +0,12 до +1,35	Амфибол	От +48,0 до +79,2
Арсенопирит	От +0,12 до +110,2	Манганит	От +50,0 до +86,5
Лепидолит	От +0,20 до +15,6	Спессартин	От +54,0 до +71,5
Мусковит	От +0,42 до +8,39	Родохрозит	От +62,0 до +97,0
Магнезит	От +0,44 до +1,15	Родонит	От +70,0 до +84,9
Перовскит	От +0,52 до +1,90		

случаев может быть существенно изменена [6]. В практической работе по магнитной сепарации минералы обычно классифицируют непосредственно по их поведению в известном магнитном поле, разделяя их по этому признаку всего на несколько категорий.

В настоящее время, когда современные электромагниты создают магнитные поля высокой напряженности (более 2000 кА/м), можно разделить минералы на пять категорий.

1. Сильномагнитные, притягивающиеся к постоянному магниту, создающему напряженность магнитного поля 70—100 кА/м. В эту группу входят ферро- и ферримагнитные минералы.

2. Среднемагнитные, притягивающиеся к электромагниту при напряженности магнитного поля в несколько сотен кА/м. К этой категории относятся парамагнитные минералы с удельной магнитной восприимчивостью приблизительно от 300 до 50 единиц.

3. Слабомагнитные, притягивающиеся к полюсам электромагнита лишь при напряженности магнитного поля порядка 1300 кА/м. К этой категории относится большое число парамагнитных минералов с удельной магнитной восприимчивостью приблизительно от 50 до 15 единиц.

4. Очень слабомагнитные, притягивающиеся к электромагниту при напряженности магнитного поля 2000—2200 кА/м и имеющие магнитную восприимчивость от 15 до 1 единицы или несколько ниже.

5. Немагнитные, не притягивающиеся к полюсам электромагнита при напряженности магнитного поля порядка 2000 кА/м. В эту категорию входят парамагнитные минералы с удельной магнитной восприимчивостью менее единицы и диамагнитные.

Отнесение минералов к той или иной категории в достаточной мере условно; один и тот же минеральный вид может переходить в каждом конкретном случае из одной категории в другую, стоящую рядом (см. табл. 5).

В минералогической практике для разделения минералов по их магнитной восприимчивости применяют: 1) ручные постоянные магниты и 2) электромагниты и электромагнитные сепараторы. Из постоянных магнитов для извлечения сильномагнитных минералов наиболее удобны магнит с чехлом РМЧ [6], магнит ручной круглый МРК и сепаратор магнитный дисковый СМД, выпускаемый заводом «Геоприбор».

Для разделения зернистого материала, в частности шлихов, на 4—5 фракций предназначены постоянные магниты: универсальный магнит Сочнева С-5 и магнит регулируемый МРМ-1. Для разделения минералов на узкие по магнитной восприимчивости фракции, вплоть до мономинеральных, применяют электромагниты и электромагнитные сепараторы. Из таких приборов получили наибольшее распространение универсальный электромагнит УЭМ-1 и изодинамический сепаратор СИМ-1, выпускаемые Ленинградским заводом «Геологоразведка» Министерства геологии СССР.

Электромагнит УЭМ-1 [28] представляет собой переносный прибор, снабженный тремя парами сменных полюсных наконечников. Чаще применяют клиновидные полюсные наконечники, в воздушном зазоре между которыми создается магнитное поле максимальной напряженности.

При работе с клиновидными полюсными наконечниками напряженность магнитного поля регулируется силой тока в обмотках и расстоянием между полюсными наконечниками, изменяемым в пределах от 2,5 до 40 мм. При максимально допустимой силе тока и минимальном расстоянии между полюсными наконечниками напряженность поля достигает 2150 кА/м, что обеспечивает извлечение в магнитную фракцию всех минералов, относящихся к категории очень слабомагнитных. Снижая силу тока, удается разделить минералы этой категории еще на 2—3 фракции. Для успешного разделения минералов из категории слабомагнитных и особенно среднемагнитных расстояние между полюсными наконечниками увеличивают до 10—30 мм. Работая на электромагните УЭМ-1 в оптимальных режимах, удается выделять узкие по магнитной восприимчивости фракции, в ряде случаев мономинеральные. Максимальная крупность обрабатываемого материала 2 мм, минимальная 0,05 мм. Желательна узкая классификация материала.

Изодинамический магнитный сепаратор СИМ-1 является наиболее прецизионным аппаратом для разделения минералов по магнитной восприимчивости. Конструкция и комплектация прибора позволяют работать на нем тремя различными способами.

Наиболее употребим способ с наклонным лотком. Разделение смесей минералов этим способом осуществляется в помещенном между полюсами электромагнита наклонном лотке, на верхний край которого постепенно просыпается из бункера-дозатора разделяемый материал; по лотку смесь попадает в зону изодинамического поля и распределяется в зависимости от магнитной восприимчивости минералов на два потока, которые ссыпаются в соответствующие стаканчики.

Разделение на два потока регулируется изменением силы тока в катушках электромагнита и изменением продольного и поперечного наклонов лотка. От угла продольного наклона зависит скорость перемещения зерен, что отражается на чистоте разделения минералов и на производительности аппарата. Изменением поперечного наклона регулируются чистота и выход фракций: при увеличении наклона лотка фракция с большей магнитной восприимчивость становится чище, а выход ее меньше.

На сепараторе СИМ-1 обрабатывается материал крупностью —1+0,05 мм, предварительно узко расклассифицированный. Необходимо заранее удалить минералы из категории сильномагнитных. Производительность при обработке материала 0,1—0,2 мм составляет примерно 1—2 г/мин.

В ВИМСе проведены исследования по изучению и выбору оптимальных режимов работы на этом аппарате и определению возможностей разделения смесей в зависимости от магнитной восприимчивости входящих в их состав минералов.

Для опытов были подобраны парамагнитные минералы из разных групп (магнитные свойства минералов изучены Н. В. Добровольской). Их магнитная восприимчивость составила от 1,76 до 88,5 единиц. Кроме магнитной восприимчивости, определялась плотность каждого минерала ρ и отмечалась форма их зерен. Извлечение данного минерала в магнитную фракцию может быть достигнуто в широком диапазоне значений углов продольного и поперечного наклонов сепарирующего устройства при условии компенсации изменения углов соответствующим изменением силы тока. Для относительно крупного материала (от 0,5 до 0,25 мм) целесообразно пользоваться углами продольного наклона от 15 до 25° и поперечного от 15 до 20°. Чем тоньше материал, тем больше должен быть угол продольного наклона (25—30°) и меньше угол поперечного (15—5°).

В табл. 6 приводятся результаты разделения на СИМ-1 смесей, составленных из двух минералов. Крупность —0,2+0,1 мм. Большая часть смесей состояла из минералов, относящихся к одной категории магнитной восприимчивости, в том числе многие смеси из минералов с близкими ее значениями.

В смесях 1—8 одним из двух минералов был альмандин, имеющий магнитную восприимчивость 40 единиц (величина, характерная для многих парамагнитных минералов). В качестве второго подбирались минералы с различными значениями магнитной восприимчивости: от 2,5 в смеси 1 до 88,5 в смеси 9. Разделение почти всех указанных смесей оказалось успешным; выделенные фракции содержали 95—100% минерала. Разделение остальных смесей в основном также прошло успешно. Интересен опыт разделения смеси 10, состоящей из андрадита и вольфрамита, имеющих одинаковую магнитную восприимчивость, но различающихся почти вдвое по плотности. Удалось получить концентраты (70—90% чистоты) того и другого минералов; тяжелый вольфрамит попал в немагнитную фракцию. Сепарация смесей проводилась в следующих режимах: сила тока 0,3—0,5 А (для смеси 16—0,7 А); угол продольного наклона 20°, угол поперечного наклона в основном 15°.

В целом исследование показало, что на магнитном изодинамическом сепараторе СИМ-1 удается достаточно четко разделять минералы, сравнительно близкие по магнитной восприимчивости. Встречавшиеся иногда затруднения в разделении смесей минералов, отличавшихся по средней величине магнитной восприимчивости, как было установлено впоследствии, объяснялись большим разбросом величин магнитной восприимчивости отдельных зерен одного или обоих из разделяемых минералов, что приводило к перекрытию их значений. Большое различие в плотности минералов может сказать существенное влияние на качество их разделения. Шестоватая и чешуйчатая формы зерен не оказывают отрицательного влияния на результаты сепарации.

В ЦНИГРИ разделяли с помощью СИМ-1 минералы, выделившиеся совместно в немагнитную фракцию на других сепараторах. В частности, удалось разделить при размере зерен —0,15+0,1 мм смеси: циркона и барита; циркона и клейофана; барита и клейофана; рутила и апатита. Содер-

Таблица 6

Результаты сепарации на СИМ-1

№ п/п	Состав смеси	$\chi \cdot 10^9$, м³/кг	ρ, г/см³	Чистота фракции, %	
				магнитной	немагнитной
1	Альмандин + актинолит	41,0 2,5	4,2 3,4	Альмандин 100	Актинолит 100
2	Альмандин + хлорит	41,0 15,4	4,2 2,8	Альмандин 100	Хлорит 100
3	Альмандин + эпидот	41,0 20,7	4,2 2,4	Альмандин 100	Эпидот 100
4	Альмандин+ шорломит	41,0 23,0	4,2 3,9	Альмандин 97	Шорломит 98
5	Альмандин + гидрогетит	41,0 30,5	4,2 3,8	Альмандин 98	Гидрогётит 95
6	Альмандин + гётит	41,0 31,0	4,2 4,1	Альмандин 99	Гётит 99
7	Альмандин + манганит	41,0 33,0	4,2 4,2	Альмандин 90	Манганит 100
8	Альмандин + геденбергит	41,0 73,3	4,2 3,6	Геденбергит 97	Альмандин 92
9	Альмандин + ильменит	41,0 88,5	4,2 4,7	Ильменит 98	Альмандин 95
10	Андрадит + вольфрамит	40,2 40,0	3,8 8,5	Андрадит 90	Вольфрамит 75
11	Хлорит + шорломит	20,7 23,1	3,4 3,9	Шорломит 93	Эпидот 98
12	Хлорит + эпидот	15,1 20,7	2,8 3,4	Эпидот 99	Хлорит 98
13	Хлорит + диопсид	15,4 11,0	2,8 3,3	Хлорит 98	Диопсид 98
14	Эпидот + гроссуляр	20,7 9,5	3,4 3,5	Эпидот 94	Гроссуляр 96
15	Хлорит + везувиан	15,4 7,3	2,8 3,4	Хлорит 100	Везувиан 100
16	Везувиан + диопсид	7,3 11,2	3,4 3,4	Диопсид 95	Везувиан 88

жание каждого минерала в полученных фракциях составляло 97—99%. Сепарация проводилась при следующем режиме: сила тока 1,2—1,4 А; угол продольного наклона 23—25°; угол поперечного наклона от —2 до +5°.

Для обработки больших проб используют лабораторный электромагнитный роликовый сепаратор 138-Т, разработанный институтом «Гипромашобогащение» Министерства тяжелого и транспортного машиностроения.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СЕПАРАЦИИ

Сепарация минералов по электропроводности осуществляется в электрическом поле высокой напряженности.

Если исходить из общепринятого разделения твердых тел на проводники, полупроводники и диэлектрики, то минералы, за исключением самородных металлов, относятся к полупроводникам и диэлектрикам. Поскольку данных измерения электропроводности минералов еще недостаточно и к тому же эта характеристика очень изменчива для одного и того же минерального вида, то в практике электрической сепарации минералы условно разбивают по их поведению в поле электросепаратора на три группы: 1) хорошие проводники; 2) средние и слабые проводники и 3) непроводники.

Рудные минералы, за небольшим исключением, входят в первую и вторую группы. К хорошим проводникам, кроме самородных металлов, принадлежат многие сульфиды и сульфосоли металлов, например галенит, пирит, арсенопирит, кобальтин, тетраэдрит, а также оксиды металлов — гематит, магнетит, танталит, колумбит, рутил и др., к средним и слабым проводникам относятся такие сульфиды, как стибнит, антимонит, висмутин, киноварь, станнин, сфалерит, а также касситерит, вольфрамит, тунгстит и др. В обширную группу непроводников входят все породообразующие и нерудные минералы, а из рудных — клейофан, ксенотим, циркон, шеелит.

В минералогической практике применяется электрический сепаратор ЭС-2, выпускаемый заводом «Геоприбор», и его модификации ЭС-1 и ПС-1. На этих сепараторах разделение минералов может осуществляться в поле коронного разряда, в электростатическом поле, а также в комбинированном (коронно-электростатическом) [6].

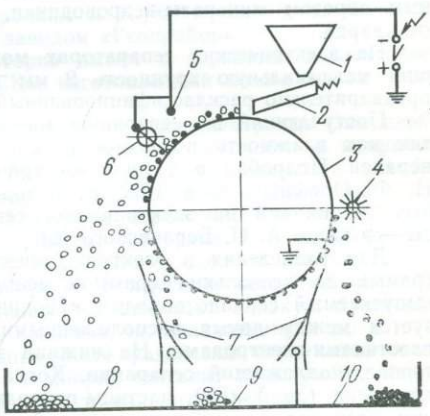


Рис. 10. Схема разделения минералов в электросепараторе ЭС-2

Процесс разделения минералов в комбинированном поле схематически показан на рис. 10. Исходный материал из бункера *1* поступает на наклонный вибролоток *2* и вводится в электрическое поле коронного разряда, образующееся между отрицательно заряженным коронирующим электродом *5* и вращающимся положительно заряженным осадительным электродом (барабаном) *3*. Образующиеся в поле коронного разряда отрицательно заряженные частицы воздуха движутся к барабану и передают свой заряд частицам материала, которые притягиваются к барабану. При этом проводящие частицы быстро отдают свой отрицательный заряд заземленному барабану и, перезаряжаясь, отталкиваются от последнего благодаря совместному действию электрической и центробежной сил. Отклоняющий электрод *6*, заряженный отрицательно и создающий электростатическое поле, способствует удалению положительно заряженных проводящих частиц из зоны сепарации в приемник *8*. Слабопрово-

дящие частицы отдают полученные в поле коронного разряда отрицательные заряды положительно заряженному барабану очень медленно и, отбрасываясь от него позже, попадают в приемник *9*. Непроводящие частицы, адсорбировавшие отрицательные ионы воздуха, притягиваются к положительно заряженному барабану и счищаются щеткой *4* в приемник *10*. Ширина отсекаемого в приемники веера минералов регулируется подвижными шиберами *7*. Наиболее чистые фракции получаются в крайних приемниках *8* и *10*, в которых сосредоточиваются, соответственно, проводящие и непроводящие минералы. В приемнике *9* содержится промежуточный продукт; обычно его перечищают. В этот же приемник попадают и минералы со слабой проводимостью, если они имеются в разделяемой пробе.

В проводящей фракции, полученной в комбинированном поле, могут содержаться самородные металлы, сульфиды, сульфосоли и несульфидные минералы (хорошие и средние проводники) — магнетит, вольфрамит, ильменит, колумбит, танталит, гематит, касситерит, пирохлор, рутил и др. Последующая электрическая сепарация этой фракции в поле коронного разряда (отклоняющий электрод отключают) позволяет весьма эффективно отделить в проводящую фракцию только самородные металлы, сульфиды и сульфосоли, остальные же рудные минералы — титанаты, тантало-ниобаты, оксиды и гидроксиды железа, вольфрамит, касситерит и другие — концентрируются в этих условиях в непроводящей фракции.

Электростатическое поле в сепараторах типа ЭС-1 может быть создано как отклоняющим электродом (при этом коронирующий электрод отключается), так и электродом большего диаметра, устанавливаемым вместо коронирующего. В электростатическом поле разделяются между собой главным образом минералы-непроводники, например, удается отделить кальцит от кварца.

На электрических сепараторах может обрабатываться материал, имеющий максимальную крупность 2 мм и минимальную крупность — 0,02 мм, предварительно расклассифицированный.

Поступающий на сепарацию материал должен быть хорошо просушен, так как влажность поверхности сильно сказывается на проводимости минералов. Подробно о теории электрической сепарации изложено в книге Н. Ф. Олофинского в 1977 г., методика разделения различных минеральных ассоциаций на электрических сепараторах, режимы и техника работы — в книге А. И. Берлинского [6].

Для разделения в электростатическом поле малых навесок — от долей грамма до нескольких граммов используют микроэлектроприбор МЭП-2, выпускаемый серийно заводом «Геоприбор». Электростатическое поле образуется между двумя расположенными одна над другой металлическими пластинами-электродами. На нижний электрод насыпают одним слоем материал, подлежащий сепарации. Когда к электродам подводят высокое напряжение (до 5 кВт), частицы-проводники заряжаются одноименно с нижним электродом и сбрасываются с него, а диэлектрики притягиваются к электроду и остаются на нем. На приборе МЭП-2 возможно разделение материала крупностью от 0,07 до 1 мм.

Применение электрической сепарации в минералогической практике существенно расширяет возможности разделения минералов. Минералы, обладающие близкой плотностью или близкими магнитными свойствами и попадающие при разделении по этим признакам в совместные концентраты, во многих случаях могут быть успешно разделены электрической сепарацией.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД СЕПАРАЦИИ

Диэлектрическая сепарация минералов-диэлектриков основана на различии в их диэлектрической проницаемости ε. Процесс осуществляется в неоднородном электрическом поле в жидкой среде, диэлектрическая проницаемость которой является промежуточной между значениями диэлектрической проницаемости разделяемых минералов [57].

Диэлектрическая проницаемость большей части минералов-диэлектриков находится в диапазоне значений от 3 до 20 Ф/м. Для успешного разделения минералов значения их диэлектрической проницаемости должны различаться не менее чем на 1.

Для создания рабочей среды с требующимся значением ε используют пары жидких диэлектриков, резко различающихся по своей диэлектрической проницаемости и легко смешивающихся в любых соотношениях. Наиболее часто применяют смеси следующих жидкостей: четыреххлористый углерод (ε 2,2 Ф/м) и метиловый спирт (ε 33,7 Ф/м), керосин (ε 2,0 Ф/м) и нитробензол (ε 37,9 Ф/м); скипидар (ε 2,2 Ф/м) и нитробензол (ε 37,9 Ф/м). Поскольку эти жидкости токсичны, работать с ними необходимо в вытяжном шкафу. В последнее время вместо нитробензола стали применять близкие к нему по электрическим свойствам и практически безвредные метилформамид и диметилформамид.

Рабочей частью диэлектрических сепараторов являются электроды, присоединенные к источнику тока и опущенные в жидкий диэлектрик; они создают в сепараторах электрическое поле. Сепарируемая минеральная смесь обычно подается непосредственно на электроды. При этом минералы с ε большей, чем у жидкого диэлектрика, приобретают в результате поляризации больший дипольный момент, чем диполи среды, и втягиваются в направлении возрастания напряженности электрического поля, т. е. притягиваются к электродам. Минералы с ε меньшей, чем у жидкой среды, выталкиваются в направлении уменьшения напряженности электрического поля.

Сконструированная Е. В. Рожковой и Л. В. Проскуровским [57] действующая модель диэлектрического сепаратора, значительно усовершенствованная в дальнейшем О. В. Щербаком и К. С. Ершовой, была выпущена серией 250 шт. в наборе НДС-1 заводом «Геоприбор».

Многие минералогические лаборатории имеют и серийный диэлектрический сепаратор КазИМСа марки «ДСК», изготовленный позже также заводом «Геоприбор».

К сепараторам НДС-1 и ДСК прилагаются иглы-электроды. Они необходимы для подбора режима сепарации (ε рабочей жидкости и напряжения электрического поля) и, кроме того, с успехом используются для сепарации малых (около 0,5 г) навесок минералов [57]. Диэлектрической сепарации подвергается смесь, предварительно освобожденная от проводящих минералов. Крупность сепарируемого материала —0,2+0,02 мм. Для разделения навески массой в 1 г затрачивается около 3 мин.

Диэлектрическая сепарация в сочетании с другими методами является эффективным способом разделения минералов, имеющих близкую плотность, магнитную восприимчивость и другие свойства, но отличающихся по ε.

Методом диэлектрической сепарации были разделены следующие смеси минералов: рутил и циркон; танталит и кварц; танталит и колумбит; кварц и глауконит; ильменит и гранат; доломит и кальцит; нефелин и полевой шпат; пироксен и оливин; циркон и апатит и др.

В последние годы в КазИМСе создан высокочувствительный диэлектрический сепаратор, в котором удалось в среде керосина разделить на фракции зерна кварца (класс —0,4+0,15 мм), отличающиеся газово-жидкими включениями, при разнице в их диэлектрической проницаемости всего 0,1—0,2.

ФЛОТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ СЕПАРАЦИИ

Флотационное разделение минералов основано на различии в смачиваемости поверхности их частиц водой. Процесс флотации осуществляется в водной среде, содержащей пузырьки воздуха. В этой среде частицы одних минералов, поверхность которых плохо смачивается водой (гидрофобна), прилипают к пузырькам воздуха и вместе с ними всплывают (флотируют), образуя пену. Частицы других минералов, поверхность которых хорошо смачивается водой (гидрофильна), не прилипают к пузырькам воз-

духа и тонут. Съем всплывших и разгрузка потонувших частиц производятся раздельно.

В естественном состоянии минералы различаются по смачиваемости водой. Гидрофильными является большая часть породообразующих минералов — кварц, кальцит, полевой шпат, пироксены, амфиболы, карбонаты и др.; гидрофобными — сульфиды металлов (галенит, халькопирит, пирит, сфалерит и др.), самородные металлы, а также графит, тальк, сера. Многие минералы занимают промежуточное значение.

Для получения устойчивых и надежных результатов разделения минералов флотацией гидрофобность и гидрофильность поверхности минералов можно избирательно изменять с помощью флотационных реагентов. Для флотации сульфидных минералов с этой целью применяют преимущественно ксантогенаты калия и натрия (вместе с пенообразователем — сосновым маслом). Для флотации несульфидных минералов применяют с той же целью жирнокислотные реагенты. Для повышения селективности флотации кроме собирателей используются разнообразные реагенты-активаторы, депрессоры и регуляторы pH среды.

Реагентный режим — главный фактор, определяющий результаты флотации. Для эффективного действия реагентов важны их расход, порядок ввода в пульпу, время контактирования.

Пенная флотация осуществляется во флотационных машинах. Основная часть машины — флотационная камера с вращающимся в ней импеллером, закрепленным на пустотелом валу, через который засасывается воздух. В камеру, заполненную водой, загружается навеска материала, в образующуюся смесь (пульпу) подаются реагенты. С помощью быстровращающегося импеллера пульпа насыщается мелкими пузырьками воздуха, к которым избирательно прилипают частицы минералов. Эти частицы выносятся на поверхность в виде пены, собираемой с помощью скребка в отдельный сосуд. Частицы минералов, не прилипшие к пузырькам, остаются в пульпе, разгружаемой после окончания флотации в другой сосуд.

Лабораторные флотационные машины марок ФМ-1 и ФМ-2 выпускает завод «Геоприбор». В комплект каждой из машин входит несколько сменных камер. Емкость камер машины ФМ-1 — от 0,5 до 3 л; машины ФМ-2 — от 0,075 до 0,25 л.

Для флотации навесок до 2 г при благоприятном минеральном составе разделяемой смеси может быть использована флотация в чашке с кипящей водой [28].

Методом флотации разделяют минеральные частицы размером от 0,02 до 0,3 мм. Применение флотации в минералогической практике целесообразно в первую очередь для отделения минералов с природной гидрофобностью. С помощью флотации удается без особых затруднений выделить сульфиды металлов (пирит, халькопирит, галенит, молибденит и др.), отделив их от других тяжелых минералов, с которыми они попадают в совместные концентраты при гравитационной и магнитной сепарации. Разработаны реагентные режимы и для выделения отдельных сульфидов из их совместного концентрата, а также режимы для флотационного разделения близких по другим свойствам породообразующих минералов: кварца и полевого шпата, кварца и кальцита и др. Однако в каждом конкретном случае необходимо уточнение рекомендованных режимов, что требует специальных знаний и опыта, поэтому такие работы в большинстве случаев проводятся при участии специалистов-обогатителей.

РАЗДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ПО ТРЕНИЮ И ФОРМЕ

Некоторые минералы можно разделять, используя их различия в коэффициенте трения, форме, способности к трибоэлектризации (зарядке при трении). Процесс разделения происходит на наклонной качающейся плоскости сухим способом. Обычно этот процесс используют для выделения волокнистых и пластинчатых минералов: асбеста, слюд. Впервые по указан-

ным свойствам удалось разделить на специально сконструированном аппарате СТ минеральные ассоциации, включающие минералы неволокнистой и непластинчатой формы [6]. Сепаратор трения СТ выпускается Тульским отделением экспериментальных исследований ЦНИГРИ. Разделение минералов осуществляется на наклонной деке, совершающей возвратно-поступательные движения в горизонтальной плоскости и гармонические колебания в вертикальной плоскости с различными амплитудами и частотой.

В комплект СТ входят четыре сменные деки с покрытием из алюминия, линолеума, ватмана, кальки. Рабочая поверхность деки имеет размеры 400×500 мм. Основные регулируемые факторы сепарации: материал покрытия деки, углы поперечного и продольного ее наклонов, амплитуды горизонтального и вертикального ходов деки и частота ее колебаний. Оптимальные значения факторов определяются экспериментально применительно к обработке конкретных проб.

На СТ обрабатывают материал крупностью от 0,5 до 0,04 мм, предварительно узко расклассифицированный. Исходную навеску материала узкого класса (например —0,15+0,10 мм) загружают в питатель в верхнем углу деки. Включают сепаратор и регулируют подачу материала так, чтобы происходило монослойное покрытие поверхности деки. На наклонной, совершающей сложные колебания деке образуется веер частиц, движущихся по разным траекториям.

Проследим и процесс образования веера на примере разделения на деке, покрытой калькой, смеси, которая состоит из пирита в виде кристаллов, имеющих форму пентагондодекаэдров, и арсенопирита в форме вытянутых призматических кристаллов. Коэффициент трения о кальку зерен пирита незначителен, они практически не заряжаются и скатываются по деке вниз. Коэффициент трения зерен арсенопирита гораздо больше, чем зерен пирита, поэтому при движении по наклонной плоскости зерна арсенопирита приобретают электрические заряды, противоположные по знаку зарядам, возникающим на кальке, и притягиваются к поверхности деки, что затрудняет их движение вниз; они движутся вдоль деки с небольшим уклоном. Таким образом пирит и арсенопирит разобщаются. Получающиеся почти чистые фракции пирита и арсенопирита и образующийся между ними промежуточный продукт разгружаются в отдельные приемники. Кроме смеси пирита и арсенопирита на аппарате СТ разделялись также смеси граната и актинолита, апатита и циркона; кварца и биотита, турмалина и эпидота, граната и амфибола, молибденита и пирита, ильменита и роговой обманки и другие. Во всех случаях были получены фракции, содержащие 97—99% данного минерала.

СТ рекомендуется применять для разделения пар минералов, для которых неэффективна сепарация по плотности, магнитной восприимчивости и другим свойствам, а также для количественной оценки формы частиц при исследовании материала россыпей.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА МЕТОДОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЗАДАЧ

Сепарация минералов является важнейшей операцией при минералогических исследованиях. Она применяется с целью концентрирования минералов, проведения количественного минералогического анализа, выделения мономинеральных фракций и составления баланса распределения элементов по минералам.

Концентрирование минералов. Рудные и большая часть акцессорных минералов отличаются повышенной плотностью, поэтому для их концентрирования чаще всего используют гравитационные методы. В зависимости от массы пробы и крупности материала применяют обогащение на концентрационном столе, винтовом сепараторе или разделение в тяжелых жидкостях. Преимуществом концентрационного стола, помимо высокой производительности, является возможность визуального наблюдения за процессом и его регулировки. Кроме того, отсекая в отдельные приемники узкие части

веера, можно одновременно собрать несколько фракций, в каждой из которых сконцентрированы минералы с плотностью в определенном интервале. Полученные гравитационные концентраты при необходимости могут быть разделены на фракции по магнитным и электрическим свойствам.

Количественный минералогический анализ. Среди методов количественного минералогического анализа руд и горных пород большую роль играют фракционно-весовые. Пробу (после узкой классификации по крупности) разделяют с помощью методов сепарации на фракции, состоящие из минералов, хорошо различимых под бинокулярным или поляризационным микроскопом, и анализируют эти фракции, определяя в них объемные соотношения минералов. После соответствующих подсчетов (учитывая выходы фракций) получают содержание каждого минерала в процентах. Типичным примером такого анализа является количественный минералогический анализ шлихов.

Количественный анализ объектов с низким содержанием определяемых минералов обычно выполняют в два этапа: получают концентрат минералов, а затем анализируют этот концентрат, предварительно разделив на фракции.

Главное требование к методике сепарации на первом этапе — достаточно высокое и устойчивое извлечение в концентрат минералов, содержание которых требуется определить. Чаще всего для концентрирования минералов используют гравитационное обогащение на столах (об этом подробно говорилось при описании концентрационных столов). Полученный концентрат разделяют на фракции иногда одним, а чаще комплексом методов в соответствии с физическими свойствами минералов. Применяют преимущественно магнитную и электромагнитную сепарации, разделение в тяжелых жидкостях.

Выделение мономинеральных фракций. При сепарации руды, горной породы, рыхлых отложений с целью выделения мономинеральных фракций стремятся к максимальному обогащению данным минералом одного из продуктов; полнота извлечения играет подчиненную роль. Получить мономинеральные фракции достаточно трудно даже при возможности использования комплекса различных методов сепарации и особенно сложно при необходимости раздельного извлечения нескольких или всех минералов обрабатываемой пробы. Успех сепарации в значительной степени зависит от минерального состава пробы, вариации свойств составляющих ее минералов, их крупности и характера срастаний.

В минералогической практике приходится иметь дело с самыми разнообразными минеральными ассоциациями и соответственно для сепарации используют методы и аппараты в разном сочетании и различной последовательности. Поэтому в каждом отдельном случае имеет важное значение правильный выбор схемы сепарации. Первичное обогащение часто проводят на гравитационных аппаратах, это позволяет сразу отделить в хвосты главную массу нерудных минералов и сконцентрировать рудные. Гравитационное обогащение пробы массой от 0,5 до 10—20 кг целесообразно осуществлять на лабораторном концентрационном столе 30Б-КЦ. Эта операция, но менее четко, может быть осуществлена также на винтовом сепараторе или неподвижном шлюзе.

Для предварительного выделения тяжелых минералов из тонкоизмельченной пробы массой до 0,5 кг с успехом можно пользоваться микрогабаритным столом из комплекта МОЛМ или короткоконусным гидроциклоном.

Иногда гравитационное обогащение в начале обработки пробы целесообразно заменить другим процессом. Если в пробе содержатся значительные количества сильномагнитные минералы (магнетит, титаномагнетит, пирротин), то обогащение нужно начинать с магнитной сепарации в слабом поле (ручными магнитами РМЧ, МРМ-1 и др). Если магнетит требуется выделить в мономинеральную фракцию и он представлен тонкозернистой разностью, то выделенную ручным магнитом магнитную фракцию доизмельчают в ступке до —0,07 мм, отмывают в спирте от шлама и части легкого материала; высушенный зернистый материал обрабатывается затем на элект-

ромагните с вращающимся магнитным полем, на котором выделяется мономинеральная фракция магнетита.

В случае высокого содержания (более 20—30%) в пробах парамагнитных минералов, обладающих значительной магнитной восприимчивостью (роговая обманка, биотит, пироксен, гранаты и др.), обработку проб следует начинать с электромагнитной сепарации. Если масса пробы превышает 50 г, то эту операцию рекомендуется проводить на электромагнитном роликовом сепараторе 138Т-СЭМ. Высокая производительность аппарата и возможность регулировать напряженность магнитного поля от нуля до 12000 Э позволяют эффективно и быстро сконцентрировать в получаемые электромагнитные фракции минералы с близкими магнитными свойствами. Иногда, используя только электромагнитную сепарацию, без привлечения других методов удается выделять мономинеральные фракции парамагнитных минералов. Так, крупночешуйчатый биотит (более 0,1 мм) из гранитов выделяется при небольшой напряженности магнитного поля, создаваемого силой тока в 2,5 А. Небольшие пробы (массой 5—10 г) следует обрабатывать на универсальном электромагните УЭМ-1.

Если в исходной пробе много сульфидных минералов (20—30% и более), то вначале следует применить электрическую сепарацию на ЭС-2. На сепараторе ЭС-2 легко выделить в проводящую фракцию сульфиды — галенит, пирит, халькопирит, арсенопирит и др.

При выделении из проб весьма тонких минералов (—0,043 мм) в ряде случаев следует применять селективную флотацию, например для тонковкрапленных сульфидных полиметаллических руд, а также для слюд, серицита, хлорита и др. Доводка первичного концентрата, а также дальнейшее выделение тех или иных минералов из продуктов первичного обогащения проводится различными методами. Выбор методов и приборов и последовательность их применения определяются минеральным составом продуктов и их массой.

Гравитационную доводку навесок массой от 5—10 до 500 г можно проводить на сотрясательном шлюзе ШС. Золотосодержащие продукты целесообразно предварительно обогащать в доводочном центробежном сепараторе ДЦС, а затем — на шлюзе ШС. Дальнейшее разделение минералов по плотности можно осуществлять в тяжелых жидкостях, а разделение по магнитным свойствам — на универсальном электромагните УЭМ-1 (если разница в магнитной восприимчивости минералов значительна) или на изодинамическом сепараторе СИМ-1.

Эффективна магнитогидростатическая сепарация на аппарате МГС-1 немагнитных рудных минералов плотностью до 10 г/см^3. Применяют электрическую сепарацию, разделение минералов по трению, форме, трибоэлектризации, иногда диэлектрическую сепарацию, реже селективную флотацию.

В результате обработки проб по правильно выбранной схеме сепарации и в оптимальных режимах в большинстве случаев удается получить фракции, содержащие 98—99% соответствующего минерала, что обычно считается удовлетворительным. Если из фракции нужно полностью удалить другие минералы, то это приходится делать вручную, что необходимо учитывать при выборе крупности измельчения пробы.

Подробные методики (схемы и режимы) выделения мономинеральных фракций из различных руд, горных пород, песков россыпей, рассматриваются в книгах А. И. Берлинского, Г. А. Коца, Е. Г. Разумной и др.

Изучение распределения редких и рассеянных элементов между минеральными компонентами руд и горных пород. Сепарация пробы, выполняемая с этой целью, имеет свои особенности. Необязательно добиваться получения мономинеральных фракций (что иногда и невозможно), достаточно достигнуть значительной концентрации различных минералов в отдельных продуктах сепарации. В каждом продукте сепарации, в том числе и в промежуточных, определяют содержание данного химического элемента (если требуется, то двух или нескольких). Кроме того, выполняют полный количественный минералогический анализ каждого продукта. Если такой анализ вызывает затруднения, его дополняют химическим определением

содержания главных компонентов рудообразующих минералов и выполняют соответствующий пересчет. Сопоставление содержаний элемента в различных продуктах сепарации с их минеральным составом позволяет установить, с какими именно минералами связан этот элемент и оценить долю элемента, приходящегося на каждый минерал [28].

4. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И МОРФОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБЛОМОЧНЫХ ПОРОД

Любую обломочную породу можно определить как агрегат моно- или полиминеральных обломков, характеризующихся определенными составом, размерами и формой зерен. Если эти параметры известны, породу можно считать полностью идентифицированной [15]. Согласно представлениям большинства современных исследователей, структура обломочных пород определяется размером, формой и пространственным соотношением обломочных компонентов [15, 44, 72]. Размер и форма слагающих обломочную породу частиц являются ее важнейшими классификационными и диагностическими признаками. Изучение этих признаков составляет предмет гранулометрического и морфометрического анализов.

Под гранулометрическим анализом понимают приемы, позволяющие определить количественное содержание частиц различной крупности в породе или осадке [55]. В понятие морфометрии входит совокупность приемов количественной оценки формы обломочных частиц и интерпретации получаемых при этом результатов.

Следует, однако, иметь в виду, что техника эксперимента — по справедливому замечанию Дж. Гриффитса [15] — лишь очень небольшая часть того, что составляет содержание метода, который охватывает все аспекты изучения данной проблемы. Помимо чисто технических приемов гранулометрического и морфометрического анализов, важнейшими аспектами лабораторных методов исследования структурных признаков обломочных пород являются вопросы, связанные с их классификацией, подготовкой проб к анализам, обработкой и формой представления первичной аналитической информации, содержательной интерпретацией полученных результатов.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОБЛОМОЧНЫХ ПОРОД

Критерием принадлежности к классу обломочных пород принято считать преобладание в породе переотложенных компонентов более древних пород, неизмененных или слабоизмененных в ходе выветривания, транспортировки и отложения [72].

Внутри класса обломочных пород в зависимости от величины слагающих их обломков выделяются грубообломочные, песчаные и алевритовые породы, которые в свою очередь подразделяются по тому же признаку на ряд разновидностей.

Глинистые породы, по мнению большинства исследователей [55, 72], следует относить к самостоятельному классу, так как в большинстве случаев они сложены частицами первичнообломочного происхождения, потерявшими индивидуальные особенности исходных пород в результате выветривания и развития новообразований, либо имеют чисто химическое и коллоидно-химическое происхождение.

Все современные классификации обломочных пород основаны на величине слагающих породу обломков. Это связано с тем, что многие физические и физико-механические свойства обломочных пород являются функцией их гранулометрического состава.

Среди советских литологов наиболее распространенной является классификация обломочных пород, предложенная Л. Б. Рухиным (рис. 11). Близка к ней и принятая в инженерной геологии классификация В. В. Охотина, основанная на учете физико-механических особенностей грунтов. Наиболее полное обоснование основных рубежей (0,05 и 2 мм), отделяющих в

классификации Л. Б. Рухина песчаные породы от алевритовых и грубообломочных, приведено в руководстве В. Н. Шванова [72].

В США и Канаде в настоящее время пользуются классификацией Аллена — Уэнтуэрта, рекомендованной с незначительными изменениями в 1947 г. Комитетом геологов и гидрогеологов (Комитет Лейна) Национального Совета по научным исследованиям США [44]. В основу этой класси-

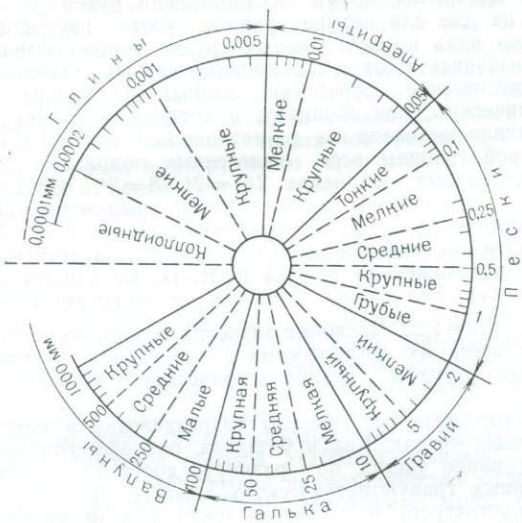


Рис. 11. Структурная классификация обломочных и глинистых пород. (Циклограмма составлена Н. Б. Вассоевичем по классификации Л. Б. Рухина [72])

Рис. 12. Соотношение шкалы Аллена — Уэнтуэрта с логарифмической Ф-шкалой Крамбейна [44]

фикации положена шкала с шагом $^1/_2$ или 2 в зависимости от направления отсчета, в которой за начальную точку отсчета принят 1 мм (рис. 12).

Западноевропейскими геологами и почвоведами признана классификация Аттерберга. В ее основу положена десятичная геометрическая шкала, в которой за начальную точку отсчета принят размер 2 мм. Основные границы выделяемых Аттербергом подразделений — 200; 20; 2; 0,2 и 0,002 мм.

Количество подразделений, выделяемых в современных классификациях обломочных пород, недостаточно для статистического описания гранулометрического состава хорошо сортированных отложений. Поэтому помимо основных классификаций в настоящее время повсеместно используются стандартные размерные шкалы, обеспечивающие значительно более дробное ранжирование частиц по размеру.

Детализация принятых в настоящее время классификаций путем деления каждого подразделения на две или четыре равные части неудобна, так как приводит к появлению ряда иррациональных трудно запоминаемых числовых значений. Чтобы избавиться от этих иррациональных значений и упростить процедуру статистической обработки данных, Крамбейн в 1938 г. предложил логарифмическую, или Ф-шкалу, в которой $\Phi = -\log_2 d$ (d — диаметр, в мм). Эта шкала основана на геометрической классификации Аллена — Лейна, в которой границы всех выделенных подразделений можно выразить в виде производных от числа $2 (4 = 2^2,\ 8 = 2^3,\ 1/2 = 2^{-1}$ и т. д.). Соотношение между границами подразделений, выделенных в классификации Аллена — Лейна, Ф-шкалы Крамбейна, показаны на рис. 12.

В Советском Союзе принята построенная на том же принципе десятичная логарифмическая шкала, предложенная в 1943 г. В. П. Батуриным и названная им шкалой гамма (γ). Эта шкала основана на геометрической прогрессии с шагом, равным $\sqrt[10]{10} = 1{,}25$. Числовые значения границ выделенных подразделений заменены здесь их логарифмами с основанием $10 : \gamma = -10 \lg \varepsilon$, где ε — граничные размеры гранулометрических подразделений (в мм).

Шкала гамма позволяет выражать все границы подразделений в классификации Л. Б. Рухина в целых числах. Как и Ф-шкала, она обеспечивает равномерное дробное ранжирование частиц по размеру, достаточное для статистической обработки данных гранулометрического анализа. Для перевода линейных размеров (миллиметров) в значения шкал γ и Ф удобно пользоваться линейкой, предложенной В. Н. Швановым [72].

ПОДГОТОВКА ПРОБ К ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Объектом лабораторных исследований гранулометрического и морфометрического состава в подавляющем большинстве случаев являются песчаные и песчано-алевритовые породы. Гранулометрический и морфометрический состав грубообломочных пород обычно изучается непосредственно в полевых условиях.

На дне водоемов тонкодисперсные осадки, состоящие на 80% из воды, превращаются в сплошную однородную пластическую массу, при высыхании которой образуются более или менее прочные агрегаты частиц. Такие агрегаты практически всегда присутствуют даже в современных рыхлых песчаных и песчано-алевритовых отложениях.

Подготовка рыхлых и слабо сцементированных обломочных пород к гранулометрическому анализу заключается в удалении цементирующего породу хемогенного и биогенного вещества и в разделении породы на слагающие ее обломочные компоненты.

Поскольку наиболее надежным критерием оценки распределения обломочных частиц по их крупности является элементарный гранулометрический состав, основное требование к качеству подготовки проб заключается в полном разделении присутствующих в породе агрегатов на слагающие их обломочные частицы.

Вторым не менее важным требованием к качеству подготовки проб является сохранение при дезагрегации породы размера и формы слагающих ее обломочных частиц.

В зависимости от состава цемента и степени консолидации породы для высвобождения слагающих ее обломочных компонентов применяются следующие способы: а) механическая дезинтеграция и дезагрегация, б) дезинтеграция и дезагрегация с применением химических реактивов, в) обработка пород ультразвуком.

В последние годы внимание специалистов привлек электроимпульсный метод дезинтеграции плотно сцементированных пород, основанный на пропускании сильного электрического разряда, разрушающего породу вдоль поверхностей разграничения минералов с различной электропроводностью. Однако возможности этого метода для данных целей в настоящее время еще недостаточно изучены.

Основным способом дезагрегации рыхлых и слабо сцементированных пород является размачивание в воде и воздействие различными реактивами, выбор которых определяется с учетом минерального состава и структурных особенностей породы. Механическое разрушение водопрочных агрегатов частиц обычно производится в фарфоровой чашке путем осторожного растирания комочков породы в водной суспензии резиновым пестиком. Длительное или слишком энергичное растирание агрегатов частиц приводит, как правило, к разрушению зерен минералов с низкой абразивной устойчивостью и искажению не только гранулометрического, но и минерального состава породы.

Наиболее полная дезагрегация рыхлых и слабо сцементированных пород при минимальной степени разрушения минеральных компонентов обеспечивается на автоматизированной установке для обработки литологических проб УОЛП-15.

Установка УОЛП-15 обслуживается одним оператором и рассчитана на одновременную обработку 15 проб. Процесс обработки проб (залив водой, оттирание, отстаивание, слив части суспензии, содержащей частицы менее 0,01 мм) полностью автоматизирован. Автоматика обеспечивает возможность обработки каждой пробы в одном из стандартных режимов, отличающихся друг от друга продолжительностью оттирания и отстаивания проб. Испытания опытного образца УОЛП-15 показали, что по сравнению с ручным оттиранием и обработкой на механическом оттирателе ОЛП-2 в пробах, обработанных на УОЛП-15, значительно выше степень дезагрегации породы, резко возрастает выход минералов тяжелой фракции, лучше обеспечивается сохранность морфологии обломочных частиц.

Для того чтобы довести интенсивность и продолжительность механического воздействия на породы до минимума, пробы рекомендуется обрабатывать различными химическими реагентами.

Образование водопрочных агрегатов связано с цементацией обломочных частиц в осадке органическими соединениями в присутствии Ca^{2+}. Наиболее полное разделение таких агрегатов в суспензии достигается путем замещения двухвалентного катиона кальция одновалентным катионом натрия с добавлением в раствор слабых фосфорных кислот, в присутствии которых ионы натрия увеличивают степень дисперсности значительно сильнее большинства других ионов [15]. Поэтому для дезагрегации рыхлых и слабо сцементированных пород, содержащих водопрочные агрегаты, В. П. Петелин (1967 г.) предлагает применять обработку проб с кипячением в насыщенном растворе пирофосфата натрия.

Подготовку к гранулометрическому анализу плотно сцементированных пород обычно следует начинать с механического дробления до величины наиболее крупных из слагающих ее обломочных компонентов (как правило, до 2 мм). Однако механическое дробление плотно сцементированных пород приводит к разрушению породы не только по границам обломочных компонентов и цементирующего их вещества, но и по трещинам и плоскостям спайности внутри обломочных минералов. В этом случае гранулометрический состав дезинтегрированной породы становится функцией способа ее дезинтеграции и его дальнейшее изучение теряет смысл. Более надежные данные о гранулометрическом и морфометрическом составе плотно сцементированных пород можно получить на основе их изучения в шлифах и полированных препаратах.

В. Д. Шутов и М. Я. Кац (1961 г.), Н. Н. Лапина (1974 г.), О. В. Колобзаров (1978 г.) и ряд других исследователей рекомендуют ультразвуковой метод дезинтеграции и дезагрегации обломочных пород.

Судя по опубликованным материалам, обработка ультразвуком дает удовлетворительные результаты лишь при подготовке к гранулометрическому

анализу рыхлых и слабо сцементированных обломочных пород. При дезинтеграции даже предварительно раздробленных до 1—2 мм плотно сцементированных песчаников и алевролитов необходимая продолжительность обработки ультразвуком возрастает до 30 мин. По данным В. Д. Шутова, М. Я. Каца, В. В. Баранова, даже после часовой обработки ультразвуком фракции —0,25+0,10 мм глауконитового кварцитовидного песчаника на отдельные мономинеральные зерна распалось только около 50% пробы. Между тем Д. Е. Косой экспериментально установил, что при обработке пород ультразвуком свыше 8—9 мин начинается разрушение мономинеральных зерен и происходит агрегация тонкодисперсных частиц. При длительной обработке ультразвуком возможны, кроме того, изменения кристаллической структуры минералов и, по-видимому, некоторые химические реакции. Эти явления не позволяют рекомендовать применение ультразвука при подготовке к гранулометрическому анализу плотно сцементированных обломочных пород, для дезинтеграции которых необходимо больше 8—9 мин.

При подготовке к гранулометрическому анализу предварительно дезинтегрированных до 1—2 мм плотно сцементированных пород применяется обработка различными химическими реактивами: 3—5%-ным раствором соляной кислоты без нагрева (кальцитовый цемент), 10%-ным раствором HCl с подогреванием (доломитовый, сидеритовый цемент), 10—20%-ным раствором HCl с кипячением (гидроксиды железа и фосфатный цемент), 10%-ным раствором HNO_3 с кипячением (цемент, состоящий из сульфидов железа).

Однако под воздействием соляной и других сильных кислот разрушается не только цемент, но и обломочные зерна таких минералов, как апатит, монацит, некоторые хлориты, пироксены и амфиболы. Поэтому при подготовке проб к гранулометрическому анализу во всех случаях, когда это возможно, следует применять менее агрессивные растворители.

Для удаления карбонатного или железистого цемента иногда достаточна обработка проб в 5—7%-ном растворе уксусной кислоты (для удаления гидроксидов железа необходимо нагревание). Органические соединения обычно удаляются обработкой 3—5%-ным раствором перекиси водорода, битумы — ацетоном или бензином. Для растворения опалового цемента может быть использован 1—2%-ный раствор KOH. Породы с гипсовым и ангидритовым цементом рекомендуется заливать 5%-ным раствором соляной кислоты и кипятить до полного разложения этих минералов. После обработки химическими реактивами пробы необходимо промывать дистиллированной водой до полного удаления реактива.

Для подготовки проб к морфометрическому анализу помимо дезинтеграции и дезагрегации породы необходимо разделение обломочных компонентов по их крупности. Это связано с тем, что характер изменения формы обломочных компонентов в значительной степени зависит от их размера. Поэтому сравнивать по форме имеет смысл только близкие по размеру обломочные частицы. Разделение обломочных частиц по размеру осуществляется в ходе ситового анализа.

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Число различных методов и технических устройств, используемых в области гранулометрического анализа, измеряется многими десятками. Однако универсального метода, позволяющего определить размеры всех составных частей полидисперсной обломочной породы, различие которых по крупности достигает 5—6 порядков, в настоящее время нет. При изучении гранулометрического состава обломочных пород неизбежно применение нескольких методов, каждый из которых может обеспечить решение только определенной части задачи.

Современные методы гранулометрического анализа можно подразделить на три основные группы: ситовой анализ, гидравлические методы, оптические и телевизионно-оптические методы.

Ситовой анализ

Ситовой анализ — древнейший и один из наиболее эффективных методов гранулометрического анализа. Он основан на просеивании породы, предварительно разделенной на слагающие ее обломочные компоненты, через набор сит, в которых размер ячеек в направлении сверху вниз после-

Таблица 7

Сравнительная характеристика основных ситовых стандартов

Международный стандарт ISO 565 R20/3, мм	ГОСТ 3584—73, мм	Стандарт ФРГ DIN 4188, мм	Стандарт США ASNT, мм	Стандарт Франции AFNOR, мм
	—	25	25	25
	—	20	22,4	20
	—	18	19	18
16	—	16	16	16
	—	12,5	12,5	12,5
	—	10	9,5	10
8	—	8	8	8
	—	6,3	6,3	6,3
	—	5	4,75	5
4	—	4	4	4
	—	3,15	3,35	3,15
	2,50	2,5	2,36	2,5
2	2,00	2	2	2
	1,60	1,6	1,7	1,6
	1,25	1,25	1,18	1,25
1	1,00	1	1	1
	0,80	0,8	0,85	0,80
	0,63	0,63	—	0,63
0,5	0,50	0,5	0,5	0,50
	0,40	0,4	0,425	0,40
	0,315	0,315	0,3	0,315
0,25	0,250	0,25	0,25	0,25
	0,200	0,2	0,212	0,20
	0,160	0,16	0,150	0,16
0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
	0,100	0,100	0,106	0,100
	—	0,090	0,090	0,090
	0,080	0,080	—	0,080
	—	0,071	0,075	0,071
0,063	0,063	0,063	0,063	0,063
	—	0,056	0,053	0,056
	0,050	0,050	—	0,050
	—	0,045	0,045	0,045
	0,040	0,040	—	0,040
	—	0,036	0,038	0,0355
0,032	—	0,032	0,033	0,0315
	—	0,028	—	0,028
	—	0,025	0,025	0,025
	—	0,020	—	0,020

довательно уменьшается. Просеивание может быть «сухим» или «мокрым» (в потоке воды), что обеспечивает лучшую дезагрегацию тонкодисперсной части породы. Преимуществом ситового анализа является возможность выделения из породы обломочных минералов определенного размера для дальнейших исследований.

Существует много различных стандартов штампованных или плетеных сит. При проведении литологических исследований лабораторные определения гранулометрического состава песчаных пород рекомендуется проводить на стандартном наборе плетеных сит, отвечающем требованиям ГОСТ 3584—73. В этом наборе размеры ячеек соседних сит образуют геометрическую прогрессию с шагом $\sqrt[10]{10}=1{,}25$ и соответствуют десятичной логарифмической шкале В. П. Батурина (шкала ν).

Сравнительная характеристика основных ситовых стандартов, используемых в различных странах, приведена в табл. 7.

Для ситового анализа частиц в интервале от 0,100 до 0,005 мм применяются стандартные наборы перфорированных сит, выпускаемые фирмами «Реч» и «Фрич» (ФРГ). Размер ячеек в ситах этого набора составляет 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мкм. Рассеивание производится «мокрым» способом (в приборе фирмы «Реч» — с применением ультразвука).

При ситовом анализе песчано-алевритового материала оптимальная величина исходной навески 100 г. Если в породе присутствует грубообломочный материал, исходная навеска в зависимости от его количества должна быть соответственно увеличена.

Колонка сит с анализируемой пробой приводится в движение специальными встряхивателями ударно-вращательного или вибрационного действия. При «сухом» способе рекомендуемая продолжительность одного ситового анализа составляет 10 мин.

«Мокрый» способ ситового анализа более трудоемкий, чем сухой, так как требует последующего высушивания выделенных фракций. Преимущество «мокрого» способа — большая разрешающая способность анализа, обеспечивающая разделение частиц в интервале от 0,040 до 0,020 мм («сухой» способ обеспечивает разделение частиц крупнее 0,040 мм). Кроме того, при «мокром» способе ситового анализа отпадает необходимость предварительного удаления из пробы частиц меньше 0,01 мм. При «сухом» просеивании на грубых ситах происходит агломерация этих частиц, и они забивают отверстия более тонких сит.

После просеивания выделенные фракции взвешиваются с точностью до 0,1 г. Полученные результаты пересчитываются в проценты. Содержание каждой фракции относят к соответствующему интервалу размеров между двумя соседними ситами.

Проблема ошибок ситового анализа подробно рассмотрена в работах Л. Б. Рухина [15], В. Н. Шванова [72], Дж. Гриффитса. Основные причины этих ошибок: а) влияние формы анализируемых частиц, б) неправильно выбранная продолжительность просеивания, в) отклонение среднего размера ячеек от стандартного вследствие износа сит, г) большой разброс в величине ячеек каждого сита, допускаемый при изготовлении сит или появившийся в результате их неравномерного износа.

Гидравлические методы

Эти методы основаны на установленной Стоксом зависимости между диаметром сферических частиц и скоростью их осаждения:

$$V = 0{,}2\,\frac{r^2\,(\rho_1 - \rho_2)}{\mu}\,g,$$

где V — скорость осаждения частиц сферической формы, см/с; r — радиус частиц, мм; ρ_1 — плотность частиц; ρ_2 — плотность жидкости; μ — вязкость жидкости; g — ускорение силы тяжести.

Большинство традиционных методов определения крупности частиц подробно описаны в ряде специальных и общих руководств по гранулометрическому анализу [15, 72].

В последнее десятилетие за рубежом получили признание методы определения крупности, основанные на применении седиментационных тру-

бок. Их основное преимущество — экспрессность и возможность автоматической регистрации и обработки результатов измерений. Развитие этих методов ведется по двум направлениям: разработка седиментационных весов, обеспечивающих непосредственное взвешивание осаждающегося материала, и конструирование приборов, основанных на косвенных (чаще всего гидростатических) способах измерения крупности осаждающихся частиц.

Принципиальное устройство седиментационных весов, предназначенных для гранулометрического анализа частиц песчаной размерности, подробно изложено в 1971 г. А. Бромбати. Одним из основных недостатков седиментационных весов любой конструкции являются их сравнительно низкая производительность и недостаточная воспроизводимость получаемых результатов. Поэтому в последние годы более широко распространены седиментометры, в которых гидравлическая крупность частиц измеряется косвенным путем — чаще всего по изменению концентрации суспензии в седиментационной трубке (измерения проводятся с помощью высокочувствительных датчиков гидростатического давления).

Одним из наиболее известных приборов такого типа является седиментометр Вудзхоулского океанографического института в США, впоследствии усовершенствованный Шлее (Schlee). Принцип действия прибора основан на том, что установившееся в рабочем цилиндре и мерной трубке гидростатическое равновесие нарушается при вводе в цилиндр пробы, что сразу регистрируется самописцем. По мере осаждения обломочных частиц на дно цилиндра гидростатическое давление в нем восстанавливается. Как только анализ заканчивается, осадок спускается через кран в нижней части цилиндра. Прибор позволяет определять гидравлическую крупность обломочных частиц в интервале от 4,0 до 0,062 мм. Масса сухой исходной пробы 2—10 г (количество материала берется на глаз). Продолжительность одного анализа 5 мин. Результаты гидравлических методов гранулометрического анализа в значительной степени зависят от формы, плотности обломочных зерен и их концентрации в суспензии. Во многих случаях влияние этих факторов невозможно точно учесть, что обусловливает ограниченное использование гидравлических методов [55].

Некоторые исследователи рекомендуют вообще отказаться от измерения крупности осаждающихся частиц и заменить этот параметр новым — скоростью осаждения. Однако это предложение трудно признать удачным, так как скорость осаждения не дает реального представления о размере обломочных компонентов, который является одним из основных свойств породы.

Применение седиментометрических методов резко увеличивает производительность гранулометрического анализа рыхлых и слабо сцементированных песчаных пород. Автоматическая регистрация измерений значительно повышает надежность и воспроизводимость получаемых результатов. Условия гидравлического анализа в большей степени соответствуют природным процессам формирования обломочных отложений.

Вместе с тем серьезные ограничения в применении закона Стокса к природным объектам значительно затрудняют интерпретацию результатов седиментометрического анализа и их перевод на геометрический размер обломочных зерен. Существенный недостаток всех гидравлических методов — невозможность выделения из породы или осадка зерен определенной крупности для дальнейшего изучения их формы и минерального состава. Седиментационное отстаивание, широко применяемое для гранулометрического анализа тонкодисперсных частиц, характеризуется чрезвычайно низкой производительностью.

Одной из наиболее интересных разработок последних лет является гранулометр ТА-II, серийно выпускаемый фирмой «Культроникс Франс» (Франция). Прибор представляет собой полностью автоматизированный кондуктометрический счетчик Культера, обеспечивающий подсчет частиц в интервале от 0,0004 до 0,8 мм. Продолжительность одного анализа 20—30 с. Подсчитанное за это время количество частиц достигает десятков тысяч. Форма, плотность, цвет и оптическая плотность частиц на результаты

измерений не влияют. Воспроизводимость результатов анализа не хуже 2%. Прибор фиксирует время анализа, общее количество подсчитанных частиц, их относительные концентрации в суспензии. Результаты измерений могут быть представлены как в числовом, так и в графическом выражении. Распределение частиц может быть выражено как в объемных долях, так и непосредственно по количеству частиц каждого класса крупности в виде дифференциальных и интегральных кривых распределения. Измерения производятся по 16 каналам, диаметр которых образует геометрическую прогрессию с шагом $\sqrt[10]{10}=1{,}25$, что соответствует отношению размеров отверстий соседних сит в стандартном ситовом наборе, отвечающем требованиям стандартов ГОСТ 3584—73. Это позволяет на единой методической основе одновременно определять размеры частиц в широком диапазоне и обеспечивает сопоставимость результатов гранулометрического анализа, полученных на ТА-II, с результатами ситового анализа.

Оптические телевизионно-оптические методы

Выше были рассмотрены основные методы гранулометрического анализа рыхлых и слабо сцементированных обломочных пород. Применение этих методов для гранулометрического анализа прочно сцементированных пород нецелесообразно, так как для дезинтеграции таких пород необходимы очень грубые способы обработки, существенно искажающие первоначальные размеры частиц. Поэтому в гранулометрии прочно сцементированных пород широко распространены оптические методы, в частности, предложенный Крамбейном метод измерения размеров зерен в шлифах. Техника гранулометрического анализа в шлифах подробно изложена в работе [72]. Необходимо, однако, учитывать, что в плоскость шлифа попадают, как правило, случайные сечения обломочных зерен. Диаметры этих сечений в общем случае меньше максимальных поперечников соответствующих обломочных зерен. Поэтому при определении гранулометрического состава породы по шлифам содержание мелких фракций всегда бывает завышено. Для устранения этого эффекта необходимо вводить поправочные коэффициенты [72]. В. А. Гроссгейм и Г. Ф. Рожков с группой соавторов (1978 г.) показали на экспериментальной основе, что при хаотическом распределении зерен в породе достаточно сделать одно произвольное сечение. В породах с упорядоченным расположением обломочных компонентов результаты гранулометрического анализа в значительной мере зависят от положения плоскости шлифа относительно плоскости градационной слоистости. В этом случае размер обломочных зерен следует измерять по двум шлифам: одному, сделанному в плоскости градационной слоистости, и второму — в любой перпендикулярной к ней плоскости. При проведении гранулометрического анализа в шлифах эти авторы считают необходимым и достаточным делать в каждом образце 200 замеров оси *в* и 250 замеров оси *а*. Результаты измерений зерен в шлифах при условии стандартизации методики измерений могут быть успешно использованы для сравнения изучаемых объектов, однако следует иметь в виду, что степень их соответствия истинным геометрическим размерам и тем более гидравлической крупности измеренных частиц зависит от целого ряда факторов и в целом невысока.

В последние годы все более широко развиваются телевизионно-оптические методы. Применение в области гранулометрического анализа современных телевизионно-оптических систем, непосредственно связанных с ЭВМ, позволяет преобразовывать изображения частиц на фотографии, в шлифе, в рыхлом препарате в дискретную числовую форму и применять для анализа размера и формы обломочных компонентов математический аппарат практически любой сложности.

Для полуавтоматизированного гранулометрического анализа обломочных пород в шлифах можно использовать серийно выпускаемые Ленинградским оптико-механическим объединением (ЛОМО) установки МИУ-5 и МИУ-3, установку ASM фирмы «Лейтц» (ФРГ) и др.

Применение электронно-оптических методов можно рассматривать как один из наиболее перспективных путей, ведущих к построению всеобъемлющей теоретической модели процесса формирования обломочных пород. Однако не следует забывать, что основные недостатки оптических методов гранулометрического анализа имеют глубоко принципиальный характер, и было бы наивно полагать, что применение даже самых современных телевизионно-оптических систем и электронно-вычислительных устройств автоматически ведет к их преодолению.

Наряду с прямыми методами гранулометрического анализа разными авторами были предложены многочисленные косвенные методы: седиментационно-оптические, основанные на определении гранулометрического состава породы по осветлению суспензии при выпадении частиц в осадок и регистрации этого процесса фотометрами, электрические, основанные на измерении электрического сопротивления суспензии при постепенном уменьшении в ней концентрации обломочных частиц, и т. д. Этим методам присущи общие недостатки всех гидравлических методов, в них не учитывается влияние на скорость осаждения формы и плотности обломочных частиц.

МОРФОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Форма является, вероятно, главнейшей и, безусловно, наиболее трудноопределимой характеристикой любой частицы, отражающей происхождение и процесс формирования осадочных пород [15]. Форма и окатанность песчаных зерен имеют наибольшее значение для изучения воздействия процессов транспортировки на обломки пород, поставляемые из области питания [44].

Трудности морфометрического анализа связаны главным образом с отсутствием единых четких критериев оценки формы неправильных трехмерных обломков. В настоящее время разработано много различных способов количественной оценки отдельных параметров, каждый из которых в определенном отношении характеризует форму обломочной частицы, но недостаточен для однозначного описания формы частицы в целом. В результате общая задача морфометрии — количественная оценка формы как единого свойства обломочных частиц распадается на ряд частных задач, решение которых отнюдь не означает, что общая задача решена удовлетворительно. При этом понятие формы обломочных частиц нередко подменяется подчиненными ему понятиями значительно меньшего объема (округленность, эллиптичность, сферичность, изометричность и т. д.), которыми оно не исчерпывается. Доводом в пользу такого узкого подхода к проблеме изучения формы обломочных частиц обычно служит утверждение о большей информативности некоторых частных признаков формы (например, округленности) по сравнению с формой «вообще). Однако этот довод носит в значительной степени интуитивный характер, так как еще нет метода (а следовательно, и экспериментального материала), на основе которого можно было бы оценить информативность формы в целом как единого свойства обломочных частиц.

В геометрии существует достаточно строгая классификация трехмерных тел правильной формы (шар, призма, куб, цилиндр и конус). В кристаллографии разработана классификация твердых трехмерных тел, ограниченных плоскими поверхностями. Однако ни одна из этих систем недостаточна для строго количественного описания природных обломочных компонентов неправильной формы.

Существующие методы морфометрического анализа можно подразделить на следующие основные группы: 1) визуальные оценки формы обломочных частиц; 2) оценки формы частиц в плоскости проекции (в том числе оптические и телевизионно-оптические); 3) трехмерные оценки формы частиц, основанные на прямых измерениях длины их осей; 4) исследование формы частиц по их способности к перекатыванию.

Наиболее распространенным методом морфометрического анализа, несмотря на его очевидную недостаточность, до сих пор остается метод

визуальной оценки формы обломочных частиц, основанный на сравнении с набором стандартов. Это связано с большой трудоемкостью, серьезными ограничениями и недостаточной разработанностью более точных количественных методов морфометрического анализа. Существует довольно много шкал глазомерной оценки формы обломочных частиц. Наиболее распространенной является пятибалльная шкала Рассела и Тейлора, в которой совершенно неокатанные остроугольные зерна обозначаются баллом 0, сохранившие первоначальную форму и имеющие лишь слегка сглаженные

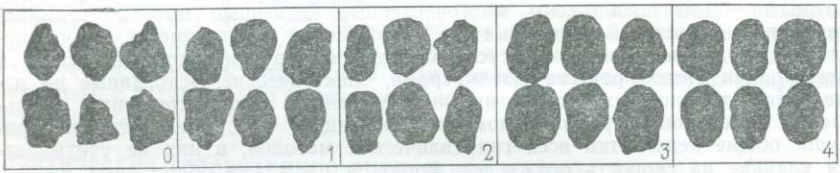


Рис. 13. Шкала для определения окатанности обломков.
0, 1, 2, 3, 4 — баллы окатанности [55]

ребра — баллом 1, частицы со сглаженными углами, но еще заметными прямолинейными гранями — баллом 2, хорошо окатанные, сохранившие лишь следы первоначальной огранки — баллом 3, идеально окатанные — баллом 4.

Для глазомерной оценки формы зерен Л. Б. Рухин [55] рекомендовал использовать трафареты, представляющие собой силуэты зерен каждого класса (рис. 13). Предлагались и другие способы визуальной оценки формы обломочных частиц, обзор которых приводится в руководствах [44].

Методы оценки формы обломочных частиц в плоскости проекции применяются для количественной характеристики формы частиц. Одним из наиболее удачных методов этой группы является метод Уоделла, который подробно изложен во многих руководствах по методам литологических исследований.

Основными недостатками методов оценки формы обломочных частиц в плоскости проекции являются, во-первых, недостаточно высокая степень соответствия формы трехмерного тела форме его проекции на плоскость (например, форма круглой пластины оценивается в плоскости ее проекции как шар) и, во-вторых, их большая трудоемкость. Кроме того, применяемые в настоящее время методы визуальной оценки формы обломочных частиц и оценки формы частиц в плоскости проекции имеют низкую воспроизводимость результатов, определяемую субъективностью восприятия формы одних и тех же частиц, как у разных наблюдателей, так и у одного и того же наблюдателя при повторных измерениях с интервалом в несколько дней.

Методы трехмерных оценок формы обломочных частиц, основанные на прямых измерениях длины их осей, также очень трудоемки. Геологическое значение многочисленных коэффициентов, характеризующих форму через величины осей обломочных частиц, из-за ограниченности экспериментальных данных остается неясным.

Более перспективным представляется изучение формы обломочных частиц по их способности к перекатыванию. Первые опыты в этом направлении провели Дж. Е. Ламар в 1927 г. и И. А. Преображенский в 1940 г.. Эти исследования были основаны на косвенных оценках формы частиц по длине их пробега на наклонной плоскости при разных углах ее наклона. Позднее исследования в этом направлении были продолжены Ф. П. Шепардом и Р. Янгом в 1961 г. и П. Х. Кюненом в 1964 г. Эти авторы предложили оценивать морфологические свойства обломочных зерен по их способности к перекатыванию, определенной ими как минимальный угол наклона, при котором начинается перекатывание или падение частицы. Де-

тальное исследование этого аспекта понятия о форме частиц провел А. М. Уинкельмолен в 1969 г., который ввел термин «вращаемость» и рассмотрел взаимозависимость вращаемости и размера обломочных зерен.

В 1949 г. Л. Б. Рухин выдвинул идею количественной оценки формы песчаных зерен по их способности к перекатыванию на быстровибрирующей вогнутой наклонной поверхности. Предварительная оценка возможностей этого метода была проведена в Ленинградском государственном университете под руководством Л. Б. Рухина Д. С. Кашиком. Методика определений была разработана Д. С. Кашиком и Г. М. Ромм в 1972—1974 гг. в литологической лаборатории ВСЕГЕИ. Для разделения частиц песчаной размерности по их способности к перекатыванию был использован вибрационный сепаратор К-1780, сконструированный Д. А. Плиссом.

Характер распределения частиц на наклонной вибрирующей поверхности определяется их размером и формой. Для получения точной оценки одного из этих параметров, влияние второго должно быть сведено к минимуму. Поэтому для количественной оценки формы песчаных зерен по их способности к скатыванию могут быть использованы только узкие гранулометрические фракции, выделенные на основе многофракционного ситового анализа. Для массовых определений была выбрана фракция 0,25—0,315 мм. В морфометрии размер 0,15—0,30 мм многими исследователями считается оптимальным, так как частицы этого размера в большинстве случаев присутствуют в пробе в достаточном для анализа количестве. Кроме того, при изучении на вибросепараторе К-1780 формы обломочных частиц различной крупности было установлено, что форма частиц размера 0,25—0,315 мм варьирует в природных песках в наиболее широком диапазоне значений и, по всей вероятности, с наибольшей полнотой отражает как первоначальную форму зерен, так и степень их абразии при переносе и отложении.

Разработанная в литологической лаборатории ВСЕГЕИ методика морфометрического анализа обеспечивает разделение обломочных частиц по их форме на 14 фракций. Исходная навеска 5 г. Продольный угол наклона рабочей деки вибрационного сепаратора 7°, поперечный угол ее наклона — 3°. Частота колебаний 50 Гц, амплитуда колебаний 0,414 мм. Радиус кривизны вогнутой поверхности деки 6000 мм. Результаты анализа выражаются в объемных долях. Полученные экспериментальным путем значения коэффициентов вариации составляют 2—7% (в среднем 4,3%). Время одного анализа, включая взвешивание выделенных морфометрических фракций, не превышает 15 мин.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Первичные аналитические данные в области гранулометрического и морфометрического анализа, выражаемые обычно в объемных и массовых долях, мало наглядны и трудно сопоставимы. Поэтому они требуют дополнительной графической или статистической обработки. Наиболее распространенные способы обработки данных и представления результатов в области гранулометрического и морфометрического анализов (построение гистограмм, дифференциальных и интегральных кривых распределения, парных, треугольных и круговых диаграмм, расчеты статистических коэффициентов и т. д.) подробно изложены в ряде руководств.

Общепринятым графическим способом изображения результатов гранулометрического и морфометрического анализов является построение дифференциальных и интегральных кривых распределения. На таких диаграммах по оси абсцисс наносят конечные или средние размеры фракций, а по оси ординат — содержание частиц в каждой фракции (в процентах от общего количества частиц в пробе). Размеры гранулометрических фракций выражают либо в метрической шкале (миллиметры), либо в одной из логарифмических шкал. При изображении результатов морфометрического анализа на ось абсцисс обычно наносят баллы какой-либо из шкал глазомерной оценки формы обломочных частиц. Чтобы эти понятия (окатанный, полуокатанный, полууугловатый, угловатый) имели более точное значение,

их переводят в количественные термины, используя для этой цели чаще всего коэффициент округленности Уоделла [72]. Ф. Дж. Петтиджон [44] пересмотрел границы классов пятибалльной шкалы таким образом, чтобы их середины примерно образовывали геометрическую прогрессию. М. К. Пауэрс (M. C. Powers) предложил шестибалльную шкалу, в которой границы классов приближаются к геометрической шкале с шагом $\sqrt{2}$ (по аналогии с Ф-шкалой Крамбейна в гранулометрии).

Аналитическая обработка результатов гранулометрического и морфометрического анализов обычно заключается в вычислении статистических оценок, описывающих эмпирические распределения частиц по размеру или по форме. Статистические оценки либо вычисляют по методу моментов, либо получают графически (метод приближенных квантильных оценок), причем первый из этих методов является более точным, но и более трудоемким. Очевидно, что таких статистических оценок может быть получено практически неограниченное число. Эмпирические распределения обломочных частиц по размеру и форме в общем случае достаточно полно описываются первыми четырьмя моментами распределения: средним арифметическим, стандартным отклонением, асимметрией и эксцессом. Использование первых четырех моментов распределения для интерпретации результатов гранулометрического анализа, хотя и встречает серьезные возражения, общепринято и в настоящее время не имеет достаточно обоснованной альтернативы.

Результаты описания эмпирических распределений обломочных частиц по их размеру и форме первыми четырьмя моментами в значительной степени зависит от дробности анализов, формы кривых распределения и формы выражения частот встречаемости признаков. Г. Ф. Рожков в 1972 г. показал, что с увеличением порядка коэффициента сходимость результатов гранулометрических анализов с различным числом выделяемых фракций уменьшается. Значения коэффициентов асимметрии и эксцесса, вычисленные по данным шестифракционного ситового анализа, как правило, недостоверны. Большинство исследователей, занимающихся проблемой дробности гранулометрических анализов, полагают, что данные шестифракционного анализа могут быть использованы только для определения структурного типа обломочной породы. Для генетической интерпретации и палеогеографических построений они недостаточны. Такого рода исследования должны проводиться на основе многофракционных анализов. По мнению Л. П. Рухина [55], исследуемые совокупности следует подразделять на 12—20 классов.

Описание эмпирических распределений обломочных частиц по методу моментов корректно только в тех случаях, когда эти распределения унимодальны. Описание первыми четырьмя моментами полимодальных распределений в общем случае не имеет смысла.

Результаты морфометрического и ситового гранулометрического анализов в настоящее время выражаются в массовых долях. Между тем, корректная оценка параметров эмпирических распределений, необходимая для их содержательной интерпретации, возможна только в том случае, если частота встречаемости исследуемых признаков выражена не в единицах массы, а числом зерен. Рекомендуемые некоторыми авторами способы пересчета «весовых процентов» на «число зерен» основаны на грубых допущениях и требуют тщательной экспериментальной проверки.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Геологическая интерпретация результатов гранулометрического и морфометрического анализов обломочных пород традиционно рассматривается как один из важнейших и сложнейших аспектов их исследования. Размер и форма обломочных компонентов, по мнению большинства исследователей, отражают условия формирования слагаемых ими пород. Поэтому чрезвычайно большой интерес представляет решение обратной в определенном смысле задачи — реконструкции условий или обстановок осадконакоп-

ления по результатам гранулометрического и морфометрического анализов. Решению этой задачи посвящено около 80% всех исследований в области гранулометрии обломочных пород [54].

В настоящее время вопрос о том, какие именно генетические реконструкции возможны на основе статистических характеристик эмпирических распределений обломочных частиц по размеру — восстановление фациальных обстановок осадконакопления или реконструкция динамических условий седиментации, — является остродискуссионным. Разными авторами предложено большое количество методов и приемов генетической интерпретации результатов гранулометрического анализа. Подробный обзор этой проблемы дан в ряде обобщающих работ.

В последние годы получает подтверждение мнение о том, что в большинстве случаев частоты распределения отражают комбинацию двух или трех групп обломочных зерен, связанных с различными формами переноса, и, таким образом, при интерпретации кумулятивных кривых необходимо научиться различать эти группы и связывать их с определенными гидродинамическими процессами.

Согласно представлениям Л. Б. Рухина [55] и С. И. Романовского [54], по статистическим характеристикам эмпирических распределений обломочных компонентов породы нельзя непосредственно определять фациальные условия (обстановку осадконакопления), так как эти характеристики отражают лишь динамические условия среды отложения, «одинаковые же условия среды отложения могут существовать в фациально различных областях» [55, с. 494]. Принципиальную возможность разработки универсальных критериев фациально-генетического истолкования гранулометрических данных ставит под сомнение и В. Н. Шванов [72]. Более или менее достоверные результаты удается получить только при реконструкциях фациальных обстановок на региональном уровне, когда по данным гранулометрии сравниваются сходные в гидродинамическом отношении обстановки накопления осадков.

Таким образом, более перспективными представляются исследования, направленные на реконструкцию по данным гранулометрии динамических условий формирования осадков, а не фациальных обстановок осадконакопления. Однако для успешной реализации седиментологического аспекта фациального анализа задача восстановления динамических условий осадконакопления должна ставиться на уровне построения аналитических моделей процессов седиментогенеза, а не на основе статистики эмпирических распределений гранулометрического состава. Кроме того, для успешного решения этой задачи представляется необходимым комплексное изучение грануло- и морфометрического состава обломочных пород.

В литологической лаборатории ВСЕГЕИ комплексность лабораторных исследований грануло- и морфометрического состава обломочных пород обеспечивается тем, что многофракционный ситовой анализ сопровождается 14-фракционным морфометрическим анализом песчаных зерен фракции 0,315—0,25 мм. Кроме того, в целях генетической интерпретации полученные на этой основе аналитические данные обрабатываются на ЭВМ как единый массив информации по программе кластерного анализа.

Опыт применения кластерного анализа в целях генетической интерпретации результатов грануло- и морфометрического анализов песчаных отложений четвертичного возраста в районе Куршской косы в Прибалтике показал, что комплексное изучение на этой основе размера и формы обломочных зерен существенно повышает достоверность выделения различных генетических типов отложений.

Большая трудоемкость широко распространенных методов количественной оценки формы обломочных частей неизбежно влечет за собой узость экспериментальной базы морфометрического анализа и как следствие этого меньшую разработанность (по сравнению с гранулометрическим анализом) его основных аспектов. Вместе с тем, исследования, проведенные в области морфометрического анализа, показывают, что его результаты, как и результаты гранулометрического анализа, могут быть использованы для решения достаточно широкого круга геологических задач: при

реконструкции условий формирования обломочных пород, при оценке минерального сырья и продуктов его обогащения, в нефтяной геологии, при поисках и разведке месторождений россыпного типа, при расчленении и корреляции осадочных толщ и т. д.

При исследовании структурных признаков обломочных пород следует всегда иметь в виду, что размер и форма зерен являются сопряженными признаками, дополняющими друг друга.

5. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Минералогический анализ является самостоятельным разделом минералогических исследований, имеющим свой метод и объект исследования. Области его применения разнообразны. Метод включает фракционирование материала проб по некоторым свойствам, качественное определение (диагностику) минералов и установление их количества, основанное на визуальном (глазомерном) определении или на более точных методах. Объекты исследования — природные или техногенные смеси минералов. Результаты находят применение на разных стадиях геологоразведочных работ и для решения широкого круга геологических задач.

Исторически сложилось, что чаще всего минералогическому анализу подвергаются не сами породы, а только гравитационные концентраты содержащихся в них тяжелых минералов (шлихи). Поэтому составной частью анализа является концентрация тяжелых минералов в большинстве случаев мокрым гравитационным обогащением и последующее фракционирование полученных концентратов.

Важнейшее требование концентрирования тяжелых минералов при минералогическом анализе — минимальная величина потерь, поскольку в задачи анализа входит количественная оценка содержаний этих минералов. Практически все рудные минералы попадают в тяжелую фракцию проб. Это и определяет важное значение минералогического анализа.

Минералогический анализ отражает количественные взаимоотношения между минералами пробы, характерные свойства и отличия самих минералов, тогда как их текстурно-структурные особенности и возрастные взаимоотношения исследуются другими методами. То же относится и к детальным исследованиям состава, свойства, строения минералов и т. п.

Тем не менее минералогический анализ включает широкий круг вопросов. Его успешное выполнение предусматривает использование химических методов для диагностики (пленочные, капельные, порошковые реакции), для очистки зерен и других целей, физических — для правильного выполнения и разработки новых способов фракционирования по магнитным, электрическим, плотностным и другим свойствам, оптических — для диагностики, математической статистики — для обработки результатов и т. д. Для проведения минералогического анализа исследователь должен знать широкий комплекс минералов, их свойства, изменчивость признаков, минеральные ассоциации, коренные источники, типы срастания и другие онтогенические признаки.

Минералогический анализ по сравнению с другими видами исследования минерального сырья имеет ряд преимуществ:

— высокую чувствительность при определении содержания тяжелых минералов (особенно в россыпях). Например, в пробе 10 кг при массовом анализе с использованием технических весов минералогическим анализом гарантировано обнаружение 0,01 г золота, т. е. 0,0001%;

— сохранение в ходе анализа исходного вещества, исключающее перевод его в раствор, сжигание или сплавление, что позволяет при необходимости неоднократно возвращаться к его изучению;

— установление в конечном результате минеральной формы полезного компонента, что, в свою очередь, определяет минимальное промышленное его содержание, выбор схемы обогащения и т. д.;

— возможность получения ряда дополнительных характеристик минералов, например гранулометрии (что может влиять на технологию извле-

чения и даже определять промышленную ценность месторождения), сведений о типоморфных особенностях минералов, которые получены непосредственно в ходе анализа, а не специальными исследованиями;

— высокую информативность.

На современном этапе при всем разнообразии задач, решаемых с помощью минералогического анализа, их можно свести к следующим основным:

а) прямые поиски россыпных месторождений и поиски коренных месторождений по ореолам. Это относится, например, к самородным золоту, платине, касситериту, шеелиту, вольфрамиту, монациту, пиркону и др.;

б) проведение оценочных работ при разведке россыпных месторождений;

в) прогнозные оценки территорий как по ореолам полезных компонентов, так и по минералам-спутникам или по минеральным ассоциациям. В качестве примера можно привести работы по составлению карт минеральных ассоциаций тяжелых фракций терригенных толщ, выявлению коренных источников или промежуточных коллекторов алмазов;

г) опробование товарных концентратов и оценка определенных видов минерального сырья;

д) контроль технологических процессов, при исследованиях обогатимости руд, разработке схем обогащения и т. д.;

е) конкретные задачи геологического и генетического характера (корреляция или расчленение толщ осадочных пород, выявление источников питания, направление сноса, оконтуривание интрузивных массивов, развитие процессов выветривания, наличие тектонических нарушений, палеогеографические построения и др.).

В настоящее время предложены некоторые разновидности обычного минералогического анализа. Это прежде всего шлихо-геохимические методы, сочетающие минералогический анализ со спектральным определением элементного состава. Еще в 1972 г. А. В. Костериным было показано, что сочетание минералогического анализа и металлометрии в значительной мере исключает недостатки, присущие каждому методу в отдельности. При этом он подчеркивает, что минералогический метод более чувствителен и значим на стадии мелкомасштабных поисков, выявляемые им аномалии протяженнее и контрастнее литогеохимических, пропуск аномалий менее вероятен, и, поскольку он основан на находках самих минералов, выявленные аномалии редко бывают ложными.

Шлихо-геохимический метод успешно разрабатывается в ряде институтов; в ЦНИГРИ, например, создана его модификация для поисков золоторудных месторождений по окисленным пиритам из аллювия и кор выветривания. Вообще же наиболее прогрессивным является рациональное комплексирование минералогических анализов с геохимическими методами, при этом для различных видов полезных ископаемых превалирующее значение имеют либо минералогические, либо геохимические методы.

ОБЩАЯ СХЕМА МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Разнообразие задач, для решения которых привлекается минералогический анализ концентратов тяжелых минералов (т. е. шлихов), породило и разнообразие видов и типов минералогического анализа. Причем отсутствие стандартного оборудования еще более увеличивает это разнообразие. Все это, к сожалению, осложняет возможность сравнения и сопоставления анализов, использование их для широких обобщений.

Классической схемой минералогического анализа (базовой схемой) является следующая:

а) регистрация и взвешивание пробы на технических весах;

б) рассев на сите 1 мм, взвешивание обоих классов;

в) квартование мелкого класса (может в отдельных случаях опускаться);

г) деление отквартованной навески или обоих классов в бромоформе;

д) выделение из тяжелой фракции магнитных минералов (ручным магнитом);

е) деление немагнитной части на электромагните с выделением нескольких фракций (сильноэлектромагнитная, слабоэлектромагнитная и неэлектромагнитная);

ж) взвешивание всех фракций;

з) просмотр всех фракций под бинокулярной лупой, диагностика всех минералов и визуальная оценка их содержаний (в %) в каждой фракции;

и) пересчет содержаний на тяжелую фракцию, на шлих, на пробу (в % или г/т);

к) составление таблицы результатов анализа.

Эта базовая схема в зависимости от типов анализов и конкретных геологических задач, поставленных перед минералогом, может изменяться в довольно широких пределах. Тем не менее, для разработанных типов и видов минералогических анализов шлихов и дробленых горных пород (протолочек) эти изменения основной схемы можно свести к минимальным. Прежде чем рассмотреть их более подробно, следует остановиться на нескольких общих вопросах.

Известно, что чувствительность любого анализа — это то минимальное количество вещества, которое можно обнаружить данным методом с использованием определенной аппаратуры. В минералогическом анализе чувствительность устанавливается в зависимости от целей, которые преследует анализ, хотя в ряде случаев геологи этого не учитывают. Чувствительность же минералогического анализа на некоторые тяжелые минералы, такие, как самородное золото, удивительно высока.

Требующаяся чувствительность, если она будет задана, тесно связана также с размером зерна, с исходным содержанием полезного компонента в пробе, с величиной самой навески. Последняя зависит от объема взятой пробы и от содержаний в ней определяемых минералов.

Объем исходной пробы лаборатории не устанавливают. Это обычно делают геологи исходя из инструкций по геологической съемке и шлиховому опробованию, а чаще из собственного опыта и имеющихся реальных возможностей (посуда, мешки, транспорт, объем работы и т. д.). В лабораторию, как правило, поступают уже отмытые шлихи и дробленые горные породы. Если количество шлиха превышает 12—15 г, его обычно рекомендуют квартовать или делить на струйчатом делителе. При разновеликом составе шлиха его сначала надо рассеять на сите 1 мм и крупный класс сразу анализировать, мелкие же классы можно отквартовать; при этом В. А. Новиков в 1940 г. предложил определять допустимую степень квартования из отношения диаметра самого мелкого класса к диаметру самого крупного.

Требуемую чувствительность можно определить из разных соображений. Наиболее приемлемой основой выбора чувствительности является минимальное промышленное содержание основных полезных минералов. Естественно, что для ряда конкретных задач, решаемых минералогическим анализом, чувствительность может быть изменена: повышение чувствительности анализа достигается большим объемом пробы и большей навеской. В общем случае принимается чувствительность анализа, равная 1/10 минимального промышленного содержания полезного минерала в россыпях. Установив чувствительность анализа, т. е. поставив задачу не пропустить данный минерал (например, касситерит) при его содержании в пробе выше 1/10 от минимального промышленного (для касситерита около 40 г/м³), можно рассчитать и величину необходимой навески и объем исходной пробы.

Вопросы, связанные с гранулометрическим анализом при изучении обломочных пород, были изложены в разделе IV. При минералогическом анализе шлихов и протолочек гранулометрический состав определяется на ситах. Хотя процедура рассева довольно проста, различия в методике и технике его проведения отражаются на результатах (сухой или мокрый рассев, ручной или машинный, форма ячеек сит — круглая или квадратная, степень их износа, величина навески, время просеивания и т. д.).

В последние годы для седиментационного анализа гранулометрическо-

то состава широкое развитие получили методы, связанные с использованием ультразвука. Многочисленными опытами показано, что и предварительная ультразвуковая диспергация, и обработка материала ультразвуком в процессе просеивания резко улучшают показатели, т. е. сокращают время просеивания, не искажая результатов анализа; для тонких сит в зарубежных наборах предусматриваются специальные ультразвуковые ванны-очистители, что позволяет расширить пределы применимости просеивания на ситах до единиц микрон.

В минералогических полуколичественных анализах достаточен рассев на сите 1 мм; в количественном анализе необходим более детальный рассев: это 3 мм (если надо), 1 мм (обязательно) и 0,316 и 0,1 мм. Если значительная часть материала проходит через последнее сито, надо добавить еще одно: 0,05 (или 0,063 или 0,071 мм). В случае большой точности класс —1+ +0,316 мм надо поделить на сетке 0,56 (0,5).

Навески для анализа следует брать из каждого класса, квартуя его, как указывалось выше.

Фракционирование шлихов осуществляют в чашках, стаканах или воронках и обыкновенно в бромоформе, промывку — ацетоном или спиртом, легкую фракцию обычно не сохраняют. Для детальных анализов, как и при анализах с повышенной точностью определения полезных компонентов, а также при количественных анализах приходится использовать различные жидкости. Например, иодистый метилен (плотность 3,3 г/см³), чтобы отделить цирконы и рутил от апатита и турмалина, или разведенную жидкость Клеричи (3,6; 3,8 г/см³), чтобы отделить пироксены и амфиболы от более тяжелых минералов, и т. д.

Электромагнитная сепарация (ЭМС) после выделения фракции ручным магнитом (РМ) должна дать как минимум еще 3 фракции: сильноэлектромагнитную, слабоэлектромагнитную и неэлектромагнитную. Одна электромагнитная фракция допустима, как исключение, при очень бедном минеральном составе тяжелой фракции.

Для анализов повышенной точности на полезный минерал необходимо более дробное электромагнитное фракционирование — до 5—6 фракций. Степень дробности фракционирования определяется не только целями и видами анализов, но и минеральным составом шлиха, что не позволяет добиться полной и строгой унификации этой операции.

От состава шлиха зависит и последовательность фракционирования. Обычный ход — сначала разделение в тяжелой жидкости, потом выделение магнитных минералов и электромагнитная сепарация. Однако, для черного шлиха иногда целесообразнее сразу оттянуть фракцию ручного магнита, потом делить в тяжелой жидкости, а затем на ЭМС; или сначала выделить сильномагнитную фракцию, потом сильноэлектромагнитную и закончить делением в тяжелой жидкости.

Для всех полуколичественных анализов определение содержаний минералов визуальное; точность таких определений зависит от ряда факторов, в том числе от квалификации минералога или его опыта.

Важно подчеркнуть зависимость ошибок визуального определения количества от истинного содержания минерала. Опыты показали, что при истинных содержаниях от 1 до 10% погрешность (средняя относительная) составляет около 60%, при содержаниях 11—30—40%, при содержаниях 31—70% она минимальна и достигает 1—3% (в сторону увеличения); при содержаниях 71—100% погрешность слегка возрастает и достигает до 7—8%, но уже в сторону уменьшения.

Отсюда следует два важных следствия:

— за счет более дробного фракционирования по свойствам надо стремиться концентрировать минералы до 30—70% во фракции;

— необходим вариант полуколичественного анализа с повышенной точностью определения количества полезного минерала или минерала-индикатора. Это достигается за счет дробного фракционирования. Для малого количества зерен применим размерно-зерновой метод определения содержания по В. Д. Тимофееву (размеры зерен приводят к простейшей геометрической фигуре).

Описание минералов можно составлять на всю партию, на группу шлихов или на каждый шлих, что наиболее трудоемко и далеко не всегда необходимо. Предпочтительнее составлять их по отдельным группам. Делать это должен геолог-заказчик. При этом способе описаний выявляются различия в габитусах или других свойствах, так как иногда можно проследить их изменчивость. Например, крупность или окатанность в шлихах, взятых по течению потоков. Важно отмечать типоморфные признаки: форму цирконов, касситеритов, окраску флюоритов, степень измененности ильменитов и т. д.

Более подробные описания и для более узких групп делаются при детальных анализах.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДРОБЛЕНЫХ ПОРОД — ИСКУССТВЕННЫХ ШЛИХОВ

Этот вид анализа позволяет решать вопросы, связанные с использованием акцессорных минералов для выявления рудоносности интрузивов, регионов, для целей корреляций, поисков и оценки зон изменения пород, отдельных открываемых рудопроявлений с макроскопически не видимым оруденением и для контроля процессов обогащения.

В отличие от обычных шлихов, методика анализа искусственных шлихов (протолочек) в большей степени зависит от целей, ради которых берутся пробы дробленых пород. Так, при использовании минералов для корреляции пород основное внимание уделяется их диагностике и определению типоморфных признаков. Поэтому при изучении для этой цели протолочек далеко не всегда необходимы детальные анализы. При проведении поисков по акцессориям основное внимание уделяется рудным минералам.

В отличие от обычных шлихов, дробность фракционирования протолочек определяется главным образом минералогическим и гранулометрическим составами пород.

Вид гидравлической обработки обусловливает потери тяжелых минералов. Их больше всего, когда концентрируют в лотке, меньше — на столе, еще меньше — при обесшламливании отмучиванием.

Потери тяжелых минералов при отмывке дробленой породы в лотках или ковшах в полевых условиях столь велики, что результаты анализа остатка практически неприменимы для целей корреляций; они трудно сопоставимы, да и вообще вряд ли целесообразен такой вид анализа. Однако он бытует и, главным образом, при поисках некоторых особо тяжелых минералов.

Концентрирование на столах подробно рассмотрено выше. Здесь еще раз подчеркнем, что оно значительно увеличивает извлечение тяжелых минералов и сокращает потери, но они все же достаточно велики и часто достигают 30—40% от суммы тяжелой фракции. Кроме того, имеет место избирательная потеря минералов, обусловленная различиями не только их массы и плотности или крупности (последнюю можно максимально исключить дробным рассевом), но, главным образом, формы зерен. На концентрирование влияют многие факторы: расход воды, скорость питания материалов, наклон, частота и амплитуда качаний и т. д. Поэтому и сопоставление результатов тоже в значительной мере усложняется. Избирательные же потери могут нарушать количественные сопоставления разных генераций минералов и т. п.

Потери также имеют место при отмучивании, но связаны они главным образом со шламом (переизмельчение) и со сростками. Налицо хорошая воспроизводимость и сравнимость размеров.

Учитывая это, В. А. Новиков предложил сочетать минералогический анализ в его классическом виде, позволяющий максимально правильно оценить количественные соотношения минералов, с концентрированием на столах, дающим возможность выделения больших количеств тяжелых минералов и улавливания редких, присутствующих в единичных зернах.

ТИПИЗАЦИЯ ВИДОВ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

Типизация видов минералогических анализов, принятая НСОММИ, основана на двух главных признаках: полноте анализа в диагностическом отношении и точности количественных оценок содержания минералов в пробе. Различают анализы неполные, полные и детальные.

Неполные анализы на полезные минералы и некоторые минералы-спутники полезных минералов (например пироп, пикроильменит, турмалин, флюорит, хромит и др.) применяются при поисково-разведочных и поисковых работах, в некоторых случаях и для большей части шлиховых проб при поисково-съемочных работах, когда часть опорных проб подвергается полному и детальному анализу. Кроме того, неполные анализы проводятся при изучении разведочных проб и продуктов обогащения с целью контроля процессов обогащения. В последних двух случаях пробы анализируются лишь на полезные минералы.

Полные анализы. В этом случае определяются все присутствующие минералы, но допускается устанавливать лишь группу (группы гранатов, пироксенов, амфиболов, магнезиально-кальциевых карбонатов, турмалина, хромшпинелидов, оливина, хлоритов и т. д.) без указания положения минерала в изоморфных рядах.

Детальные анализы. В этом виде анализов определяются все присутствующие минералы, в том числе в группах гранатов, пироксенов, амфиболов, хромшпинелидов, шпинелей, оливина, тантало-ниобатов, хлоритов, изоморфных рядов магнезиально-железистых и известково-магнезиально-железистых карбонатов; указывается вид и положение минералов в изоморфных рядах.

Особое значение имеют в пределах групп те минералы, которые могут указывать на определенные рудоносные комплексы: скарны (кальциевые и кальциево-железистые гранаты, гроссуляр и андрадит, кальциевые и кальциево-железистые пироксены, диопсид, геденбергит); щелочные комплексы (щелочные пироксены — эгирин, жадеит; омфацит, щелочные амфиболы — глаукофан, рибекит, арфведсонит), редкометальные пегматиты (касситерит пегматитового облика, колумбит-танталит, спессартин, сподумен, полихромные и цветные турмалины — эльбаиты, манганапатит и др.) и т. д. Для нахождения кимберлитовых трубок большое значение имеет определение пиропа и пикроильменита, для полиметаллических месторождений в древних толщах — цинксодержащего ставролита и ганита, для карбонатитов — магнетита, апатита, бадделеита, циркелита и пирохлора, для медно-никелевых месторождений норильского типа — оливина с определенным отношением магния к железу и т. д.

Детальные анализы должны сопровождаться и более подробными и систематизированными описаниями минералов, особенно тех их признаков и свойств, которые могут указывать на определенные условия образования минералов и характеризовать минеральные ассоциации.

Таким образом, при детальных анализах увеличивается трудоемкость работы минералогов, производящих анализы, за счет главным образом значительно большего использования методов микроскопического определения оптических констант в иммерсионных препаратах. В некоторых случаях следует применять дополнительные микрореакции и другие методы, например точнее определение плотности минералов, изучение спектров люминесценции, рентгенорадиометрические методы определения содержаний отдельных элементов и т. д. Эти анализы особенно необходимы при работах в районах сложного геологического строения, где развиты рудоносные разновозрастные жильные, околожильные и приконтактовоизмененные породы. Результаты минералогических анализов шлихов могут способствовать обнаружению и оконтуриванию определенных продуктивных фаций.

По степени точности и способам определения содержания минералов также выделяются три группы анализов: полуколичественные, полуколичественные с повышенной точностью определения содержания некоторых минералов и количественные анализы.

Полуколичественные анализы. Этот вид анализов заключается в визуальном определении содержания минералов. Предусматривается наиболее

простая схема фракционирования (подготовки) минералов: рассев на одном сите (1 мм или 0,315 мм), взвешивание полученных классов. Если масса мелкого класса превышает 100 г, его можно квартовать с тем расчетом, чтобы масса тяжелой фракции составила не менее 10 г. При поисках на золото, платину, платиноиды, танталит, алмазы квартование не применяется и в обработку идет весь выход класса. В дальнейшем из полученных классов выделяется бромоформом тяжелая фракция без сохранения легкой. Тяжелая фракция делится ручным магнитом и электромагнитом; все фракции взвешиваются и просматриваются под бинокуляром, при этом проводится диагностика всех минералов и дается визуальная оценка содержаний минералов в каждой фракции, оформляется документация и подсчитываются содержания минералов на шлих, составляются таблицы. Подобные анализы широко применяются при геологических съемках, не ориентированных на поиски определенных типов полезных минералов.

Полуколичественные анализы с повышенной точностью определения полезных минералов. Анализы этого вида предусматривают дополнительный рассев, деление в еще одной, более тяжелой жидкости (иодистом метилене или жидкости Клеричи), электромагнитная сепарация также может быть более дробная, с выделением среднеэлектромагнитной фракции. Для лучшего концентрирования полезных минералов в одной фракции вводятся и такие операции, как прокаливание для изменения магнитных свойств минералов и отмывка в тяжелой жидкости. Цель всех этих операций состоит в том, чтобы сконцентрировать во фракции не менее 70% содержащихся в шлихе полезных минералов. В этом случае визуальное определение содержания достигает требуемой точности; в других фракциях этих полезных минералов должно оставаться не более 10—15% от общего их количества. Для определения малых содержаний полезных минералов применяется размерно-зерновой способ В. Д. Тимофеева и В. Ф. Плужниковой.

Эти анализы предназначены для поисковых работ, ориентированных на поиски определенных полезных минералов — золота, платины, тантало-ниобатов, вольфрамита, касситерита, монацита, других радиоактивных и редкоземельных минералов.

Количественные анализы. Известно несколько вариантов количественного минералогического анализа применительно к рыхлому материалу.

Вариант отбора и взвешивания — самый простой, но применим лишь в случаях небольших фракций, небольшого числа крупных зерен полезного минерала, достаточно крупных, чтобы их можно было взвесить на аналитических или микроаналитических весах.

Вариант подсчета зерен всех присутствующих минералов после дробного рассева (8—10 и более классов) с введением поправки на плотности минералов. Способ очень трудоемок, в то же время он не может считаться достаточно точным, так как не учитывает формы зерен, которая сказывается на их массе.

Статистически-весовой метод Н. В. Иванова. Состоит в подсчете во фракциях только полезных (или других подлежащих определению) минералов, также после дробного рассева (8—10 и более сит) при предварительном определении средней массы одного зерна определяемого минерала каждого класса; это определение производится путем отбора и взвешивания настолько большого числа зерен (не менее 1000) минералов каждого класса, чтобы их можно было бы взвесить на аналитических весах. Сама по себе операция эта очень трудоемка, но трудоемкость оправдывается в случае большого числа последующих количественных минералогических анализов.

Вариант изготовления из рыхлого материала брикетов, а затем прозрачных или прозрачно-полированных шлифов и подсчет в них минералов точечным или линейным способом на пуш-интеграторе, интеграционном столике. Теоретически способ безупречен, но практически не всегда можно судить, в случае прозрачного цемента, находится ли минерал на поверхности шлифа или на некоторой глубине; если же использовать в качестве цементирующего вещества непрозрачные среды, то затрудняется диагностика прозрачных минералов. Вследствие указанных трудно-

Таблица 8

Классификация видов минералогических анализов шлихов и области их применения

	Типы анализов	Детальность проведения анализов		
		Неполные	Полные	Детальные
Полуколичественные	Рядовые (обычные)	1. Рекогносцировочные и маршрутные поиски 2. Разбраковка больших партий шлихов	Поисково-съемочные и съемочные работы	
	С повышенной точностью определения содержания некоторых минералов	Поисковые работы на определенные минералы, когда минеральные ассоциации и полезные минералы установлены	Поисково-съемочные работы и поиски, ориентированные на определенные минералы (для выявления обогатимости руд, разработки схем обогащения)	(при необходимости определения содержания полезных минералов. Возможен для части проб, идущих на полный анализ)
Количественные		1. Разведка и опробование рыхлого материала шурфов и скважин 2. Контроль технологических процессов	Не имеют широкого применения ввиду больших потерь при промывке	

стей такой метод может быть использован в основном для определения содержания некоторых рудных минералов в отраженном свете с помощью приемов минераграфии.

С учетом основных характеристик выделены типы полуколичественных и количественных анализов (табл. 8). Базовые схемы приведены ниже.

Полуколичественные анализы

Рядовые (обычные):

1. Взвешивание шлиха.
2. Рассев на 1 сите (1,0 или 0,315 мм).
3. Взвешивание полученных классов.
4. Квартование до 20—50 г.
5. Деление двух классов в бромоформе.
6. Выделение из тяжелой фракции — сильномагнитной и трех электромагнитных фракций.
7. Взвешивание всех фракций.
8. Просмотр всех фракций под бинокуляром с визуальной оценкой содержаний минералов (в %).
9. Пересчет содержаний минералов на пробу.

С повышенной точностью определения содержаний некоторых минералов:

1. Взвешивание шлиха.
2. Рассев на двух ситах (1,0; 0,315 или 0,1 мм).
3. Взвешивание полученных классов.
4. Деление каждого класса в двух жидкостях— бромоформе и йодистом метилене или жидкости Клеричи.
5. Выделение фракции ручным магнитом и четырех фракций на электромагните.
6. Дополнительные операции: прокаливание, отмывка в тяжелой жидкости, химическая обработка.
7. Взвешивание всех фракций.
8. Просмотр всех фракций под бинокуляром, подсчет содержаний полезных минералов размерно-зерновым способом, остальных — визуально (в %).
9. Пересчет содержаний минералов на тяжелую фракцию.

Количественные анализы

Та же схема, но подсчет содержаний минералов производится статистически — весовым методом; золото и алмазы — отбором с последующим взвешиванием на аналитических весах.

Неполные полуколичественные рядовые анализы используются при рекогносцировочных поисках, маршрутных исследованиях, для отбора при большом числе взятых проб меньших их количеств, для последующих более точных анализов. Частный случай — поиски алмазных месторождений кимберлитового типа по пиропам и пикроильменитам; могут также применяться и при обычных поисковых работах на полезные минералы россыпных или коренных месторождений, хотя в большинстве случаев для этих целей удобны неполные анализы с повышенной точностью определения. Схема анализа в отдельных случаях может быть упрощена. Так, если полезный минерал встречается только в неэлектромагнитной фракции, может выделяться одна электромагнитная фракция.

Неполные полуколичественные анализы с повышенной точностью определения полезных минералов должны применяться при поисковых работах на определенные полезные минералы, когда район в более мелком масштабе уже исследован, минеральные ассоциации известны и однообразны и когда наличие и заслуживающие интереса содержания полезных минералов установлены. При этом небольшая часть опорных проб, взятых по более редкой сетке, может подвергаться полному и (или) даже детальному анализу. Последний характеризуется значительно более дробным фракционированием.

Полные полуколичественные анализы — наиболее распространенный тип анализа, предназначенный для съемочных и поисково-съемочных работ. Ана-

лизы этого типа требуют от минералогов в большей мере применения микроскопии и микрохимических реакций для диагностики всех присутствующих минералов. Пересчеты выражают содержание минералов в процентах на тяжелую фракцию или граммах на кубический метр; минералов, встречающихся в единичных зернах,— числом зерен на анализированную массу шлиха.

Полные полуколичественные анализы с повышенной точностью определения полезных минералов предназначены для съемочно-поисковых работ, ориентированных на определенные полезные минералы, для выявления обогатимости руд и разработки схемы обогащения.

Детальные полуколичественные анализы состоят в подробном выявлении минерального состава при геологосъемочных и поисково-съемочных работах, особенно в районах со сложными магматическими и рудоносными комплексами, разрывными нарушениями, наложением процессов метасоматоза, околожильными и приконтактовыми изменениями пород, при множественности источников сноса рыхлого материала и т. д. Более детальная диагностика в группах гранатов, пироксенов, амфиболов, турмалина, оливина и других может способствовать обнаружению и оконтуриванию определенных фаций, контактов, разрывных нарушений, даек и жил, благоприятных для поисков оруденения.

Неполные количественные анализы должны применяться при разведке месторождений, опробовании на них рыхлого материала шурфов и скважин, а также для анализа продуктов обогащения как при разработке схемы обогащения, так и при контроле процессов обогащения на фабриках, опробовании товарных концентратов.

Варианты количественного анализа показаны в табл. 8. Несомненно, что трудоемкость количественного анализа, по сравнению с другими типами анализа в большей степени зависит от особенностей минерального и гранулометрического состава проб и от содержаний полезных компонентов.

Детальные количественные анализы не могут иметь большого распространения. При промывке рыхлого материала на шлих соотношение минералов тяжелой фракции в конечном продукте — шлиховом концентрате — очень сильно искажается вследствие неодинакового извлечения и сноса минералов, различающихся по плотности, размерам и форме зерен. Поэтому соотношения минералов в шлихе не соответствуют их соотношениям в исходном материале и измерять их с большой точностью имеет смысл только в том случае, если результаты анализов должны характеризовать не россыпной материал, а сам концентрат, эффективность обогатительных операций при научно-исследовательских работах, при изучении самих минералов и их поведения при обогатительных процессах.

Анализ концентратов дробленых пород (протолочек) более трудоемок, чем шлихов, полученных от промывки россыпного материала. Фракционирование вследствие угловатых форм зерен и наличия большого количества сростков требует больших затрат времени. Еще более увеличиваются затраты труда минералогов: обломочные формы зерен, получающиеся при механическом дроблении, лишают минералога важного диагностического признака — кристаллической формы зерен и тем затрудняют диагностику минералов.

Чтобы исключить влияние различного извлечения минералов, различающихся по плотности, крупности и формам зерен, и получить неискаженную характеристику состава дробленых пород, применяется минералогический анализ дробленых пород, в которых вместо промывки на шлих производится обесшламливание (отмучивание) на границе 0,01 мм (по кварцу). При этом разделению в тяжелой жидкости подвергается необогащенная навеска массой от 200 г до нескольких килограммов. Можно комбинировать оба метода: путем анализа концентрата из большой пробы (20 кг и более) выяснить наличие и содержание редких тяжелых (плотностью 4—5 г/см^3 и более) минералов, а анализами необогащенной, обесшламленной небольшой навески исходной породы определить точное содержание основных минералов тяжелой фракции и их соотношение.

Большое значение для результатов минералогического анализа дробленых пород и их концентратов имеют характер и степень дробления. Недо-

измельчение (а оно большей частью имеет место, когда измельчение производится самими геологами) ведет к большому содержанию сростков, при котором выполнение анализа может оказаться не только затруднительным, но и невозможным. Излишнее измельчение приводит к увеличению количества шлама и к искажению результатов, поскольку при этом некоторые минералы избирательно переизмельчаются. Поэтому исходя из зернистости породы надо стараться выбрать оптимальную степень измельчения: для гранитов и других подобных пород — 0,315 мм; для очень тонкозернистых эффузивов — 0,1 мм. И только для пегматитов и других весьма крупнозернистых пород допустимо дробление до 1 мм.

В основном анализ дробленых пород и их концентратов может преследовать две основные цели: опробование на полезные минералы и изучение акцессорных минералов.

С учетом этих замечаний типизация анализов дробленых пород и их концентратов подобна типизации анализов шлихов.

Часть II

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

6. ПЛОТНОСТЬ МИНЕРАЛОВ

Плотность является одним из наиболее важных свойств минералов, характеризующих соотношение между массой и объемом.

Вопросам, связанным с определением плотности и практическим использованием этого параметра в минералогии, посвящено большое количество справочных и методических руководств [25, 57]. Однако проблема совершенствования методов определения плотности продолжает оставаться актуальной.

ПЛОТНОСТЬ И УДЕЛЬНЫЙ ВЕС

В практической деятельности геологов, технологов, минералогов и других специалистов до недавнего времени понятие «плотность» (ρ) подменялось понятием «удельный вес» (γ) в силу численного совпадения величин в разных системах единиц измерения.

В Международной системе единиц (СИ) основными единицами измерения являются: длина — метр (м), масса — килограмм (кг), единица силы — Ньютон (Н), в соответствии с которыми плотность как производная этих единиц измерения выражается в килограммах на кубический метр (кг/м^3), что соответствует пикнометрической плотности $\rho_п \cdot 10^3$ (кг/м^3), или в граммах на кубический сантиметр (г/см^3). Согласно современным представлениям, плотностью принято называть массу (m) единицы объема (v) вещества, другими словами, отношение массы однородного вещества к его объему при давлении $1{,}01 \cdot 10^5$ Па и температуре 20 °С, т. е. $\rho = m/v$ г/см^3 или $\rho = m/v \times \times 10^3$ кг/м^3.

При определении плотности как основной системной единицы измерения учитывалось то обстоятельство, что масса (m) тела всегда остается постоянной независимо от его местонахождения на Земле, тогда как вес (P) и соответственно удельный вес тела может довольно существенно изменяться по мере изменения ускорения силы тяжести g. Колебания g на территории СССР относительно стандартного его значения (9,80665 м/с^2) достигают 0,6%.

В этой связи плотность является более строгим, чем удельный вес, физическим параметром, позволяющим характеризовать вещество независимо от места и способа его взвешивания.

Поскольку гравитационное поле Земли постоянно действует на любую массу любого тела, во всех случаях — при взвешивании как на пружинных, так и на рычажных весах — определяется вес (сила тяжести) тела $P = mg$, а не только его масса (m). Исходя из этого массу тела можно сопоставить с массой гирь только в силу того, что на них действует одинаковое по величине и направлению ускорение силы тяжести (g):

$$P_1 : P_2 = m_1 g : m_2 g = m_1 : m_2 .$$

Употребляемая в ряде работ формулировка, согласно которой взвешивание на всех типах рычажных весов сводится к сравнению масс двух тел, может быть принята только с учетом того, что фактор (g), действующий на эти массы, одинаков. По той же причине нельзя считать точным определение, согласно которому конечным продуктом взвешивания является значение

массы, поскольку, например, при гидростатическом взвешивании в принципе определяется вес, а масса рассчитывается по формуле $P=mg$, т. е. с учетом значения g в точке наблюдения, отклонения которого от стандартного значения учитываются при настройке самих весов.

В практическом плане противопоставление рычажным весам стандартных пружинных (например, торзионных) можно считать условным, так как на тех и на других фактически определяется величина mg тела, в первом случае сравниваемая с эталонными или откалиброванными по эталонным гирями, во втором — с силой пружины, также отградуированной и корректируемой относительно стандартных разновесов. Благодаря этому взвешивание тела поочередно на тех и других гостированных весах в одинаковых условиях дает один и тот же результат. При перемене места взвешивания на тех же весах, когда это связано с изменением величины g, весы вновь должны быть скорректированы по стандартным разновесам.

Равные массы, при условии введения поправок на разницу в объемах сличаемых масс, имеют одинаковый вес (силу тяжести), поэтому по результатам взвешивания можно найти как массу и вес, так и плотность и удельный вес. Так как $P=mg$, а $\rho=m/v$, то $\gamma=P/v=mg/v=\rho g$.

Последнее выражение наглядно показывает, что в одной и той же системе единиц измерения плотность и удельный вес численно не совпадают.

В то же время если в одинаковых условиях определяются относительные их величины (например, относительно удельного веса или плотности воды при 4 °С и давлении $1{,}013\cdot10^{-5}$ Па, численные значения относительного удельного веса и относительной плотности (величины безразмерные) совпадают, так как $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}=\frac{\rho_1\cdot g}{\rho_2\cdot g}=\frac{\rho_1}{\rho_2}$.

Наряду с этими величинами стандартной величиной является и ускорение свободного падения (g, м/с^2), в силу чего понятия «вес» (P) и «удельный вес» (mg/v) не исключены из употребления. Приведенные выше соотношения показывают возможность использования равных по величине безразмерных величин относительной плотности и относительного удельного веса.

С учетом требований стандартизации при определении физических констант однородных веществ взвешиванием количества вещества в единице объема для характеристики отношения массы и объема следует использовать параметр «плотность», понимая под этим массу в граммах 1 см^3 вещества при нормальном давлении.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ МИНЕРАЛОВ

Методы определения плотности твердых веществ могут быть сведены в две основные группы — объемно-весовые и основанные на использовании физических констант.

Несколько обособленно стоят метод исследования минералов в гравитационном термоградиентном поле, предназначенный преимущественно для уточнения диапазона изменения плотности зерен минерала по характеру их распределения в слоях жидкости с известным градиентом плотности, и метод определения плотности твердых тел по скорости падения в вязкой среде. Несовершенство аппаратуры в первом случае и значительная (до $\pm0{,}5$ г/см^3) погрешность метода во втором делают эти методы малоэффективными, в силу чего их практическое применение весьма ограниченно.

Из наиболее широко используемых методов определения плотности следует указать пикнометрический, микропоплавковый, объемометрический (в барометрической трубке) и с защитным (парафиновым или другим пленочным) покрытием. Выбор того или иного метода определения плотности зависит от задачи исследования, количества и качества исследуемого материала.

Для определения плотности пикнометрическим методом требуется достаточно большое количество материала. При работе с микропикнометрами 100—200 мг. Примерно такое же количество (но не менее 10—30 мг) мате-

риала необходимо для определения его плотности объемометрическим способом. В то же время эти способы пригодны для определения плотности любых твердых тел (и жидких — в пикнометрах), вплоть до самых тяжелых.

Для приближенной оценки плотности минералов применяют наборы тяжелых жидкостей, различающихся по плотности на 0,1 г/см^3 или больше. Плотность минерала находят как среднее между плотностями жидкостей, в одной из которых его зерна тонут, в другой — всплывают. При более точном определении плотности минералов подбирают такие жидкости, в которых зерна находятся во взвешенном состоянии, соответствующем равенству их плотностей. Плотность жидкости при этом определяется с помощью специальных микропоплавков с точно установленным объемом.

Микропоплавковый способ позволяет определить плотность одного зерна размером 30—40 мкм и более, однако в настоящее время возможности его применения ограничиваются максимальной плотностью жидкой среды (жидкость Клеричи, 4,27 г/см^3). Использование более тяжелых жидкостей или жидкостей с повышенным эквивалентом их плотности в магнитно-гидродинамических системах может соответственно расширить возможности этого способа.

В практике минералогических исследований одним из перспективных может стать в дальнейшем способ определения плотности твердых тел в воздушной среде, позволяющий проводить измерения не только на кристаллических, но и на тонких порошковых пробах массой 10—100 мг и более.

Пикнометрический метод

Этот метод определения плотности является одним из наиболее точных и широко применяемых в лабораторной практике. Сущность его состоит в определении объема точно взвешенной пробы вещества в тщательно откалиброванном сосуде — пикнометре — и расчете числового значения плотности по соответствующей формуле.

Для определения плотности применяют пикнометры различной формы — круглые, конические, цилиндрические. При работе с пробами массой 100—200 мг наиболее удобны пикнометры объемом 1 см^3, имеющие коническую форму и закрывающиеся хорошо пришлифованной пробкой с капилляром внутри.

Массу и объем пробы и плотность минерала определяют следующим образом.

1. Каждый пикнометр высушивают в сушильном шкафу или под инфракрасной лампой при температуре 90—100 °С, помещают на 30—40 мин в эксикатор и взвешивают[1]. Высушивание пикнометра и взвешивание повторяют до достижения постоянного значения массы (расхождение не более 0,0002 г). Среднее значение массы m_1 пикнометра записывают как его константу. Хранят пикнометры в эксикаторе.

2. Массу воды в пикнометре определяют как разность между массой пикнометра с водой (m_2) и массой пустого пикнометра (m_1). Для определения m_2 пикнометр, подготовленный, как указано выше, наполняют дистиллированной прокипяченной водой и подключают через трубку с краном к водоструйному насосу. Создав максимальное разрежение в системе, открывают кран, погружают пикнометр в чашку с нагретой до кипения водой и дают воде в пикнометре вскипеть 2—3 раза. Затем пикнометр отключают от насоса и ставят в сосуд с водой. Когда температура воды станет равной температуре воздуха, пикнометр вынимают (обязательно пинцетом), ставят на фильтровальную бумагу, добавляют в него несколько капель воды так, чтобы она выступала над горлышком пикнометра, и закрывают пробкой. При этом вода, пройдя через капилляр пробки, образует на ней каплю (избыток воды стекает на фильтр). Держа пикнометр пинцетом, удаляют воду

[1] При особо точном взвешивании на противоположную чашку весов устанавливают «противовес» — сосуд такой же емкости, как и пикнометр.

с наружных его стенок кусочками фильтровальной бумаги, с особой тщательностью протирают горлышко в том месте, где в него входит пробка. Затем снимают каплю, выступившую над капилляром, и производят ориентировочное взвешивание пикнометра. Установив основные разновесы на чашке весов, снимают пикнометр, доводят уровень воды в капилляре до риски (по нижнему мениску) и проводят точное взвешивание, оперируя только рейтером. Избыток воды в капилляре удаляют скрученными из фильтровальной бумаги ниточками. Стенки капилляра выше уровня жидкости должны быть сухими. Взвешивание пикнометра повторяют 2—3 раза — до полного совпадения результатов, каждый раз проверяя и устанавливая уровень воды против риски на пробке. Среднее из нескольких взвешиваний записывают как массу пикнометра с водой, после чего определяют массу воды в пикнометре, равную $m_2—m_1$. Значение m_2, найденное при той же температуре, что и m_1, также может рассматриваться как константа данного пикнометра.

3. Массу минерала определяют как разность между массой m_3 пикнометра с минералом и массой m_1 пустого пикнометра. Минерал вносят в пикнометр после его просушивания и контрольного взвешивания. Массу пикнометра с минералом определяют при той же температуре, что и массу пустого пикнометра.

4. Для определения массы воды над минералом в пикнометр наливают дистиллированную прокипяченную воду в таком количестве, чтобы она занимала около одной трети его объема. Из пикнометра, как в предыдущем случае, отсасывают воздух с помощью вакуумного водоструйного насоса. Для полного выделения воздуха из трещин и пор минерала, а также из воды пикнометры нагревают, время от времени погружая в горячую воду. После того как выделение пузырьков прекратится, воду в пикнометре еще 1—2 раза нагревают до кипения, после чего перекрывают кран и осторожно отсоединяют пикнометр от водоструйного насоса. Далее определяют массу m_4 пикнометра с минералом и водой, предварительно установив уровень воды против риски таким же путем, как и при определении массы пикнометра с водой. Если при кипячении то или иное количество зерен минерала будет выброшено из пикнометра в соединительную каучуковую трубку, то их смывают обратно в пикнометр каплей воды, подаваемой из тонкой трубки, в которую воду наливают перед началом опыта. В этом случае после определения величины m_4 необходимо проверить, соответствует ли масса минерала первоначально взятой. Для этого минерал из пикнометра тщательно смывают во взвешенную чашечку, высушивают и взвешивают. При вычислении плотности в расчет принимают только эту массу. Разность $m_4—m_3$ дает массу воды в объеме пикнометра над минералом.

5. Плотность минерала (в г/см³) вычисляют по формуле

$$\rho = m/v,$$

где m — масса минерала (в г), равная $m_3—m_1$, v — объем минерала (в см³), равный $\frac{(m_2 — m_1) — (m_4 — m_3)}{\rho_t}$ (ρ_t — плотность воды при температуре взвешивания, г/см³).

Если температура, при которой определялась масса воды в пикнометре без минерала, отличается от температуры определения массы воды в пикнометре с минералом, объем минерала находят из формулы

$$v = \frac{(m_2 — m_1)}{\rho_{t_1}} — \frac{(m_4 — m_3)}{\rho_{t_2}},$$

где ρ_{t_1} и ρ_{t_2} — плотности жидкостей при соответствующих температурах взвешивания.

Предпочтительнее, однако, все взвешивания проводить при одной и той же температуре.

Плотность минерала при условии совпадения двух повторных определений вычисляют до третьего после запятой знака.

Записи и расчеты ведут однотипно. Рекомендуемая форма записи:

Номер п/п	Номер образца	Номер пикнометра	Масса пикнометра				ρ	Примечания
			m_1	m_2	m_3	m_4		

Если минерал растворяется в воде, то для определений подбирают органические жидкости (бромоформ, четыреххлористый углерод и др.). Плотность жидкости определяют в мерных откалиброванных колбах объемом 25—50 мл или «поплавковым» методом — с поплавком объемом 1000 мм³ в стандартных условиях. Взвешивание производят на аналитических весах. Далее определения ведут по описанной выше методике, но при отсасывании воздуха пикнометр не нагревают.

При массовых пикнометрических определениях плотности минералов обычно применяются устройства, позволяющие работать одновременно с несколькими пикнометрами.

Объемометрический метод

Метод предложен М. М. Василевским и усовершенствован В. Н. Карюкиной (1960), В. А. Кляхиным и В. Г. Якушевым (1967). С 1958 г. его широко применяют в минералогических лабораториях. Объем минерала определяют в барометрической трубке (с точно определенной площадью ее поперечного сечения) по изменению высоты столба жидкости при погружении в нее минерала. Расчет производят по формуле

$$\rho = 4m/\pi D\kappa n,$$

где D — внутренний диаметр капилляра; κ — цена деления лимба окулярмикрометра; n — число делений лимба; m — масса минерала. Так как D и κ — величины постоянные, то формула может быть записана в следующем виде: $\rho = C_{тр}m/n$, где $C_{тр}$ — константа трубки.

Рассмотрим некоторые практические рекомендации, которые следует учитывать при применении того метода.

Одним из наиболее важных моментов является точность взвешивания минерала, поэтому оно должно проводиться на аналитических весах. Из торзионных весов могут быть использованы весы типа ВТ-20 (на 20 мг) с ценой деления 0,05 мг. Перед шкалой целесообразно укрепить лупу 4—5ˣ.

Для работы необходимо подобрать несколько барометрических трубок разного диаметра — от 1 до 3—4 мм. Константу каждой из них необходимо определить заранее, используя для этих целей в качестве эталонного материала оптический кварц или флюорит. Калибровать трубки следует по этим минералам, а не по ртути, так как взвешивание и использование последней связано с определенными затруднениями. Постукивание по трубке, как бы плотно она ни была закреплена в держателе на микроскопе, не рекомендуется, так как при этом сбивается установка нуля, что приводит к неправильным результатам.

При соблюдении методических указаний точность определения плотности не хуже ±0,01 г/см³.

Микропоплавковый метод

Метод разработан в 1963 г. О. В. Щербаком и В. Н. Карюкиной. Предназначен для экспрессного определения плотности жидкостей и минералов в лабораторных и полевых условиях. Применяемый при этом «поплавок» пред-

ставляет собой пустотелый или монолитный цилиндр с конусными основаниями, на одном из которых находится ушко с отверстием около 0,2 мм для подвешивания поплавка на тонкой, диаметром 0,1 мм нихромовой проволоке (ее длина 150—200 мм, в зависимости от типа весов). Объем откалиброванного микропоплавка равен 100 мм³, масса пустотелого микропоплавка около 480 мг, монолитного 800 мг (при плотности нержавеющей стали 8,0 г/см³). Суммарные массы каждого из поплавков вместе с подвесками должны быть соответственно 500 и 1000 мг, что обеспечивает соответствие градуировке торзионных весов и создает необходимые удобства в работе.

Точность определений с микропоплавком — 0,01 г/см³ на торзионных весах типа ВТ-500 или ВТ-1000 и 0,005 г/см³ на аналитических.

Более точные результаты могут быть получены при использовании поплавков объемом 1000 мм³ и аналитических весов повышенной чувствительности. Применение таких поплавков в сочетании с термостатированием жидкостей обеспечивает повышение точности определения их плотности по крайней мере на 1/2 порядка.

Применение микропоплавков позволяет определять плотность любых жидкостей в сосудах объемом 2 мл и более, определять плотность жидкости в процессе ее разбавления в различных емкостях, в том числе в центрифужных пробирках, определять плотность минералов по одному или нескольким их зернам. Объем поплавка (v) можно определить по формуле $v = (m_1 - m_2)/\rho$, где m_1 — масса поплавка в воздушной среде, m_2 — масса поплавка в жидкости.

Взвешивание проводят на аналитических весах, точно учитывая действительную массу разновесок, указанную в прилагаемом к ним свидетельстве. При использовании рычажных весов для взвешивания в воде стакан или цилиндр с дистиллированной водой устанавливают на мостике, перекинутом через чашку аналитических весов. Поплавок подвешивают на коромысле весов и погружают на 5—7 мм ниже уровня воды. Взвешивание повторяют 2—3 раза, находят среднее значение (m_2). Объем поплавка, с учетом плотности воды (ρ_t) при температуре опыта, находят по формуле

$$v = (m_1 - m_2)/\rho_t.$$

Найденный по воде объем поплавка проверяют по изменению значения его массы при взвешивании в жидкости другой, заранее установленной плотности (например, в жидкости Туле, четыреххлористом углероде и др.), проводя взвешивание так же, как описано выше.

Торзионные весы, используемые для определения плотности жидкости, должны быть выверены по тем же разновесам, которые использовались при взвешивании поплавка на аналитических весах. Совпадение должно быть полным.

Определение плотности жидкостей производится по уменьшению значения массы поплавка с известным объемом при его погружении в анализируемую жидкость. При работе с торзионными или аналитическими весами поплавок с известными параметрами (масса, объем) подвешивают на коромысле весов, погружают в жидкость на установленную глубину (5—7 мм) и взвешивают по правилам, предусмотренным для работы с весами данного типа. Повторив взвешивание 2—3 раза, находят среднее значение массы поплавка в жидкости (m_2). Плотность жидкости (в г/см³) рассчитывают по формуле

$$\rho_{ж} = \frac{m_1 - m_2}{v}.$$

Определение плотности минерала по одному или нескольким его зернам проводят путем определения плотности жидкости, в которой зерно минерала находится во взвешенном состоянии. Жидкости Туле и Клеричи, обычно применяемые для этой цели, разбавляют водой, а бромоформ — спиртом или бензолом. В цилиндр объемом 3—4 мл наливают 2—3 мл соответствующей жидкости и погружают зерно минерала, предварительно промытое в спирте и высушенное при комнатной температуре. Раз-

бавитель добавляют по каплям; после каждой капли тщательно перемешивают смесь тонкой стеклянной палочкой до полной ее однородности. После перемешивания той же стеклянной палочкой устанавливают зерно на середину столба жидкости. Если оно всплывает, добавляют разбавитель, если тонет — исходную (более тяжелую) жидкость, и снова перемешивают.

Если в приготовленной таким образом жидкости зерно остается неподвижным, то его плотность практически равна плотности жидкости. Плотность последней, а следовательно и минерала, определяют микропоплавком. При определении плотности минерала в зернах, плохо различаемых невооруженным глазом, наблюдают их поведение в жидкости через лупу или под бинокулярным микроскопом.

При определении плотности пористых и волокнистых минералов рекомендуется обязательное вакуумирование используемых жидкостей — тяжелой жидкости и разбавителя. Вакуумирование проводится в течение 15—30 мин при максимальном разрежении, создаваемом водоструйным вакуум-насосом. Зерно минерала погружают в жидкость, плотность которой близка к предполагаемой плотности минерала, после чего жидкость снова вакуумируют в течение 5—10 мин. Находившийся в порах и трещинах зерен воздух при этом удаляется, и после снятия вакуума они заполняются рабочей жидкостью, что позволяет с максимальной точностью определять плотность пористых минералов.

Объемно-весовой метод

Определение плотности объемно-весовым методом осуществляется двумя способами: с пленочными покрытиями и в воздушной среде.

Метод определения плотности твердых тел с пластичным веществом заключается в том, что некоторое количество вещества, плотность которого определяется, смешивают с таким же количеством другого твердого, но пластичного вещества с известной плотностью (воск, парафин, различные смолы, канифоль, канадский бальзам и др.). Их смесь с известной массой изучаемого вещества вначале прогревают до размягчения пластичного вещества, а по охлаждении спрессовывают в брикеты. Определив массу брикета и его объем, находят плотность брикета и рассчитывают плотность изучаемого минерала. Объем брикета устанавливают с помощью измерительных инструментов или гидростатическим взвешиванием в воде или другой жидкости с известной плотностью. Плотность жидкости может быть определена или уточнена либо рассмотренными выше методами, либо по показателям преломления на рефрактометре. В последнем случае следует иметь в виду, что по мере увеличения плотности жидкости (например, жидкости Туле при плотности более 2,9) увеличивается погрешность в определениях, обусловленная возрастающей ее дисперсией. Относительная точность данного метода не превышает 0,3—0,4 г/см^3.

При определении объемной плотности веществ, в том числе агломератов, окатышей, железных и других руд, используется метод, основанный на нанесении на изучаемый образец обволакивающего слоя пластичного вещества. Зная массы исходного и покрытого пластичным веществом образца, а также объем последнего (определяемый гидростатическим взвешиванием) и плотность пластичного вещества, рассчитывают плотность самого образца. Точность метода не превышает 0,1 г/см^3. Метод трудоемок, что обусловлено необходимостью выполнять большое число (до 5—7) различных операций.

В последние годы этот метод существенно усовершенствован за счет использования пленочных покрытий. Такие покрытия образуются при вакуумировании емкостей (мешочков) из тонкой полиэтиленовой пленки или резины.

Рассматриваемые ниже устройство (рис. 14) и методика предназначены для определения плотности твердых тел в воздушной среде из навесок массой 15—100 мг.

Устройство состоит из измерительной ячейки (*5*), соединенной с калиброванным измерительным капилляром (*6*) и через него с промежуточным компенсационным резервуаром (*1*), заполняемым металлической ртутью, к

которому через воздушную подушку (2) и капилляр (3) присоединяются вакуумметр (4) и вакуум-насос. Таким образом, измерительная ячейка в данном приборе не имеет прямого соединения с системой измерения давления, что позволяет существенно повысить точность измерения объема вводимой в ампулу навески.

Один из способов измерения объема с помощью данного прибора — измерение длин перемещения ртутного столба в измерительном капилляре, определяемых при строго одинаковом во всех случаях разрежении в компен-

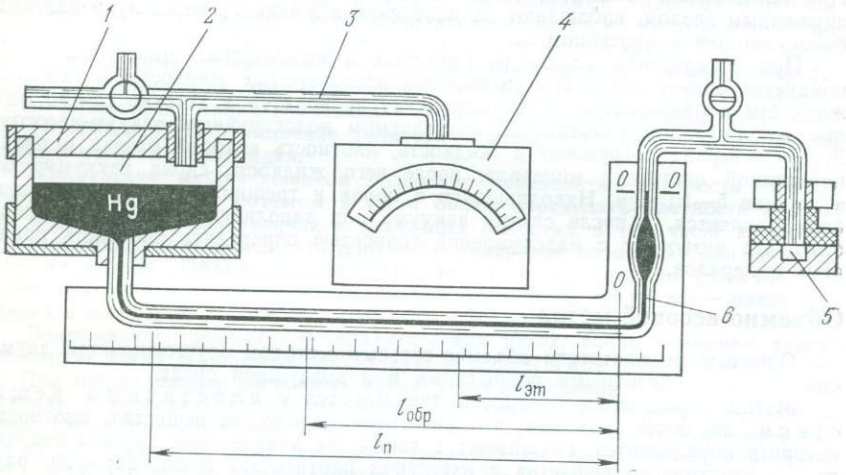


Рис. 14. Устройство для определения плотности твердых тел (в воздушной среде):
1 — компенсационный резервуар; *2* — воздушная прослойка; *3* — соединительный капилляр; *4* — вакуумметр (или вакуум-индикатор); *5* — измерительная ячейка; *6* — калиброванный измерительный капилляр

сационном резервуаре и измерительной ячейке, вначале пустой (длина перемещения ртутного столба $l_п$), затем заполненной эталоном (длина перемещения ртутного столба $l_{эт}$) и заполненной точно взятой навеской (m) исследуемого материала (длина перемещения ртутного столба $l_{обр}$).

Получив необходимые данные, плотность вещества рассчитывают по формуле

$$\rho = m\Delta l_{эт}/v_{эт}\Delta l_{обр},$$

где m — масса навески, г; $v_{эт}$ — объем эталона, см³; $\Delta l_{эт}$ и $\Delta l_{обр}$ — разница длин перемещения ртути в измерительном капилляре при пустой ячейке и ячейке, заполненной эталоном или образцом, мм.

Определение плотности минералов по данным рентгенографического и химического анализов

При определении плотности по данным рентгенографического и химического анализов используется связь значения плотности минерала с атомными массами составляющих его элементов и объемом, ими занимаемым. Плотность принимается равной отношению массы элементарной ячейки кристаллической структуры минерала к объему элементарной ячейки:

$$\rho = ZMm_н/V,$$

где Z — число молекул (или атомов для одноатомных минералов) в элементарной ячейке; M — молекулярная масса минерала (масса структурной еди-

ницы); $m_н$ — атомная (углеродная) единица массы, равная $1{,}6603 \cdot 10^{-27}$ кг; V — объем элементарной ячейки минерала, нм^3.

Z для минералов с известной кристаллической структурой можно найти в справочной литературе; M рассчитывают по данным химического анализа из реальной формулы минерала, т. е. из формулы, учитывающей имеющиеся в минерале изоморфные замещения; V рассчитывают по данным рентгеноструктурного анализа параметров ячейки.

Простейший пример расчета рентгеновской плотности минерала: ильменорутил имеет состав (в %): FeO 10,56; TiO_2 53,40; Nb_2O_3 21,73; Ta_2O_3 14,70. Расчет дает кристаллохимическую формулу $(Ti_{0,64}Nb_{0,16}Ta_{0,06}Fe_{0,14}^{2+}O_2)$. Эта формула позволяет определить молекулярную массу изучаемого минерала, которая равна сумме произведений атомной массы элемента на его содержание:

$$M = 0{,}64 \times 47{,}90 + 0{,}16 \times 92{,}21 + 0{,}06 \times 180{,}88 + 0{,}14 \times 55{,}85 + 2 \times 16 =$$
$$= 30{,}66 + 14{,}87 + 10{,}85 + 7{,}82 + 32 = 96{,}2.$$

В элементарной ячейке ильменорутила содержатся две молекулы ($Z = 2$); элементарная ячейка минерала тетрагональна и для данного образца ее размеры (в нм) определяются величинами $a = 0{,}458$, $c = 0{,}297$. Так как объем элементарной ячейки $V = a^2c = 0{,}06230$ нм^3, или $62{,}30 \cdot 10^{-30}$ м^3, то

$$\rho = \frac{2 \times 96{,}2 \times 1{,}66 \cdot 10^{-27}}{62{,}30 \times 10^{-30}} = 5{,}13 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3, \text{ или } 5{,}13 \text{ г/см}^3.$$

Выше рентгеновская плотность названа идеализированной, так как отнесена к микрообъему. Как правило, эта плотность больше определяемой непосредственно на реальном материале. Трещины, пустоты, газово-жидкие включения не оказывают влияния на рентгеновскую плотность. Не исключены, однако, случаи, когда ρ рентгеновское меньше ρ экспериментального. Это может иметь место, если изучаемый минерал загрязнен механической примесью с большей, чем у него, плотностью.

Для простых минералов, построенных одним типом атомов (самородные элементы), может быть предложен расчетный метод определения плотности, учитывающий тот факт, что плотность вещества зависит от атомной массы слагающих его атомов, их размеров и характера упаковки. В предположении сферической формы атомов и заданного типа их упаковки плотность может быть определена по формуле

$$\rho = \frac{3PA}{4N\pi R^3} = 0{,}397 \frac{PA}{R^3},$$

где ρ — плотность минерала; P — плотность упаковки атомов; A — атомная плотность элемента; R — атомный радиус; N — число Авогадро, равное $0{,}602 \cdot 10^{24}$.

Эта формула относится только к самородным минералам, построенным однотипными атомами преимущественно с металлическим характером связи.

Описанный метод определения плотности применим только к минералам, имеющим кристаллическое строение.

7. ТВЕРДОСТЬ МИНЕРАЛОВ

Твердость является одной из важнейших характеристик физических свойств минералов, используемых для их диагностики, для определения состава и непрерывности изоморфных серий. В отдельных случаях твердость минералов может служить типоморфным признаком. Знание твердости минералов необходимо для их использования в промышленности и для понимания поведения их в технологических процессах.

Твердость минералов может быть выражена в относительных величинах по сравнению с выбранными эталонами и определена методом царапания в

единицах десятибалльной шкалы Мооса, а также в абсолютных числах микротвердости с помощью количественного метода статического микровдавливания.

Метод статического микровдавливания (метод определения микротвердости) заключается в том, что нагруженный наконечник индентора (специального приспособления в микротвердометрах) с алмазной пирамидой свободно опускают на поверхность испытуемого образца и выдерживают груз на нем в течение некоторого времени, после чего груз снимают, а оставленную в образце вмятину — отпечаток от алмазной пирамиды — измеряют. Микротвердость вычисляют по величине отпечатка, оставленного алмазной пирамидой при определенной нагрузке. Основное достоинство метода состоит в том, что он позволяет определять количественно твердость минерала в микроскопически малых выделениях.

Поскольку метод определения микротвердости впервые был применен в металловедении, то под микротвердостью понималась твердость микроскопически малого объема вещества, определенная при помощи прибора с малыми нагрузками (от 2 до 500 г), в отличие от макротвердости, определенной с большими нагрузками (более 1 кг). Минералоги, заимствовав принцип определения микротвердости и приборы с малыми нагрузками (2—200 г), заимствовали и сам термин «микротвердость». Поэтому количественную характеристику твердости минерала, полученную методом вдавливания алмазной пирамиды при помощи микротвердомера, стали называть микротвердостью минерала, хотя правильнее называть ее «твердость микровдавливания», в отличие от твердости по Моосу, определяемой царапанием. Однако термин «микротвердость» как наиболее краткий прочно вошел в минералогическую литературу; он воспринимается как синоним твердости минерала, определяемой в микроучастках вещества методом микровдавливания.

Впервые применили этот метод в 1939—1943 гг. металловеды Ф. Кнуп, Г. Уинчелл, М. М. Хрущов, Е. С. Беркович и К. Тейлор, определившие микротвердость минералов шкалы Мооса. Они показали перспективы использования в практике минералогических исследований количественной оценки твердости минералов методом вдавливания алмазной пирамиды.

В дальнейшем метод микротвердости в минералогии использовался в основном для двух целей: а) для детальных исследований микротвердости отдельных монокристаллов (изучение анизотропии микротвердости кристаллов, микрозональности в кристалле и др.) и б) для диагностики минералов, в первую очередь рудных.

В 1949 г. С. Д. Дмитриев и в 1955 г. И. А. Пудовкина произвели массовые измерения микротвердости рудных минералов на приборах ПМТ-2 и ПМТ-3. В дальнейшем было предложено (И. А. Пудовкина, С. Бауи и К. Тейлор и др.) в одном зерне минерала одновременно измерять микротвердость и отражательную способность, чтобы использовать эти две величины в диагностических целях. С. Бауи и К. Тейлор, основываясь на этих данных, в 1958 г. разработали определитель рудных минералов.

В 1963 г. С. И. Лебедевой было издано первое методическое руководство по микротвердости минералов с диагностическими таблицами для 254 минералов. С тех пор различными исследователями (А. С. Поваренных, Н. Я. Онищенко и др.) проведены значительные методические работы и измерено большое количество минералов. Полученные данные учтены во втором издании этой книги [30].

В настоящее время развивается новый метод определения микротвердости по глубине отпечатка. Этот метод разрабатывается Е. С. Берковичем, В. П. Алехиным, Г. Н. Калеем, А. С. Поваренных, А. Ю. Герасимовым, Н. Я. Онищенко, З. К. Моисейцевой, С. И. Лебедевой и другими исследователями. В СССР созданы приборы, основанные на принципе записи диаграмм вдавливания непосредственно в момент внедрения индентора с алмазной пирамидой в образец. Получаемые на этих приборах данные позволяют изучать новые характеристики микротвердости: величину микротвердости, рассчитанную по истинной глубине невосстановленного отпечатка, а также некоторые свойства упругой и пластической деформаций [48].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТВЕРДОСТИ МИНЕРАЛОВ

Твердость минералов — сложное интегральное свойство, зависящее как от кристаллохимических факторов (типа кристаллической структуры минерала, валентности, химических связей и др.), так и от механических (упругость, хрупкость, пластичность и др.).

На основе кристаллохимических представлений А. С. Поваренных [47] разработал теоретические основы, объясняющие твердость минералов, и предложил формулы для вычисления твердости минералов простого и сложного состава. На обширном фактическом материале он показал, что твердость минералов определяется главным образом кристаллохимическими факторами, т. е. прочностью кристаллической решетки минералов. Последняя же, в свою очередь, зависит в основном от плотности и типа структуры, а также от природы химической связи между структурными единицами — атомами, ионами и радикалами. Им были установлены следующие основные положения.

1. Для самородных элементов с металлической, смешанной (ковалентно-металлической) и ковалентной связями с координационным и слоистым типами структуры твердость в основном зависит от кристаллохимического радиуса и валентности. Твердость минералов этой группы повышается с уменьшением кристаллохимического радиуса и увеличением максимальной валентности, проявляемой в гетерополярных соединениях.

2. Для минералов координационной и каркасной структуры с ионной, ионно-ковалентной и ковалентной связями твердость повышается с увеличением валентности, координационного числа атомов, степени ковалентности связи между ними и с уменьшением межатомных и межионных расстояний. А. С. Поваренных доказал значительное воздействие степени ковалентности на твердость.

3. Для минералов с островными, цепочечными и слоистыми мотивами структур, характеризующимися неоднородностью связей, твердость определяется главным образом прочностью наислабейших из этих связей. Для подобных минералов с существенной ионной связью твердость зависит от тех же факторов. Однако влияние состояния связи на твердость минералов в данном случае сказывается меньше, чем на твердость минералов со структурами координационного и каркасного типа из-за сравнительно узких пределов ее изменения. У минералов с остаточной связью, особенно со слоистой структурой (графит, тальк и др.), главным фактором, контролирующим твердость, является степень легкости их деформации.

4. Появление в минералах гидроокисла или молекул воды, а также нахождение их в метамиктном состоянии всегда приводит к понижению твердости [30].

Анизотропия твердости является одним из важных явлений в микротвердометрии минералов, и целенаправленное ее изучение представляется весьма перспективным. Ранее было выявлено два типа анизотропии в кристаллических минералах: I и II рода [30]. Анизотропия твердости I рода — различная твердость по разным кристаллографическим направлениям в пределах одной плоскости кристаллов (грани, сечения); анизотропия твердости II рода — различная твердость граней или семейств граней, а также срезов, параллельных или перпендикулярных кристаллографическим осям в одном кристалле, зависящая главным образом от их атомной (ретикулярной) плотности.

Для количественной оценки степени анизотропии твердости в минералах С. И. Лебедевой был предложен коэффициент анизотропии твердости минерала K_H, который рассчитывается по формуле $K_H = H_{макс}/H_{мин}$, где $H_{макс}$ и $H_{мин}$ — максимальное и минимальное значения микротвердости, полученные для минерала на различных сечениях и гранях или по различным направлениям в одном сечении. При таком расчете коэффициент анизотропии твердости — величина относительная, всегда больше единицы и характеризует степень анизотропности твердости минерала. Чем сильнее выражена анизотропия твердости у минерала, тем численно больше коэффициент анизотропии. У слабоанизотропных по твердости минералов K_H приближается к еди-

нице. Например, у сильно анизотропного по твердости дистена K_{H_1}=3,13, а у циркона K_{H_2}=1,19.

Для более широкого использования коэффициентов анизотропии твердости при корреляции их со структурными особенностями все минералы подразделяются на три гомологических типа [29]:

— I тип — минералы кубической и триклинной сингоний, для которых характерен один, самый низкий, коэффициент анизотропии II рода (K_{H_2} 1,0—1.12).

— II тип — минералы средних сингоний с одним единичным направлением в кристаллах. Они, как правило, обладают двумя коэффициентами анизотропии K_{H_1} и K_{H_2} в пределах 1,12—1,50.

— III тип — минералы ромбической и моноклинной сингоний с тремя и более коэффициентами анизотропии твердости ($K_{H_{1,2}}$... более 1,50). Эти минералы имеют три и более единичных направления в кристаллах.

Таким образом можно более конкретно увязывать данные по микротвердости со структурными особенностями минералов.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ

Приборы для определения микротвердости, выпускаемые в настоящее время, основаны на едином принципе статического вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине между противоположными гранями, равным 136°; пирамида стандартна во всех странах[1]. Аппаратура для определения микротвердости разделяется на две категории: специальные приспособления к серийным микроскопам и самостоятельные приборы — микротвердометры.

«Микрохартепрюфер» (Mikro-Härteprüfer) фирмы «Лейтц» (ФРГ) выполнен в виде насадки к металлографическому микроскопу «Металлоплан». Индентор ввинчивается вместо одного из объективов. Вдавливание (полуавтоматическое) производится с помощью пневматического устройства. Нагрузки от 2 до 400 г. Недостатком является отсутствие в микроскопе вращающего предметного столика.

Пенетрометр фирмы «Райхерт» (Австрия) служит приставкой к универсальному поляризационному микроскопу «MeF» с вращающимся предметным столиком. Вдавливание осуществляется вручную при помощи микрометренного винта. Нагрузка от 5 до 25 г.

Приспособление для измерения микротвердости «mho-160» выпускается фирмой «Карл Цейс Иена» (ГДР) к поляризационным микроскопам типа «Nu» и «Polam». Вдавливание производится вручную с помощью микрометренного винта. Нагрузки от 5 до 100 г.

Специальные приборы — микротвердометры более стабильны и надежны в работе.

Прибор «MVK» для определения микротвердости фирмы «Акаси» (Япония) сконструирован таким образом, что нагружение и вдавливание полностью автоматизированы. Нагрузки от 10 г до 1 кг.

Прибор ПМТ-3 выпускается серийно Ленинградским оптико-механическим объединением (ЛОМО, СССР). Нагружение ручное, полуавтоматическое. Нагрузки от 1 до 200 г. В работе стабилен, имеется устройство для получения темного поля, что очень важно при измерении микротвердости полупрозрачных и прозрачных минералов, так как дает возможность наблюдать внутренние рефлексы, микротрещиноватость, микроблочность и др. Недостаток прибора — отсутствие поляризованного света и вращающегося предметного столика.

Прибор ПМТ-5 изготавливается фирмой «ЛОМО» несерийно. Нагружение и вдавливание полностью автоматизированы, прибор снабжен поляризованным светом и вращающимся предметным столиком. Нагрузки от 2 до 200 г.

---

[1] За рубежом ее называют «пирамидой Виккерса» — по названию фирмы, выпустившей первые приборы.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ МИНЕРАЛОВ

Отбор материала и подготовка его для исследования. Отбор материала на исследование определяется задачами, для которых будут использованы данные по микротвердости.

Наиболее объективные результаты получаются в тех случаях, когда исследуются хорошо ограненные кристаллы с развитыми гранями или специально ориентированные аншлифы или брикеты. Часто в практике минералогов-рудников такой материал подобрать невозможно. Тогда достаточно надежные результаты по твердости для всех целей можно получить на полированных брикетах, приготовленных из мелких дробленых фракций (около 0,5—2 мм) минералов. Раздробленные мелкие зерна минерала запрессовывают в полистирол, бакелит или другой вязкий цемент и затем полируют как обычный минераграфический аншлиф. Измеренная на них микротвердость и статистически обработанные результаты дают полную и надежную характеристику твердости минерала.

Получить данные для диагностики минерала можно, производя замеры и на обычных аншлифах, исследуемых в минераграфии. Кроме того, для измерений микротвердости пригодны прозрачно-полированные шлифы, а также обломки кристаллов с гладкими гранями. При необходимости микротвердость можно определить и на одном зерне, запрессованном в брикет, при этом оно сохраняется и его можно легко извлечь (брикет разбить в чугунной ступке) и использовать для других исследований.

Готовый аншлиф, брикет или кристалл прикрепляют к металлической или стеклянной пластинке с помощью пластилина, эпоксидной смолы и других вяжущих материалов под прессом так, чтобы измеряемая поверхность была строго горизонтальна. Для мелких кристаллов рекомендуется брать такое количество пластилина, чтобы при надавливании прессом кристалл своей противоположной стороной коснулся пластинки, т. е. твердой опоры. Микровдавливание в таких случаях надо стараться сделать в центре зерна. Еще лучше мелкие кристаллы монтировать на эпоксидной смоле.

Определение микротвердости на приборе ПМТ-3. Измерение микротвердости минералов на приборе ПМТ-3 сводится к ряду операций.

1. Регулировка прибора по контрольному эталону (тарирование). После установки микротвердометра согласно приложенной к нему инструкции необходимо проверить систему уравновешивания механизма нагружения (индентора) с оптической системой. Для подобной регулировки прибора предложен способ контрольных брусков, состоящий в получении на всех приборах одного значения микротвердости для одинаково обработанного материала. Такие измерения рекомендуется проводить на плоскостях спайности (свежем сколе) прозрачных кристаллов каменной соли. Делают пять отпечатков и измеряют обе диагонали каждого отпечатка. Среднее арифметическое из результатов измерений должно соответствовать приблизительно 19—22 (по Виккерсу). Все измерения проводят при нагрузках 7—10 г.

2. Установка исследуемого образца на столике прибора. Образец минерала (аншлиф, кристалл или брикет), смонтированный под прессом со строго горизонтальной исследуемой поверхностью, помещают на столик микротвердометра под объективом и закрепляют прижимными лапками. Минерал ориентируют относительно нитей креста и вертикального штриха окуляр-микрометра параллельно, вертикально или под углом 45° к направлению удлинения минерала или направления спайности.

3. Выбор нагрузки и вдавливание алмазной пирамиды для получения отпечатка. Нагрузку выбирают в соответствии с предполагаемой твердостью измеряемого минерала таким образом, чтобы размер диагонали отпечатка находился, как правило, в пределах 20—25 мкм (в зависимости от хрупкости минерала и размеров его выделений могут быть небольшие отступления; для хрупких минералов размер диагонали может быть 15—17 мкм). При исследовании микровключений размер диагонали отпечатков может быть значительно меньшим (8—12 мкм). В этих условиях измеренная микротвердость должна восприниматься как ориентировочная из-за большей ошибки

измерения, а также из-за того что у большей части твердых минералов микротвердость несколько увеличивается при уменьшении нагрузки. Величины нагрузки и диагонали фиксируют в журнале.

Нагрузку устанавливают на идентор, выбранное место на препарате ставят под перекрестие нитей. Предметный столик поворачивают за ручку до упора и образец попадает под алмазную пирамиду. Производят вдавливание, для чего рукоятку арретира левой рукой медленно (в течение 15 с) по-

Таблица 9

Рациональная группировка минералов и оптимальные нагрузки, рекомендуемые при измерении минералов различной твердости

Классы твердости		Твердость по Мосоу	Микротвердость H, (по Виккерсу)	Оптимальные нагрузки, г
I	Очень мягкие	$1-1\frac{1}{2}$	7—30	3—7*
II		$1\frac{1}{2}-2$	30—60	5—10
III	Мягкие	2—3	60—120	10—20
IV	Средней твердости	3—4	120—200	20—30
V		$4-4\frac{1}{2}$	200—350	30—50
VI		$4\frac{1}{2}-5$	350—550	50—100
VII	Твердые	5—6	550—800	100—150
VIII		6—7	800—1100	100—200
IX	Очень твердые	>7	>1100	150—200

* Для очень хрупких минералов берут нижние значения нагрузок.

ворачивают к себе до упора и руку убирают с рукоятки. Происходит статическое давление алмазной пирамиды под действием гири в течение 10—15 с, для очень хрупких минералов от 2 до 5 с. После экспозиции нагрузки рукоятку арретира отводят от себя влево до упора — вдавливание закончено.

При выборе нагрузки можно руководствоваться табл. 9.

4. Измерение отпечатка и вычисление микротвердости. После вдавливания нагрузку снимают, а предметный столик с образцом приводят в прежнее положение, отводя рукоятку столика до упора, затем в окуляр наблюдают отпечаток алмазной пирамиды, представляющий в идеальном случае квадрат с двумя диагоналями. Диагонали измеряют с помощью винтового окуляра-микрометра: если отпечаток квадратный, измеряют одну горизонтальную диагональ, если искаженный, «ромбовидный», измеряют обе диагонали. При измерении диагоналей перекрестие нитей окуляра подводят сначала к одному углу отпечатка и берут отсчет по шкале окуляра и барабана, затем — к другому углу и снова берут отсчет. Для уменьшения субъек-

тивной ошибки рекомендуется для одного отпечатка измерять диагонали три раза и брать среднее из трех измерений.

Величину микротвердости минерала H находят по формуле, предложенной М. М. Хрущовым и Е. С. Берковичем:

$$H = \frac{1854P}{d^2},$$

где P — нагрузка, г; d — длина диагонали отпечатка, мкм.

Для удобства и ускорения вычислений существуют таблицы (табл. 10), позволяющие быстро, без расчетов находить искомое значение H по величине P и длине диагонали d.

Обработка результатов измерения микротвердости. Твердость каждого минерала, измеренная методом микротвердости, не может быть выражена одним числом. Она должна быть охарактеризована определенным комплексом чисел: пределами колебаний микротвердости H, средним арифметическим или наиболее вероятным статистическим числами $H_{ср_1}$, $H_{ср_2}$ и коэффициентами анизотропии твердости K_H (может быть также K_{H_1}, K_{H_2}, K_{H_3}). Все эти характеристики можно получить и вычислить, если исследование микротвердости ведется на хорошо ограненном монокристалле. Чаще минералог имеет дело с поликристаллическим агрегатом и может получить достоверные числа только в том случае, если правильно выберет для данного минерала методику измерения и математической обработки полученных результатов.

В зависимости от коэффициента анизотропии (K_H) исследуемого минерала, характера подготовки образца для исследования (аншлифы, кристаллы, полированные брикеты из дробленых фракций) и методики измерения обработать полученные результаты можно различными путями.

1. Способ обработки результатов путем нахождения среднего арифметического ($H_{ср}$) наиболее распространенный. Однако при исследовании минералов его можно эффективно и достоверно использовать при следующих обстоятельствах:

а) при измерении твердости минералов любой степени анизотропности, представленных монокристаллами или их ориентированными срезами. В этих случаях замеры микротвердости группируют по граням или по направлениям (относительно спайности, удлинения и др.) и по ним вычисляют несколько средних арифметических ($H_{ср_1}$, $H_{ср_2}$ и т. д.);

б) при исследовании изотропных или слабо анизотропных по твердости минералов ($K_H \leqslant 1{,}12$) в аншлифах $H_{ср}$ вычисляют из пяти или семи значений микротвердости, полученных на различных сечениях минерала;

в) при исследовании минералов со средневыраженной анизотропией твердости (K_H в пределах 1,12—1,20) можно вычислять $H_{ср}$ только в том случае, если произведено не менее 9—13 замеров, и по возможности на различных зернах (срезах) одного минерала. Наилучшими препаратами для данного случая являются искусственные полированные брикеты из дробленых (0,5—1 мм) зерен минерала.

2. Если минерал существенно анизотропен по твердости ($K_H > 1{,}20$) и представлен поликристаллическим агрегатом, то необходимо применять методику массовых измерений микротвердости (не менее 30—35). Для исследования твердости лучше готовить полированные брикеты из дробленой (0,25—1 мм) фракции. При обработке результатов следует использовать различные методы математической статистики, в частности способ построения вариационных кривых [30].

Стандартизация условий измерения. До последнего времени Международная комиссия по рудной микроскопии рекомендовала в качестве стандартной нагрузку 100 г. В 1966 г. на V сессии Международной минералогической ассоциации в Кембридже (Великобритания) С. И. Лебедевой было внесено предложение о том, что при измерениях микротвердости минералов стандартизировать следует не нагрузку, а размер отпечатка, получаемый при микровдавливании. При таком подходе принцип измерения

Таблица 10

Значения микротвердости H (по Виккерсу) при вдавливании алмазной квадратной пирамиды с двугранным углом при вершине 136° с различными нагрузками (P, г)

Размер диагонали отпечатка		P=20			P=30			P=40			P=50			P=70			P=100			P=150		
		Размер диагонали отпечатка (десятки микрометров)																				
Единицы микрометров	Десятые доли микрометров	0	10	20	0	10	20	0	10	20	0	10	20	0	10	20	0	10	20	0	10	20
0	0	—	370	92,8	—	556	139	—	742	185	—	925	232	—	1298	325	—	1850	464	—	2781	695
	1	—	364	91,9	—	545	138	—	727	184	—	909	230	—	1272	321	—	1818	460	—	2726	688
	2	—	357	91,1	—	535	136	—	713	182	—	893	228	—	1247	318	—	1786	455	—	2673	682
	3	—	351	90,2	—	524	135	—	699	180	—	877	225	—	1223	315	—	1754	451	—	2621	675
	4	—	344	89,3	—	514	133	—	686	178	—	861	223	—	1200	312	—	1722	446	—	2571	668
	5	—	338	88,5	—	505	132	—	673	177	—	845	221	—	1177	309	—	1690	442	—	2522	662
	6	—	332	87,6	—	495	131	—	660	175	—	829	219	—	1155	306	—	1658	438	—	2475	655
	7	—	325	86,7	—	486	130	—	648	173	—	813	217	—	1134	303	—	1626	433	—	2429	649
	8	—	319	85,8	—	477	129	—	636	172	—	797	214	—	1113	300	—	1594	429	—	2384	643
	9	—	312	85,0	—	468	127	—	624	170	—	781	212	—	1092	297	—	1662	424	—	2340	637
1	0	—	306	84,1	—	460	126	—	613	168	—	765	210	—	1073	294	—	1530	420	—	2298	631
	1	—	301	83,4	—	451	125	—	602	167	—	753	208	—	1053	292	—	1506	416	—	2257	625
	2	—	296	82,6	—	443	124	—	591	165	—	741	206	—	1035	289	—	1482	413	—	2217	619
	3	—	292	81,9	—	436	123	—	581	164	—	729	205	—	1016	286	—	1458	409	—	2177	613
	4	—	287	81,1	—	428	122	—	571	162	—	717	203	—	999	283	—	1434	405	—	2139	607
	5	—	282	80,4	—	421	120	—	561	160	—	705	201	—	981	281	—	1440	402	—	2102	602
	6	—	277	79,6	—	413	119	—	551	159	—	693	199	—	965	278	—	1386	398	—	2066	596
	7	—	272	78,9	—	406	118	—	542	158	—	681	197	—	948	276	—	1362	394	—	2031	591
	8	—	268	78,1	—	400	117	—	533	156	—	669	196	—	932	273	—	1338	390	—	1997	585
	9	—	263	77,4	—	393	116	—	524	155	—	657	194	—	917	271	—	1314	387	—	1963	580
2	0	—	258	76,6	—	386	115	—	515	153	—	645	192	—	901	268	—	1290	383	—	1931	575
	1	—	254	76,0	—	380	114	—	507	152	—	636	190	—	886	266	—	1271	380	—	1899	569
	2	—	250	75,3	—	373	113	—	498	151	—	626	189	—	872	263	—	1252	376	—	1868	564
	3	—	247	74,7	—	368	112	—	490	149	—	617	187	—	858	261	—	1233	373	—	1838	559
	4	—	243	74,0	—	362	111	—	482	148	—	607	185	—	844	259	—	1214	370	—	1809	554
	5	—	239	73,4	—	356	110	—	475	147	—	598	184	—	631	256	—	1195	367	—	1780	549
	6	—	235	72,7	—	350	109	—	467	145	—	588	181	—	818	254	—	1176	363	—	1752	545
	7	—	231	72,1	—	345	10	—	460	144	—	579	180	—	805	252	—	1157	360	—	1724	540
	8	—	228	71,4	—	340	107	—	453	143	—	569	178	—	792	250	—	1138	357	—	1697	535
	9	—	224	70,8	—	334	106	—	446	141	—	560	177	—	780	248	—	1119	353	—	1671	530
3	0	—	220	70,1	—	329	105	—	439	140	—	550	175	—	768	245	—	1100	350	—	1646	526
	1	—	217	69,5	—	324	104	—	432	139	—	542	174	—	756	243	—	1085	347	—	1621	521
	2	—	214	69,0	—	319	103	—	426	138	—	535	172	—	745	241	—	1069	344	—	1596	517
	3	—	211	68,4	—	314	102	—	419	137	—	527	171	—	734	239	—	1054	342	—	1572	512
	4	—	208	67,8	—	310	102	—	413	135	—	519	169	—	723	237	—	1038	339	—	1549	508
	5	—	205	67,3	—	305	101	—	407	134	—	512	168	—	712	235	—	1023	336	—	1526	504
	6	—	202	66,7	—	301	100	—	401	133	—	504	167	—	702	233	—	1008	333	—	1504	499
	7	—	198	66,1	—	296	99	—	395	133	—	496	165	—	692	231	—	992	330	—	1482	495
	8	—	195	65,5	—	292	98,2	—	389	131	—	488	164	—	682	229	—	977	328	—	1460	491
	9	—	192	65,0	—	288	97,4	—	384	130	—	481	162	—	672	227	—	961	325	—	1439	487
4	0	—	189	64,4	—	284	96,6	—	378	129	—	473	161	—	662	225	—	946	322	—	1419	483
	1	—	187	63,9	—	280	95,8	—	373	128	—	467	160	—	653	223	—	934	320	—	1399	479
	2	—	184	63,4	—	276	95,0	—	368	127	—	461	158	—	644	222	—	922	317	—	1379	475
	3	—	182	62,9	—	272	94,2	—	363	126	—	455	157	—	635	220	—	909	316	—	1360	471
	4	—	179	62,4	—	268	93,4	—	358	125	—	449	156	—	624	218	—	897	312	—	1341	467
	5	—	177	61,9	—	265	92,7	—	353	124	—	443	155	—	617	216	—	885	310	—	1323	463
	6	—	175	61,4	—	261	91,9	—	348	123	—	436	153	—	609	215	—	873	307	—	1305	460
	7	—	172	60,9	—	257	91,2	—	343	121	—	430	152	—	601	213	—	861	305	—	1287	456
	8	—	170	60,4	—	254	90,4	—	339	120	—	424	151	—	593	211	—	848	302	—	1269	452
	9	—	167	59,9	—	251	89,7	—	334	119	—	418	149	—	585	209	—	836	300	—	1253	449

Продолжение

Размер диагонали отпечатка		P=20			P=30			P=40			P=50			P=70			P=100			P=150		
		Размер диагонали отпечатка (десятки микрометров)																				
Единицы микрометров	Десятые доли микрометров	0	10	20	0	10	20	0	10	20	0	10	20	0	10	20	0	10	20	0	10	20
5	0	1484	165	59,4	—	247	89,0	—	330	119	3710	412	148	—	577	208	7420	824	297	—	1236	445
	1	1439	163	58,9	—	244	88,3	—	325	118	3597	407	147	—	569	206	7193	813	295	—	1220	441
	2	1393	161	58,5	—	241	87,6	—	321	117	3483	401	146	—	562	204	6966	803	292	—	1204	438
	3	1348	159	58,0	—	238	86,9	—	317	116	3370	397	145	—	554	203	6739	794	290	—	1188	435
	4	1302	157	57,6	—	235	86,2	—	313	115	3256	392	144	—	547	201	6512	784	288	—	1173	431
	5	1257	155	57,1	—	232	85,5	—	309	114	3143	387	143	—	540	200	6285	774	286	—	1158	428
	6	1212	153	56,6	—	229	84,9	—	305	113	3029	382	141	—	533	198	6058	764	283	—	1143	424
	7	1166	151	56,2	—	226	84,2	—	301	112	2916	377	140	—	527	197	5831	754	281	—	1128	421
	8	1121	149	55,7	—	223	83,6	—	297	111	2902	371	139	—	520	195	5604	744	277	—	1114	418
	9	1075	147	55,3	—	220	82,9	—	293	111	2789	367	138	—	513	193	5377	733	276	—	1100	415
6	0	1030	145	54,8	1545	217	—	2060	290	110	2575	362	137	3605	507	—	5150	724	274	7725	1086	—
	1	1003	143	54,4	1495	215	—	1993	286	109	2507	358	136	3488	501	—	5013	716	272	7473	1073	—
	2	975	142	54,0	1447	212	—	1929	283	108	2438	354	135	3376	495	—	4876	708	270	7235	1060	—
	3	948	140	53,6	1401	209	—	1869	279	108	2370	350	134	3270	489	—	4739	699	268	7007	1047	—
	4	920	138	53,2	1358	207	—	1811	276	106	2301	346	133	3169	483	—	4602	691	266	6790	1034	—
	5	893	137	52,8	1316	204	—	1755	272	106	2233	342	132	3072	477	—	4465	683	264	6582	1022	—
	6	866	135	52,4	1277	202	—	1725	269	105	2164	337	131	2979	471	—	4328	675	262	6384	1009	—
	7	838	133	52,0	1239	199	—	1652	266	104	2096	333	130	2891	465	—	4191	667	260	6195	997	—
	8	811	132	51,6	1203	197	—	1604	263	103	2027	329	129	2807	460	—	4054	658	258	6014	985	—
	9	783	130	51,2	1168	195	—	1558	260	103	1959	325	128	2726	454	—	3917	652	256	5841	974	—
7	0	756	128	50,8	1135	193	—	1514	257	—	1890	321	127	2649	449	—	3780	642	254	5676	962	—
	1	738	127	50,5	1103	190	—	1471	254	—	1846	318	126	2575	444	—	3692	635	252	5517	951	—
	2	721	126	50,1	1073	188	—	1431	251	—	1802	314	125	2504	439	—	3604	628	250	5365	940	—
	3	703	124	49,8	1044	186	—	1392	248	—	1758	311	124	2435	434	—	3516	621	249	5219	929	—
	4	686	123	49,4	1016	184	—	1354	245	—	1714	307	123	2370	429	—	3428	614	247	5079	919	—
	5	668	121	49,1	989	182	—	1318	242	—	1670	304	122	2307	424	—	3340	607	245	4944	908	—
	6	650	120	48,7	963	180	—	1284	239	—	1626	300	122	2247	419	—	3252	600	243	4815	898	—
	7	634	119	48,4	938	178	—	1251	237	—	1582	297	121	2189	414	—	3164	593	241	4691	888	—
	8	615	117	48,0	914	176	—	1219	234	—	1538	293	120	2133	410	—	3076	586	240	4571	878	—
	9	598	116	47,7	891	174	—	1188	232	—	1494	290	119	2080	405	—	2988	579	238	4456	868	—
8	0	580	114	47,3	869	171	—	1159	229	—	1450	286	118	2028	401	—	2900	572	236	4345	858	—
	1	568	113	47,0	848	170	—	1130	226	—	1420	283	117	1978	396	—	2839	566	235	4239	849	—
	2	556	111	46,7	827	168	—	1103	224	—	1389	280	116	1930	392	—	2778	560	233	4136	840	—
	3	543	111	46,4	807	166	—	1077	221	—	1359	277	116	1884	388	—	2717	555	232	4037	831	—
	4	531	110	46,1	788	164	—	1051	219	—	1328	274	115	1839	383	—	2656	549	230	3941	821	—
	5	519	109	45,8	770	163	—	1026	217	—	1298	272	114	1796	379	—	2595	543	229	3849	813	—
	6	507	107	45,4	752	161	—	1003	214	—	1267	269	113	1755	375	—	2554	537	227	3760	804	—
	7	495	106	45,1	735	159	—	980	212	—	1237	266	113	1715	371	—	2473	531	226	3674	795	—
	8	482	105	44,8	718	157	—	958	210	—	1206	263	112	1676	367	—	2412	526	224	3591	787	—
	9	470	104	44,5	702	156	—	936	208	—	1176	260	111	1638	363	—	2351	520	223	3511	779	—
9	0	458	103	44,2	687	154	—	916	205	—	1145	257	110	1602	360	—	2290	514	221	3433	770	—
	1	449	102	43,9	672	153	—	896	203	—	1123	255	110	1560	356	—	2246	509	220	3358	762	—
	2	440	101	43,6	657	151	—	876	201	—	1101	252	109	1533	352	—	2202	504	218	3286	754	—
	3	432	100	43,3	643	149	—	854	199	—	1079	250	108	1501	348	—	2158	499	217	3215	747	—
	4	423	98,8	43,0	630	148	—	839	197	—	1057	247	107	1469	345	—	2114	494	215	3147	739	—
	5	414	97,8	42,7	616	146	—	822	195	—	1035	245	107	1438	341	—	2070	489	214	3081	731	—
	6	405	96,8	42,4	604	145	—	805	193	—	1013	242	106	1408	338	—	2026	484	212	3018	724	—
	7	396	95,8	42,1	591	143	—	788	191	—	991	240	105	1379	334	—	1982	479	211	2956	717	—
	8	388	94,8	41,8	579	142	—	772	189	—	969	237	104	1351	331	—	1938	474	209	2896	709	—
	9	379	93,8	41,5	568	141	—	757	187	—	947	235	104	1324	328	—	1894	469	208	2838	702	—

«переменная нагрузка — постоянный отпечаток» открывает возможность более объективно сравнивать измеряемую микротвердость всех минералов независимо от класса твердости в одинаковых, т. е. стандартных, микрообъемах.

Учитывая изложенное, могут быть рекомендованы следующие стандартные условия измерения микротвердости минералов:

— нагрузку подбирать в соответствии с классом твердости (см. табл. 9) и размерами зерен минералов, а в публикациях указывать ее массу[1];

— стандартным считать не вес приложенной нагрузки, а размер диагонали отпечатка, который должен по возможности находиться в пределах 20—25 мкм (для хрупких минералов нижний предел может быть снижен до 15 мкм);

— число измерений на одном минерале не строго регламентировано: для изотропных минералов их может быть от 5 до 10, а для анизотропных — в зависимости от коэффициента анизотропии K_H — от 7 до 15 и более;

— время вдавливания и выдержки нагруженной пирамиды на образце должно быть по 15 с (в соответствии с предложениями Международной комиссии рудной микроскопии). Однако для хрупких минералов время выдержки может быть сокращено до 5 с.

Наблюдение характера отпечатка. Методика исследования микротвердости минералов предусматривает изучение (зарисовку или фотографирование) и измерение восстановленного отпечатка, т. е. после снятия нагрузки.

В процессе статического вдавливания под действием нагруженной алмазной пирамиды в минерале происходит сложная деформация в результате взаимодействия ряда механических факторов, главным образом пластической и упругой деформаций. В результате действия упругих сил края отпечатка восстанавливаются. Пластическая деформация выражается в сдвижении вещества вокруг отпечатка; при этом большое значение имеют дислокационные явления. На практике большинство минералов сочетают в себе комплекс пластично-упругих и иных механических составляющих, поэтому получаются не квадратные, а лишь квадратоподобные, а часто и ромбовидные отпечатки с различными искажениями. Ромбовидные отпечатки образуются на плоскостях и срезах таких минералов, у которых наблюдается резкая анизотропия упругих сил во взаимно перпендикулярных направлениях— так называемая «анизотропия твердости I рода» [30].

Обычно отпечатки состоят из различных комбинаций некоторых простых форм: прямое, вогнутое, выпуклое и сигмоидное ребра. Таким образом, в зависимости от ориентировки алмазной пирамиды относительно кристаллографических осей в какой-либо плоскости минерала могут возникать прямосторонние, выпуклые, вогнутые и сигмоидальные отпечатки; кроме того, могут образовываться и комбинированные отпечатки: выпукло-вогнутые, прямосторонне-сигмоидальные и др.

Под действием вдавливания алмазной пирамиды кроме пластично-упругих свойств в подавляющем большинстве минералов наблюдается проявление хрупких свойств, т. е. нарушение сплошности в образце. Местное разрушение минерала происходит путем растрескивания, раздробления и сколов как непосредственно в месте отпечатка, так и вокруг него. Интенсивность трещинообразования усиливается при увеличении нагрузки.

Разные типы трещин и разрушений, образующиеся вокруг отпечатка, были разделены исследователями на различные категории.

Рациональной представляется следующая группировка:

а) трещины разрыва (обычно радиальные) начинаются либо от углов отпечатка, либо от сторон; прямые либо изогнутые трещины разрыва могут соединиться и образовать раковистые трещины, обрамляющие отпечаток;

б) трещины спайности: различные системы прямых параллельных трещин, идущих вдоль следов спайности; сколовые трещины, иногда превращающиеся в раковистые, вплоть до концентрических, образуются тогда, когда

[1] Международная комиссия рудной микроскопии рекомендует по возможности применять стандартную нагрузку 100 г.

вдавливание происходит перпендикулярно к плоскости совершенной спайности в минерале;

в) трещины отдельности — прямые или слегка изогнутые, напоминающие трещины спайности, но менее четкие. В то время как следы спайности часто бывают видны до вдавливания, следы плоскостей отдельности могут быть замечены в полированных шлифах только после вдавливания.

Систематические исследования показывают, что для ряда минералов характер отпечатка, наряду с числовым значением микротвердости, может являться дополнительным диагностическим признаком. Кроме того, по форме и характеру отпечатка можно распознавать либо символ граней, либо сечение, определенным образом ориентированное относительно осей в одном минерале.

Точность определений микротвердости и источники их ошибок. Вопрос о точности и характере погрешностей при измерении микротвердости специально рассматривался в ряде работ М. М. Хрущовым, В. М. Глазовым, Г. А. Ильинским, С. И. Лебедевой [30]. Экспериментальные данные по измерению микротвердости показывают, что в любом минерале, даже изотропном по твердости, а также в том случае, когда измерения проводят на одной грани или срезе, наблюдается некоторый разброс получаемых данных. Это рассеяние обусловлено в основном двумя факторами: погрешностями, присущими аппаратуре, самой методике, и разбросом результатов измерений за счет микронеоднородности исследуемой грани или среза минерала. Второй фактор в природных, особенно достаточно крупных, монокристаллах и агрегатах часто превалирует.

Рассмотрим ошибки, связанные с измерениями. Точность определения микротвердости на любом приборе зависит от систематических и случайных ошибок, большинство из них могут быть оценены исследователем, производящим измерения. Систематические ошибки объясняются неточной огранкой алмазной пирамиды, отклонением нагрузки от номинальной и ошибками измерения диагонали отпечатка (наличие мертвого хода винта в винтовых окуляр-микрометрах, погрешность в определении цены деления окуляр-микрометра и др.). Ошибки, связанные с регулировкой и тарированием прибора, также являются систематическими, однако их можно считать и случайными, поскольку тарирование проводит сам исследователь, и не один раз для данного прибора, а по 2—3 раза в год. Многое зависит также от аккуратности работы исследователя и от условий, в которых установлен прибор (наличие вибраций и др.).

Случайные ошибки зависят от методики работы и специфики свойств исследуемых объектов. К ним относятся ошибки, связанные: а) с точностью подведения перекрестия нитей окуляра к углам диагонали отпечатка, б) со скоростью опускания алмазной пирамиды (если этот процесс не автоматизирован), в) индивидуальными особенностями и опытом исследователя, а также условиями, в которых он работает; г) наличием определенного времени выдержки нагруженной алмазной пирамиды на минерале (времени статического давления). На результаты влияют как внешние причины (вибрации помещения, где установлен прибор и др.), так и внутренние, присущие исследуемому объекту, например, различие механических свойств разных минералов (характер деформации под действием пирамиды, степень хрупкости, степень совершенства формы отпечатка и т. д.).

Исходя из формулы вычисления микротвердости $H=cP/d^2$, где H — микротвердость; P — груз; d — длина диагонали отпечатка и c — постоянная для данного метода, равная 1854, путем дифференцирования по d устанавливается, что погрешность в получаемых данных твердости при уменьшении длины диагонали прямо пропорциональна твердости минерала. Таким образом, при увеличении твердости измеряемых минералов при одинаковой нагрузке погрешность измерения растет [39]. В то же время, если принять единую стандартную длину диагонали (от 15 до 25 мкм) для всех минералов и изменять при этом величину грузов, относительная погрешность для минералов любого класса твердости будет одинаковой. Так, практика работы разных исследователей на приборах ПМТ-3 показывает, что при измерении диагоналей отпечатка путем подведения перекрестия нитей к углам

отпечатка (при общем увеличении 493^{x}) может быть допущена ошибка на 1 деление окуляра-микрометра, т. е. приблизительно на ±0,3 мкм. Тогда, согласно формуле расчета микротвердости, абсолютная погрешность ее измерения для минералов высокой твердости (например, $H=1000$ по Виккерсу) составит ±30, а для минералов с низкой твердостью (например, $H=100$ по Виккерсу) — ±3; относительная погрешность σ при этом будет постоянна (около 3%). При достаточном навыке и опыте работы эту погрешность

Таблица 11

Погрешности при измерении отпечатков

Группа твердости	Минерал	$H_{ср}$ (по Виккерсу)	ΔH	σ, %	d, мкм	Нагрузка P, г
I	Галит	19,2	±0,3	1,6	22,0	5
II	Галенит	77,0	±1,1	1,4	22,0	20
III	Сфалерит	178,0	±2,1	1,2	22,0	50
III	Вольфрамит	420,0	±7,0	1,7	21,0	100
IV	Танталит	835	±24,0	2,9	21,0	150—200
V	Берилл	1401	±47,0	3,3	21,0	200

можно уменьшить в 1,5—2 раза, т. е. свести ее до 1,2—2% (табл. 11). Некоторые исследователи при постановке специальных опытов по массовому измерению отпечатков получали отклонения от среднего статистического всего ±0,05 мкм.

Оценивая в целом ошибки при измерении длины диагонали отпечатка, можно отметить, что они могут увеличиться по сравнению с данными табл. 11 примерно в 2—3 раза и доходить до 5—7%. Это обусловлено следующими непостоянными причинами: деформацией вещества вокруг отпечатка, особенностями освещения отпечатка, мертвым ходом винта окуляра-микрометра (до 1,4%), неточностью определения цены деления окуляра-микрометра (до 3,5%), ошибками при подведении перекрестия нитей к углам диагонали (до 3%) и др.

ПРИМЕРЫ РЕШАЕМЫХ ЗАДАЧ

К настоящему времени метод микровдавливания алмазной пирамиды широко вошел в практику и является для минералогов-рудников одним из важнейших методов при различных минералогических исследованиях. Точное исследование твердости минералов с помощью приборов-микротвердометров (чаще в комплексе с другими методами) достаточно эффективно используется при решении следующих вопросов.

Диагностика рудных минералов, особенно микровыделений. Возможность количественно оценивать твердость минералов в микроскопически малых выделениях (размером около 10 мкм) позволяет быстро предварительно распознавать рудные минералы на основе определительных таблиц по микротвердости минералов [43]. За последние двадцать лет вышло большое число справочников и руководств по минераграфии, где в комплексе с данными по отражению и другим константам используются числовые характеристики микротвердости рудных минералов [17, 43].

Установление типоморфных особенностей минералов. Выявление связи между физическими свойствами минералов, их химизмом и условиями образования является одной из важнейших задач современной минералогии. Детальные исследования микротвердости минералов из различных месторождений показали, что она в основном зависит от химического состава и структурных особенностей, в известной степени отражающих условия обра-

зования минералов. Однако иногда невозможно установить, какая причина является основной: изменение в нем соотношений главных компонентов или изоморфных примесей (и, как следствие,— структурных параметров), дефекты в структуре или наличие газово-жидких включений и т. д. Было показано, что совокупность многих причин, действующих взаимозависимо, обусловливает изменение величины твердости одного и того же минерала, образовавшегося в различных условиях [30].

Использование данных микротвердости в качестве типоморфного признака главным образом для рудных минералов приведено во многих рабо-

Таблица 12

Типизация изоморфных рядов минералов на основе диаграмм состав — твердость

Тип диаграммы	Характеристика изоморфных рядов	Примеры изоморфных рядов минералов
I	Непрерывный изоморфный ряд	Тетраэдрит — теннантит; стрюверит — ильменорутил
Ia	Непрерывный ряд твердых растворов	Золото — серебро; PbS — PbSe (синтетические)
II	Изоморфный ряд с разрывом смесимости (образование нового соединения)	Платина — поликсен — ферроплатина; клейофан — марматит
III	Изоморфный ряд с разрывом смесимости (образование на участке *BEC* микросмеси минералов)	Колумбит — танталит; фербенрит — гюбнерит
IV	Ограниченный изоморфизм минералов с различными элементами-примесями	Галенит с Ag; касситерит с Ta и Nb

тах как зарубежных, так и отечественных исследователей. С этих позиций детально были изучены такие минералы, как магнетит (Л. Ф. Борисенко, С. И. Лебедева, В. Г. Фоминых и др.), золото (С. И. Лебедева, Р. П. Бадалова, Э. П. Николаева, Н. В. Петровская, М. И. Новгородова и др.), сфалерит и галенит (Г. И. Бочарова, С. И. Лебедева, Е. Г. Рябева, Т. Н. Шадлун, М. Г. Добровольская и др.), пирит (И. А. Богуш), а также гранаты (Т. А. Хрулева и др.) и цирконы (С. И. Лебедева совместно с Е. Б. Халезовой и И. М. Липовой).

Изучение непрерывности изоморфных серий минералов. Метод микровдавливания используется как метод физико-химического анализа природных минеральных систем. В результате систематических исследований зависимости микротвердости минералов от изменения их химического состава установлено, что твердость не только является функцией их состава, но отражает также ряд особенностей физико-химических равновесий конкретной природной минеральной системы. Вслед за металловедами (Н. С. Курнаковым, В. М. Глазовым и др.) и минералоги стали использовать определение микротвердости в качестве одного из методов выяснения физико-химических условий минералообразования [30]. Для этого все диаграммы состав — твердость были типизированы (табл. 12, рис. 15). Конкретное рассмотрение диаграмм состав — твердость ряда изоморфных серий минералов позволяет косвенно судить о прерывности или непрерывности изоморфных рядов.

Тип I (см. табл. 12; рис. 16) характеризуется постепенным увеличением или уменьшением микротвердости в зависимости от изменения основного состава. Плавный ход кривой *AB* указывает на непрерывность изоморфного ряда. В качестве примера можно привести ряд теннантит — тетраэдрит, где с увеличением содержаний мышьяка и уменьшением сурьмы (при близких

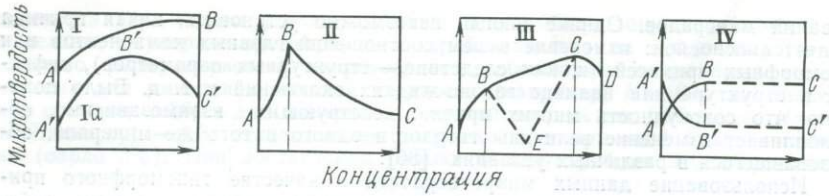


Рис. 15. Модели схематических диаграмм зависимости «состав — твердость» природных минеральных систем:

I — непрерывный изоморфный ряд минералов; I*a* — непрерывный ряд твердых растворов; II — изоморфный ряд с разрывом смесимости в точке *B*; III — изоморфный ряд с разрывом смесимости и образованием в сингулярной области *BEC* микросмеси двух минеральных фаз; IV — диаграммы зависимости микротвердости от содержания элементов-примесей с ограниченным изоморфным вхождением; на участках *BC* и *B'C'* элементы-примеси образуют собственные минеральные микровключения

содержаниях прочих компонентов) микротвердость отдельных индивидов ($H_{ср}$) плавно и непрерывно возрастает от тетраэдрита (280 по Виккерсу) к теннантиту (390 по Виккерсу) (см. рис. 16, *а*). Аналогичный характер диаграммы установлен для минералов ряда стрюверит — ильменорутил (см. рис. 16, *б*). К тому же типу (см. табл. 12, тип Ia) относятся диаграммы с плавными конфигурациями кривых, имеющих перегиб-максимум в точке

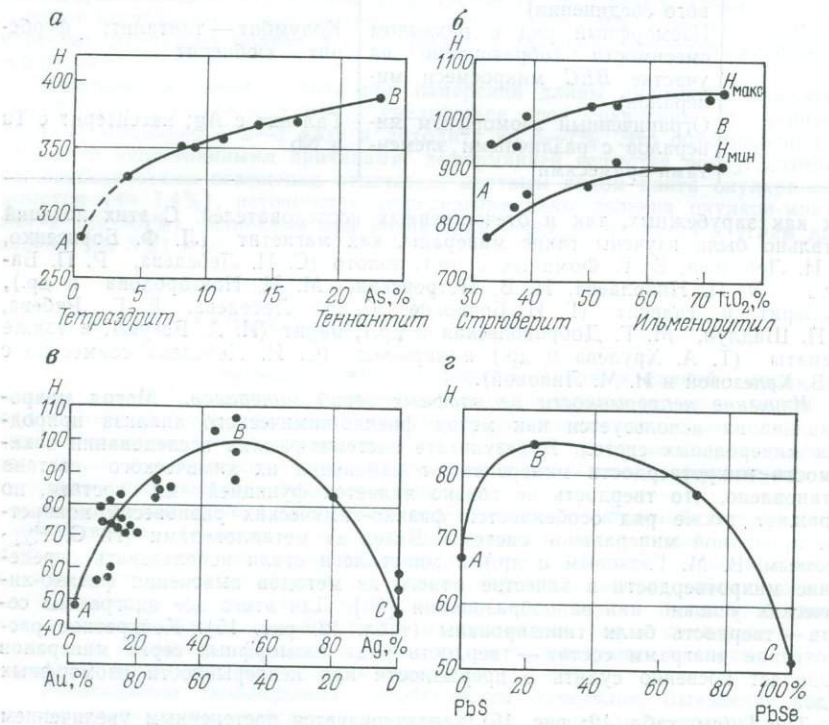


Рис. 16. Диаграммы зависимости микротвердости от состава минералов изоморфных рядов I типа (а, б) и Ia типа (в, г):

а — тетраэдрит — теннантит; *б* — стрюверит — ильменорутил; *в* — золото — серебро; *г* — искусственные аналоги ряда галенит — клаусталит

«*B*» (см. рис. 16, *в*, *г*). С позиций физико-химического анализа такие диаграммы также характеризуют непрерывные изоморфные ряды (твердые растворы): например, изоморфные ряды золото — серебро (см. рис. 16, *в*) и галенит — клаусталит (см. рис. 16, *г*).

Тип диаграмм II (см. табл. 12; рис. 17) имеет сингулярные точки, в которых кривые образуют резкие перегибы в виде пиков. Это указывает на то, что в данной изоморфной серии в месте перегиба (пика) должно находиться самостоятельное химическое соединение с иной структурой или модификацией, которое является конечным и начальным членом двух сопредельных изоморфных рядов. К этому типу относятся диаграммы, построенные для следующих рядов минералов: платина — поликсен — ферроплатина и клейофан — марматит.

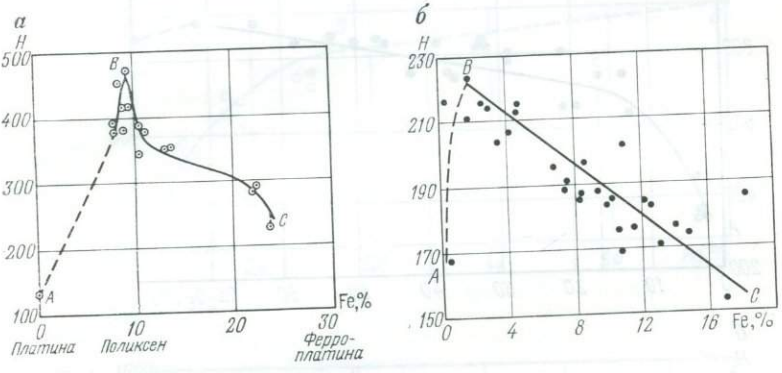


Рис. 17. Диаграммы зависимости микротвердости от содержания железа в минералах рядов:
а — платина — поликсен — ферроплатина, *б* — клейофан — марматит (II тип диаграмм)

На диаграмме состав — твердость, построенной для платины — ферроплатины (рис. 17, *а*), выделяется резкий максимум в точке *B*, отвечающей поликсену с самой высокой твердостью ($H_{ср}$=470 по Виккерсу) и следующим составом: Pt 91,5% и Fe 9,5%. Это соединение можно считать началом нового изоморфного ряда поликсен — ферроплатина (*BC*), хотя изучить его структуру не представилось возможным из-за обилия в образце (микрозернах) микровключений минералов иридия размером 1—5 мкм. Однако при изучении этой системы при помощи рентгеноструктурного анализа искусственных сплавов Хансеном и Андерко в 1962 г. было установлено наличие разрыва в смесимости в том же интервале составов.

На диаграмме состав — твердость для сфалеритов (рис. 17, *б*), построенной с учетом экспериментальных исследований синтетических образцов, проведенных Т. Н. Шадлун и С. А. Турпетко, наблюдается резкий максимум в области содержаний железа 2—3%, который указывает на разрыв в смесимости данного изоморфного ряда.

Тип диаграмм III объединяет сложные графические зависимости, состоящие из плавных кривых и сопряженных с ними отрезков прямых (см. табл. 12; рис. 18). Сингулярные точки в этих случаях, т. е. точки сочленения кривой и прямой, указывают на прерывность изоморфного ряда. Участки, представленные кривыми на диаграмме, очевидно, должны соответствовать образцам с изоморфными замещениями. Там, где на диаграмме изменение микротвердости фиксируется отрезком прямой *BC*, вероятней всего находится тонкая механическая смесь минералов, образовавшаяся в результате распада твердого раствора. К этому типу относятся диаграммы для гюбнерита — ферберита и колумбита — танталита. На диаграмме состав — твердость ранее изученного изоморфного ряда колумбит — танталит установлена сложная графическая зависимость, состоящая из прямой *BC* (в средней

части графика) и сопряженных с нею двух кривых *AB* и *CD* (см. рис. 18, *а*). Такой тип диаграммы указывает на разрыв в непрерывности изоморфного ряда: левая ветвь графика *AB* соответствует существованию твердого раствора в области состава Ta_2O_5 0—20%. Следующий участок *BC* — отрезок прямой (Ta_2O_5 20—70%) — указывает, по-видимому, на существование

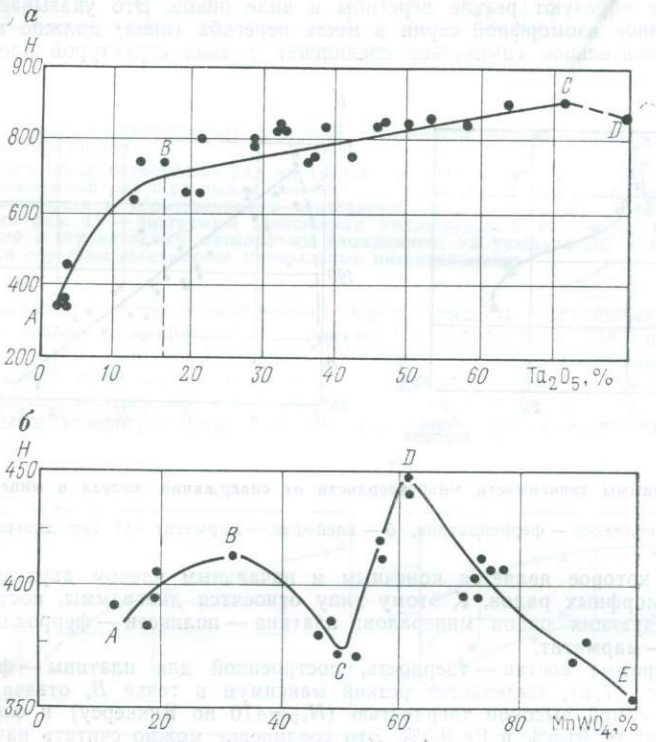


Рис. 18. Зависимость микротвердости минералов ряда колумбит — танталит от содержания Ta_2O_5 (а) и минералов ряда гюбнерит — ферберит от содержания $MnWO_4$ (б) (III тип диаграмм)

тонкой механической смеси двух компонентов (танталитовых и колумбитовых разностей). Конечная ветвь ряда (кривая *CD*) слабо изучена из-за недостатка образцов данного состава. Предположительно на этом участке также должна существовать область твердого раствора. Электронно-микроскопические исследования образцов, соответствующих по составу отрезку прямой *BC* на рассматриваемой диаграмме, подтвердили наличие в них структур распада твердого раствора.

Изоморфный ряд природных минералов гюбнерит — ферберит исследовался Б. Янгом и А. Милманом, а также И. Е. Максимюк. Была установлена сложная зависимость твердости от соотношений между Fe и Mn (см. рис. 18, *б*). Такую кривую следует отнести также к III типу. В электронном микроскопе при изучении реплик с изломов образцов наблюдались, по данным И. Е. Максимюк, структуры распада твердого раствора или распада спинодального характера. Эти данные, а также сложный тип диаграммы состав — твердость, по-видимому, указывают на отсутствие полной изоморфной смесимости в природной ферберит — гюбнеритовой серии.

К диаграммам типа IV относятся графики зависимости микротвердости от содержания элементов-примесей в минералах (см. табл. 12; рис. 19).

В качестве примеров могут служить диаграммы состав — твердость, полученные для галенитов и касситеритов. Установлено, что сингулярные точки (сочленения кривой и прямой) на этих графиках соответствуют пределам изоморфного насыщения соответствующими элементами-примесями, а область прямой отвечает образцам, в которых должны быть продукты распада в виде микровключений собственных минералов.

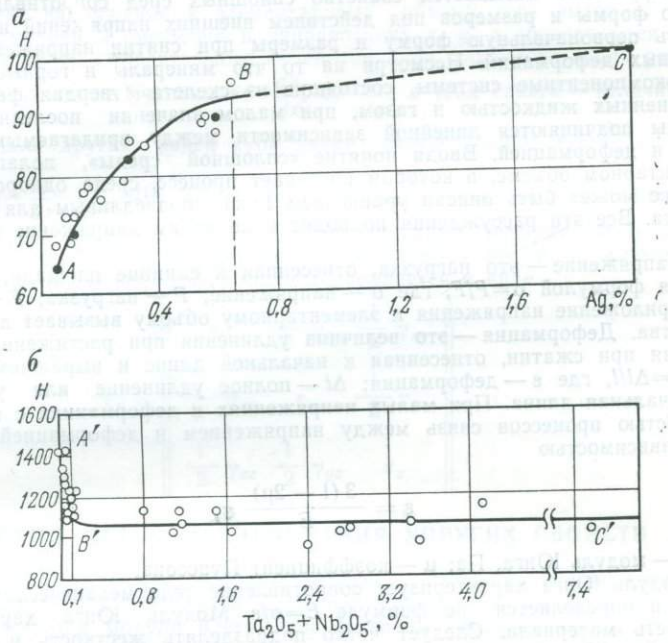


Рис. 19. Диаграммы зависимости микротвердости минералов от содержания в них элементов-примесей (IV тип диаграмм).
а — галенит с Ag; *б* — касситерит с (Ta_2O_5+Nb_2O_5)

Диаграмма состав — твердость, полученная, например, для серии галенитов с различным содержанием в них примеси серебра (от 0 до 2%), состоит из двух частей: кривой *AB* и прямой *BC* (см. рис. 19, *а*). Кривая *AB* отвечает ряду образцов галенитов, у которых микротвердость повышается (от 64 до 95 по Виккерсу) в зависимости от увеличения в них изоморфной примеси серебра в пределах от 0 до 0,6—0,7%. При увеличении содержания серебра от 0,6 до 2% микротвердость повышается лишь незначительно (до 100 по Виккерсу), на графике эта зависимость условно выражена отрезком прямой *BC*. В образцах галенита с содержаниями серебра более 0,6—0,7% постоянно наблюдались микровключения серебросодержащих минералов. Следовательно, точка перегиба *B* на рассматриваемой диаграмме может указывать на предел изоморфного вхождения примеси серебра в галенит.

8. УПРУГИЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

При изучении рудоносности различных пород часто наблюдаются явления, когда породы одного и того же состава характеризуются различным содержанием полезных компонентов или даже при одинаковом их количестве

они по-разному ведут себя при процессах обогащения. Для понимания причин подобных явлений важно изучать упругие свойства горных пород.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОБ УПРУГИХ СВОЙСТВАХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Упругостью называется свойство сплошных сред сопротивляться изменению формы и размеров под действием внешних напряжений и восстанавливать первоначальную форму и размеры при снятии напряжений без остаточных деформаций. Несмотря на то что минералы и горные породы — многокомпонентные системы, состоящие из скелета (твердая фаза) и пор, заполненных жидкостью и газом, при малом значении последних горные породы подчиняются линейной зависимости между прилагаемым напряжением и деформацией. Вводя понятие «сплошной среды», полагают, что в элементарном объеме, в котором протекает процесс, среда однородна, а сам процесс может быть описан уравнением Гука, справедливым для изотропного тела. Все эти рассуждения подводят к понятиям напряжение и деформация.

Напряжение — это нагрузка, отнесенная к единице площади, оно выражается формулой $\sigma = P/F$, где σ — напряжение; P — нагрузка; F — площадь.

Приложение напряжения к элементарному объему вызывает деформацию вещества. Деформация — это величина удлинения при растяжении или укорочения при сжатии, отнесенная к начальной длине и выражаемая формулой $\varepsilon = \Delta l/l$, где ε — деформация; Δl — полное удлинение или укорочение; l — начальная длина. При малых напряжениях и деформациях с малой длительностью процессов связь между напряжением и деформацией выражается зависимостью

$$\varepsilon = \frac{3(1-2\mu)}{E}\sigma,$$

где E — модуль Юнга, Па; μ — коэффициент Пуассона.

Модуль Юнга характеризует сопротивление тела механическому воздействию и определяется по формуле $E = \sigma/\varepsilon$. Модуль Юнга характеризует жесткость материала. Следует четко подразделять жесткость и прочность материала. Жесткость, определяемая модулем Юнга, показывает, насколько податлив материал, а прочность характеризуется напряжением, необходимым для того, чтобы этот материал разрушить.

Коэффициент Пуассона является показателем пропорциональности между деформациями в продольном и поперечном направлениях при одностороннем сжатии или растяжении и выражается зависимостью:

$$\frac{\Delta d}{d} = \mu\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta dl}{d\Delta l},$$

где Δd — полное поперечное сокращение образца; d — первоначальный поперечный размер образца.

Горные породы вследствие своей анизотропности характеризуются более сложной зависимостью между напряжением и деформацией, чем это определяется формулами закона Гука. Значения модуля E и предела упругости зависят от направления. Для строгого описания физических свойств анизотропных сред применяют тензорное исчисление. С этой целью в пласте или массиве пород выделяется достаточно малый элемент, имеющий форму куба, ребра которого сориентированы в ортогональной системе и обозначаются d_x, d_y, d_z. В результате приложения внешних усилий напряженное состояние будет характеризоваться нормальными напряжениями (компонентами нормального напряжения) σ_x, σ_y, σ_z и касательными напряжениями (компонентами касательного напряжения) τ_{xy}, τ_{yx}, τ_{yz}, τ_{zy}, τ_{zx}, τ_{xz}, приложенными к граням куба и действующими в соответствующих направлениях.

Совокупность девяти компонент напряжений полностью характеризует

напряженное состояние в малом элементе тела. Эта совокупность образует тензор напряжений, записываемый в виде

$$T_\sigma = \begin{Vmatrix} \sigma_x & \tau_x & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{Vmatrix}.$$

Приложение напряжения к элементарному объему тела вызывает деформацию. Компоненты смещения в направлениях x, y, z обозначаются соответственно u, v, w. Относительные изменения длин соответствующих ребер граней определяются величинами $\varepsilon_x = \frac{du}{dx}$, $\varepsilon_y = \frac{du}{dy}$, а угол сдвига — величиной $\gamma_{xy} = \frac{dv}{dx} + \frac{du}{dy}$. Для других граней куба имеем соответственно $\varepsilon_z = \frac{dw}{dz}$, $\gamma_{yz} = \frac{dv}{dz} + \frac{dw}{dy}$, $\gamma_{xz} = \frac{du}{dz} + \frac{dw}{dx}$. Шесть величин: ε_x, ε_y, ε_z, γ_{xy}, γ_{yz}, γ_{zx} являются компонентами деформации, полностью определяющими деформацию в данной точке тела. Смещения в точке тела определяются вектором, имеющим компоненты u, v, w. Тензор деформации записывается в виде

$$T_\varepsilon = \begin{Vmatrix} \varepsilon_x & \frac{1}{2}\gamma_{xy} & \frac{1}{2}\gamma_{xz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{xy} & \varepsilon_y & \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{xz} & \frac{1}{2}\gamma_{yz} & \varepsilon_z \end{Vmatrix}.$$

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ

Упругие характеристики могут быть получены статическим или динамическими методами. Статическим методом при сжатии или изгибе непосредственно определяется модуль Юнга, при кручении — модуль сдвига и при сжатии — коэффициент Пуассона. По полученным данным вычисляются сейсмические характеристики — скорости продольной и поперечной волн. Статический метод весьма трудоемок в связи с необходимостью изготовления стандартных образцов правильной формы и наклейки на них тензодатчиков. Подробное описание статического метода имеется в работе [67].

Динамические методы базируются на ударном возбуждении в испытываемом образце волновых колебаний и измерении времени их пробега. Наиболее распространен импульсный метод. Преимущество его перед другими динамическими методами (резонансный, оптический, метод клина) заключено в его универсальности. Теоретические основы, определяющие закономерности распространения различного рода упругих волн, подробно рассматриваются в специальных работах Л. Кнопова, И. С. Берзон, О. И. Силаевой.

В настоящее время применяются ультразвуковые приборы ИПА, ИКЛ, Р5-1А и УЗИС-ЛЭТИ. В применяемых методиках определяются продольные (v_p) волны сжатия, поперечные (v_s) волны сдвига или кручения и поверхностные (v_R) волны (волны Рэлея).

Связь между скоростями распространения упругих волн и упругими модулями описывается следующими формулами:

$$v_p = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}} = \sqrt{\frac{K_{сж} + \frac{4}{3}G}{\rho}};$$

$$v_s = \sqrt{\frac{E}{\rho 2(1+\mu)}} = \sqrt{\frac{G}{\mu}};$$

$$\frac{v_p}{v_s} = \sqrt{\frac{2(1-\mu)}{1-2\mu}},$$

где ρ — плотность породы; G — модуль сдвига; $K_{сж}$ — модуль всестороннего сжатия.

Модуль сдвига, устанавливающий пропорциональность между касательными напряжениями и соответствующей деформацией ($G=\rho v_s^2$), и модуль всестороннего сжатия, определяющий пропорциональность относительного объемного сжатия при условии равенства нормальных напряжений $K_{сж}=E/[3(1-2\mu)]$, для анизотропных тел не определяются.

Принцип работы импульсной переносной аппаратуры (ИПА, ИКЛ, Р5-1А) заключается в следующем. На излучающий пьезодатчик подается импульс напряжения, который приводит к ударному возбуждению пьезодатчика на собственной частоте. Эти импульсы пьезодатчик излучает в исследуемую среду. Одновременно происходит развертка луча электронно-лучевой трубки (ЭЛТ) по горизонтали. После прохождения импульса через образец он принимается приемным пьезодатчиком, усиливается и подается на ЭЛТ на вертикальные пластины, вызывая отклонение луча от горизонтали. Для удобства визуального отсчета луч раздвоен, на верхний подается марка момента посылки и прихода импульса, прошедшего через среду (сейсмограмма), на нижний — маркировка времени, имеющая вид линейки с делениями 2 и 10 мкс.

Пьезоэлектрические излучатель и приемник представляют собой съемные датчики поршневого типа с блоком кристаллов сегнетовой соли размером 4×4×4; 2×2×2; 1×1×1; 1×1×0,6 см, колеблющиеся с резонансной частотой соответственно 35, 70, 140 и 240 кГц. В настоящее время стали все чаще применять датчики из пьезокерамики ЦТС-19.

Для создания хорошего контакта пьезодатчика с образцом поверхность в местах приложения датчика шлифуют и смазывают вазелином или петролатумом. Для малопористых образований применяют машинное масло и другие жидкие смазочные материалы.

Для идентичности результатов измерений нужно всегда учитывать отношение поперечных размеров образца d и длину волны λ. Это отношение должно быть $d/\lambda>1$, тогда скоростные характеристики будут соответствовать распространению скорости в безграничной среде, т. е. в массиве.

Определение скоростей v_p, v_s, v_R импульсным методом осуществляется по двум методикам: прозвучивания и профилирования.

При методике прозвучивания образец находится между излучателем и приемником. Прямая продольная волна (v_p) определяется по первому вступлению упругих колебаний. Скорость ее вычисляется по формуле

$$v_p = l/(t-\Delta t),$$

где v_p — скорость продольной волны, м/с; l — длина образца, мм; t — время первого вступления, с; Δt — время задержки импульса в аппаратуре, которое определяется по времени прохождения импульса при сомкнутых датчиках, с.

Оценка точности определения скорости зависит от точности определения первого вступления и рассчитывается по формуле

$$(\delta v)_t = \frac{L}{(t-\Delta t)^2}\,\delta t = v\frac{\delta t}{t},$$

где δt — ошибка определения времени первого вступления, которая зависит от разности первого вступления. Обычно с целью уменьшения δt измерения проводят на максимальной развертке и применяют более высокую частоту маркирующего напряжения.

Методика продольного профилирования несколько более трудоемка, но имеет преимущество: все упругие параметры измеряются без смены датчиков. Непосредственно измеряются скорости продольной v_p и поверхностной v_R волн. При работе датчик-излучатель устанавливается неподвижно, а при-

емник передвигается по прямой линии выбранного профиля через равные расстояния (чаще всего через 0,5 см). Для этого на образце пришлифовывается ровная площадка 10—15 см длиной.

Определив время первого вступления импульса и время первых фаз упругих колебаний, для каждой точки строят годограф — графическую зависимость между временем распространения импульса и проходимым им расстоянием при прямом и обратном ходе (рис. 20). Измерение волны v_p про-

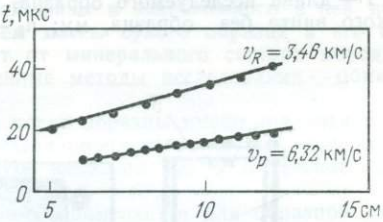


Рис. 20. Годографы продольных (v_p) и поверхностных (v_R) волн, полученные методом профилирования в образце габбро

изводится при максимальном усилении импульса, а волны v_R — при минимальном импульсе. При постройке годографа измерение начинают на расстоянии от излучателя до приемника 4—5 см. С помощью номограммы Кнопова и соотношения v_R/v_p находят коэффициент Пуассона μ и отношение v_s/v_p. Из последнего соотношения определяется скорость поперечных (v_s) волн. Затем по формулам рассчитываются модули упругости (E, G, $K_{сж}$). Оценка относительной погрешности при продольном профилировании в определении скоростей по фазовым годографам может быть проведена по формуле

$$\frac{\delta v}{v} = \delta t \frac{v\sqrt{12}}{\sqrt{\frac{L}{d}(L+d)(L+2d)}},$$

где $\delta v/v$ — предельная относительная ошибка в определении скорости; L — база измерения; d — расстояние между соседними точками годографа; v — скорость распространения упругих волн; δv — предельная вероятная ошибка измерения скорости; δt — предельное отклонение времени пробега волны от осредняющей прямой.

Методика прозвучивания на приборе УЗИС-ЛЭТИ приспособлена для измерения скоростей ультразвука на малых образцах (рис. 21). Принцип работы прибора основан на сравнении времени распространения ультразвука в образце и эталонной жидкости, для которой известна скорость распространения упругих волн. В качестве датчиков использованы кварцевые пластины, ориентированные по X-срезу для продольных и Y-срезу для поперечных волн. Меняя датчики, определяют продольные (v_p) либо поперечные (v_s) волны.

Импульсы ультразвуковых колебаний, преобразованные приемными пьезопластинами в электрические колебания, подаются на усилитель прибора и наблюдаются на электронно-лучевой трубке. Микрометрическим винтом эталонной линии изменяются расстояния между пьезопластинами и, следовательно, время прохождения ультразвукового импульса через эталонную линию. При измерениях совмещают, вращая микрометрический винт, изображение импульсов на экране прибора, тем самым уравнивают время прохождения ультразвука через эталонную и измерительную линии. Таких отсчетов производят два: первый — без образца в измерительной линии, второй — с образцом. Разница времени прохождения ультразвука в измерительной линии без образца и с образцом определяется по длине столба жидкости, в котором время прохождения ультразвука соответствует времени прохождения в образце.

Зная длину образца l, скорость распространения упругих колебаний в эталонной линии $v_{эт}$ и длину столба жидкости L, в котором время пробега упругих колебаний соответствует времени прохождения через образец, скорость упругих колебаний в образце $v_{обр}$ определяется по формуле

$$v_{обр} = \frac{l}{n_1 - n_2} v_{эт},$$

где l — длина исследуемого образца, мм; n_1 — отсчет по шкале микрометрического винта без образца, мм; n_2 — отсчет по шкале микрометрического

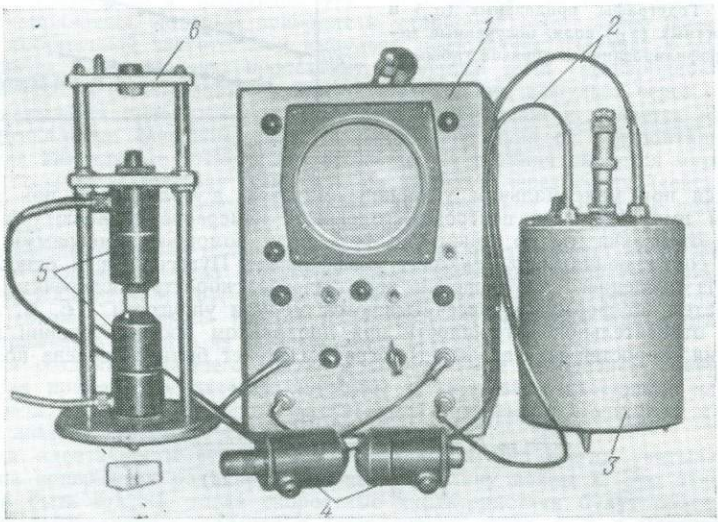


Рис. 21. Ультразвуковой прибор УЗИС-ЛЭТИ.

1 — электронный блок; *2* — соединительные кабели; *3* — эталонная линия; *4* — датчики поперечных колебаний; *5* — датчики продольных колебаний; *6* — станина измерительной линии

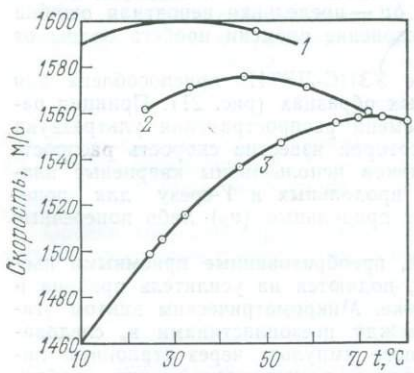


Рис. 22. График зависимости скорости ультразвуковых волн в эталонной жидкости от окружающей температуры.

1 — 22 см³ этилового спирта в 100 см³ воды; *2* — 16 см³ этилового спирта в 100 см³ воды; *3* — дистиллированная вода

винта с образцом, мм. Скорость распространения ультразвуковых колебаний в эталонной жидкости $v_{эт}$ определяется по графику (рис. 22).

При измерении скоростей поперечных волн (v_s) необходимым условием является совпадение плоскостей поляризации датчиков, что достигается вращением верхнего датчика до получения максимальной амплитуды сигнала измерительной линии на экране прибора. При измерении продольных волн

(v_p) поперечное сечение образца должно удовлетворять условию распространения звуковых импульсов в образце, как в безграничной среде. Для этого необходимо, чтобы поперечные размеры образца превышали длину волны не менее чем в 2,5 раза. Для поперечных волн это правило не обязательно.

Интерпретация упругих свойств, особенно горных пород, производится в совокупности с данными по плотности и пористости. Показатель плотности пород также входит в расчетные формулы при вычислении скоростей продольных и поперечных волн.

Плотность — масса единицы твердой фазы и заключенного в ней порового флюида. Определяется отношением массы сухого образца к его объему. Следовательно, плотность зависит от минерального состава породы и ее пористости. Наиболее распространенные методы исследования — обмер и гидростатическое взвешивание.

Обмер производится в том случае, когда образцы имеют правильную геометрическую форму. Масса сухого образца определяется путем взвешивания после высушивания его при температуре не выше 105 °С в течение 24 ч. Плотность рассчитывается с точностью до 0,02 г/см³.

Метод гидростатического взвешивания применяется для образцов любой формы. Для этого образцы пришлифовываются с целью удаления неровностей, затем высушиваются до постоянной массы и взвешиваются на технических или аналитических весах, насыщаются водой или аполярной жидкостью, взвешиваются влажными в воздухе и затем гидростатическим методом в сосуде с жидкостью, которой насыщен образец. Расчет ведут по формуле

$$\rho = \frac{P_с}{P_н - (P_ж - P_{пр})} (Qt - \lambda),$$

где $P_с$ — масса сухого образца, г; $P_н$ — масса насыщенного образца, г; $P_ж$ — масса образца в жидкости, г; $P_{пр}$ — масса проволоки, применяемой при гидростатическом взвешивании; $(Qt-\lambda)$ — поправка на разницу температур и на взвешивание в воздухе. Для обычных комнатных температур 18—22 °С поправка равна 0,997.

Пористость — совокупность свободного пространства в единице объема. Различают общую ($П_{общ}$), или истинную, и эффективную ($П_{эфф}$) пористости. Общая пористость характеризует сумму всех пустот в породе или минерале. Эффективная пористость составляет часть открытых пор, по которым циркулируют растворы и газы.

Общая пористость $П_{общ}$ (в %) рассчитывается по формуле

$$П_{общ} = \frac{\gamma - \rho}{\gamma} 100\%,$$

где γ — плотность твердой фазы, г/см³; ρ — плотность породы, г/см³.

Эффективная пористость определяется путем насыщения пород жидкостью. Для этого из каждой пробы алмазной пилой вырезается три параллелепипеда размером около 1×2×3 см. Грани образцов пришлифовываются, затем образцы, предварительно высушенные при температуре 105 °С, взвешиваются на аналитических весах с точностью до 0,01 г. Свободное водонасыщение жидкостью продолжается в течение 30—45 сут до постоянной массы. Применяется ускоренное водонасыщение под форвакуумом при остаточном разряжении 13,33 Па. Насыщенные образцы взвешиваются влажными в воздухе и в жидкости. Расчет ведется по формуле

$$П_{эфф} = \frac{P_н - P_с}{P_н - P_ж} 100,$$

где $П_{эфф}$ — эффективная пористость, %; $P_н$ — масса насыщенного образца, г; $P_с$ — масса сухого образца, г; $P_ж$ — масса образца в жидкости, г.

Закрытая пористость вычисляется путем вычитания эффективной пористости из общей.

АНИЗОТРОПИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ

Для кристаллов анизотропия упругих свойств увеличивается с усложнением их внутренней структуры. Упругие свойства кристаллов выражаются через коэффициенты C_{il} (модуль упругости) и S_{il} (упругий коэффициент), собирательно называемые упругими постоянными, или упругими константами. Расчеты модулей упругости производятся из измерения скоростей ультразвука в кристаллах. Положения направления смещения, в которых могут распространяться чисто продольные и сдвиговые волны, зависят от симметрии среды и связаны с положением симметрии в кристалле. Модули упругости кристаллов всех классов симметрии, за исключением триклинной, можно определять исходя из измерений скорости волн в шести неэквивалентных кристаллографических направлениях: [100], [010], [001], [110], [101], [011]. Упругая анизотропия в силикатах растет от ортосиликатов через цепочные, ленточные, слоистые к каркасным структурам. В плагиоклазах скорости упругих волн и модули упругости линейно возрастают с увеличением номера плагиоклаза.

В горных породах анизотропия упругих свойств в значительной мере зависит от степени упорядоченности в расположении основных породообразующих минералов и направлении ориентировки микротрещиноватости. В работах [24, 58] была показана роль петроструктурных факторов в формировании упругой анизотропии горной породы. В мономинеральных карбонатных породах, прошедших стадию пластической деформации (мраморы) и характеризующихся малой пористостью (менее 1%), максимальный вектор

Таблица 13

Средние физические параметры гранитоидов среднеглубинной фации

Интрузив, порода	Число проб	ρ, г/см³	$П_{эфф}$, %	v_p, км/с	v_s, км/с	$E \cdot 10^5$, МПа	μ	v_p/v_s	Деформация
Дашкесанский, гранодиориты	20	2,61	2,10	5,10	3,30	0,71	0,20	1,58	Породы недеформированы
Мегринский, граниты, гранодиориты	21	2,58	1,56	4,81	2,79	0,53	0,25	1,72	Пластическая
Эльджуртинский, граниты	27	2,60	1,74	3,36	2,34	0,43	0,23	1,44	Хрупкое разрушение

скорости v_p совпадает по направлению с преимущественной ориентировкой кристаллов кальцита по оси $[10\bar{1}0]$. Скорость v_p в кальците по этому направлению наибольшая и равна 7340 м. Для пород с хаотическим расположением кристаллов минералов в породе (пелитоморфные известняки) и пород, прошедших деформацию в хрупком режиме с образованием микротрещин (доломиты), максимальный вектор скорости v_p совпадает с ориентировкой поровых каналов (известняки) или ориентировкой микротрещин (доломиты). Эти породы характеризуются сравнительно высокими показателями пористости, равными соответственно 4 и 7%, а также высокой анизотропией проницаемости.

Специальными петрофизическими исследованиями на гранитоидах была показана зависимость анизотропии скорости распространения продольных волн от петроструктурных факторов [24]. Макроскопически однородные гранитоиды по упругим свойствам можно разделить на три типа. Оценку упругих свойств и упругую анизотропию можно выразить графически сравнением векторов скорости v_p (рис. 23), если скорость ультразвуковых волн измерялась методом профилирования, либо по отношению v_p/v_s (табл. 13), если скорость ультразвуковых волн измерялась методом прозвучивания.

Изотропные и слабоанизотропные гранитоиды принадлежат к недеформированным образованиям (см. рис. 23, *а*). Они характеризуются почти одинаковой длиной векторов в разных направлениях, и по сравнению со средним значением скорости $v_{p_{ср}}$ отношение v_p/v_s у них равно 1,58—1,60. Под микроскопом в этих породах отмечается хаотическое расположение минеральных зерен и отсутствие деформаций в минералах. Гранитоиды, прошедшие пластическую деформацию (см. рис. 23, *б*), характеризуются наличием преимущественных ориентировок минеральных составляющих в одном или

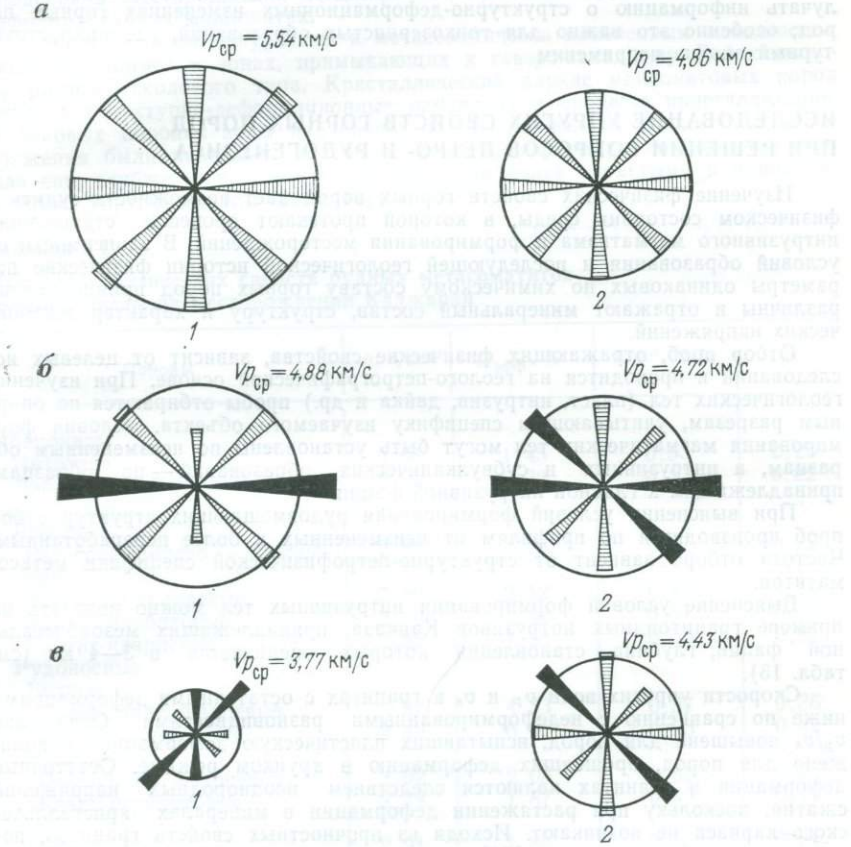


Рис. 23. Анизотропия скорости («роза скоростей»), замеренная методом профилирования на плоскости в деформированных гранитоидах:

а — недеформированные: *1* — гранодиорит, *2* — граносиенит; *б* — деформированные пластически: *1* — гранито-гнейс, *2* — гранит гнейсированный; *в* — деформированные хрупко: *1*, *2* — гранодиорит

нескольких направлениях и элементами пластической деформации в минералах, хрупкие нарушения в виде трещин скалывания и отрыва здесь играют резко подчиненную роль. Максимальный вектор скорости v_p отражает направление преимущественной ориентировки минеральных составляющих, v_p/v_s у них больше 1,60. Третья группа гранитоидов претерпела деформацию в хрупком режиме (см. рис. 23, *в*). Под микроскопом в минералах этих пород развиты преимущественно хрупкие нарушения в виде микротрещин. Максимальный вектор скорости v_p в этих породах отражает направление

ориентировки микротрещин, отношение v_p/v_s для них меньше 1,58, характерно также резкое падение среднего значения скорости v_p.

Экспериментальными исследованиями установлено, что деформация в пластическом режиме происходит в условиях сжатия при осевых нагрузках, составляющих до 75% от максимальной осевой нагрузки, приводящей к разрушению породы в целом. Преимущественно хрупкие нарушения возникают при осевых нагрузках, близких к разрушающим, и обусловлены вторичным разуплотнением структуры породы после пластической деформации [24].

Изучение упругих свойств горных пород и их анизотропии позволяет получать информацию о структурно-деформационных изменениях горных пород; особенно это важно для тонкозернистых образований, где микроструктурный анализ неприменим.

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ РЕШЕНИИ ВОПРОСОВ ПЕТРО- И РУДОГЕНЕЗИСА

Изучение физических свойств горных пород дает возможность судить о физическом состоянии среды, в которой протекают процессы становления интрузивного магматизма и формирования месторождений. В зависимости от условий образования и последующей геологической истории физические параметры одинаковых по химическому составу горных пород принципиально различны и отражают минеральный состав, структуру и характер тектонических напряжений.

Отбор проб, отражающих физические свойства, зависит от целевых исследований и проводится на геолого-петрографической основе. При изучении геологических тел (пласт, интрузив, дайка и др.) пробы отбираются по опорным разрезам, учитывающим специфику изучаемого объекта. Условия формирования магматических тел могут быть установлены по неизмененным образцам, а интрузивных и субвулканических образований — по образцам, принадлежащим к главной интрузивной фации.

При выяснении условий формирования рудовмещающих структур отбор проб производится по профилям от неизмененных к более переработанным. Частота отбора зависит от структурно-петрофизической специфики метасоматитов.

Выяснение условий формирования интрузивных тел можно показать на примере гранитоидных интрузивов Кавказа, принадлежащих мезоабиссальной фации, глубина становления которых оценивается в 3—4 км (см. табл. 13).

Скорости упругих волн v_p и v_s в гранитах с остаточными деформациями ниже по сравнению с недеформированными разновидностями. Отношение v_p/v_s повышено для пород, испытавших пластическую деформацию, и понижено для пород, прошедших деформацию в хрупком режиме. Остаточные деформации в гранитах являются следствием неоднородных напряжений сжатия, поскольку при растяжении деформации в минералах кристаллического каркаса не возникают. Исходя из прочностных свойств гранитов, полученных экспериментально [24], можно оценить осевые напряжения, вызвавшие деформацию. В условиях мезоабиссальной фации литостатическая нагрузка составляет 10^8 Па. Предел прочности на сжатие гранитов в этих условиях повышается и равен $(5{,}4—5{,}6)\cdot 10^8$ Па. Следовательно, для гранитов, претерпевших пластическую деформацию при быстрых скоростях деформации, осевые напряжения не превышали $4\cdot 10^8$ Па, а для пород, подвергшихся хрупкому разрушению, они были несколько больше.

Формирование благоприятных для рудоотложения структур гидротермальных месторождений зависит в значительной мере от физических свойств пород. Упругие и деформационные свойства предопределяют характер структуры и ее положение в определенных геологических позициях. Возникновение рудовмещающих структур обусловлено первичной физической контрастностью, которая закладывается либо при формировании вулканогенно-осадочных толщ, либо при деформации пород в условиях неоднородного сжатия. Однако окончательное становление структуры и формирование рудных

залежей происходят при гидротермально-метасоматических изменениях рудовмещающих пород в предрудную и рудную стадии. Первичная контрастность в стратифицированных образованиях приводит к формированию пластовых рудных залежей. Непременным условием образования пластовых рудных тел является наличие повышенной пустотности, не изменяющейся по простиранию. Физическая контрастность, возникшая при деформации, обусловлена развитием микротрещиноватости, приуроченной к боковым породам нарушений по сколу. В них размещаются прожилково-вкрапленные руды.

В качестве примера приведем результаты исследований на медно-молибденовом месторождении Каджаран в Армении. Оруденение залегает в деформированных монцонитах.

Рудные залежи приурочены к метасоматически измененным монцонитам, располагающимся в зонах, примыкающих к северо-западному Дебаклинскому разлому сколового типа. Кристаллический каркас монцонитовых пород испытал структурно-деформационные изменения в процессе кристаллизации. В боковых породах зоны нарушений по Дебаклинскому разлому, где напряжения были повышены за счет подвижек, деформация монцонитов прошла еще глубже, в результате породы стали более пористыми и в них понизились упругие модули (табл. 14).

Таблица 14

Изменение физических свойств рудных метасоматитов по монцонитам на месторождении Каджаран

Породы	ρ, г/см³	$П_{эфф}$, %	$E \cdot 10^5$, МПа	μ
Монцониты	2,66	1,45	0,53	0,25
Интрузив	2,63	2,32	0,47	0,22
Дебаклинский разлом				
Метасоматиты				
Ранние				
Роговообманково - кварцевые	2,88	1,75	0,41	0,22
Турмалин-кварцевые	2,89	2,12	0,45	0,18
Эпидот-альбитовые	2,80	1,48	0,51	0,17
Биотит-кварцевые	2,85	1,80	0,38	0,21
Рудоносные				
Бедные				
Полевошпат-кварцевые	2,57	4,33	0,37	0,36
Кварц-серицитовые	2,49	6,01	0,23	0,42
Богатые				
Полевошпат-кварцевые	2,92	2,03	0,58	0,28
Кварц-серицитовые	2,74	1,87	0,43	0,19
Поздние				
Березитовые	2,91	1,80	0,36	0,21
Аргиллизитовые	2,51	4,30	0,33	0,26

Послемагматические наиболее ранние образования, представленные роговообманковыми, турмалиновыми, эпидот-альбитовыми и биотитовыми метасоматитами, характеризуются увеличением плотности, уменьшением пористости и упругости. Таким образом, в результате образования ранних метасоматитов интрузивные монцониты стали по упругим свойствам и пористости физически контрастными.

Рудоносные метасоматиты локализуются как в наиболее пористых монцонитах, так и в участках распространения гидротермально-метасоматических образований ранних формаций. Кварц-полевошпатовые и кварц-серицитовые метасоматиты, бедные оруденением, формировались в стадию выщелачивания, а жилы и прожилки — в стадию отложения рудообразующего

процесса. При формировании метасоматитов рудных формаций протекали два взаимосвязанных, но по-разному действующих на вмещающие породы процесса. С некоторым опережением происходило образование метасоматитов полевошпат-кварц-молибденитовой и кварц-серицит-халькопиритовой формаций бедных минерализаций. При этом метасоматиты отличались резко повышенной пористостью и резко пониженной упругостью. Эти метасоматиты при действующих напряжениях были более способны к деформациям и в связи с большей пустотностью являлись весьма благоприятной средой для циркуляции растворов и концентрации рудных минералов, образующихся главным образом в стадию отложения рудоносных гидротермально-метасоматических процессов.

Метасоматиты поздних формаций — березитовой и аргиллизитовой — являются наложенными на все более ранние. Формирование березитов сопровождалось значительным привносом, что и сказалось на увеличении плотности, за счет образования рудных минералов — галенита и сфалерита. Процесс аргиллизации, наоборот, сопровождался существенным выносом из пород петрогенных и рудных элементов, что также сказалось на уменьшении значений их физических параметров.

9. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

Минералы, помещенные в магнитное поле, приобретают магнитный момент или намагниченность, которая выражается формулами

$$I = \varkappa H; \qquad \sigma = \chi H,$$

где I — объемная намагниченность, А/м; $\varkappa$ — объемная магнитная восприимчивость; σ — удельная намагниченность, А·м²/кг; χ — удельная магнитная восприимчивость, м³/кг; H — напряженность внешнего магнитного поля, А/м.

Минералы в зависимости от поведения в магнитном поле принято делить на слабомагнитные и сильномагнитные. К слабомагнитным относятся диа- и парамагнитные минералы, а также часть антиферромагнитных, у которых магнитная восприимчивость значительно меньше единицы. Абсолютные значения удельной магнитной восприимчивости χ находятся в пределах 10^{-6}—10^{-9} м³/кг. У диа- и парамагнитных минералов магнитная восприимчивость — величина постоянная и не зависит от напряженности магнитного поля при любой температуре, поэтому χ для этих минералов является основной характеристикой. Антиферромагнитные минералы при комнатной температуре ведут себя, подобно парамагнитным, но в низкотемпературном интервале характеризуются сильным антиферромагнитным взаимодействием между парамагнитными ионами. Им соответствуют высокие значения χ, зависящие от напряженности магнитного поля. Подавляющее большинство природных минералов диа- и парамагнитны.

К сильномагнитным относятся минералы ферро-, ферри- и часть антиферромагнетиков. Магнитная восприимчивость χ этой группы минералов значительно больше единицы и достигает значений 10—10^6 м³/кг. Она зависит от напряженности магнитного поля и поэтому не может служить константой для сильномагнитных минералов. Зависимость χ от H используется для обнаружения в диа- и парамагнитных минералах сильномагнитных веществ, присутствующих в виде самостоятельной фазы.

Универсальность магнетизма открыла широкие возможности для его применения в минералогии. Различие в магнитных свойствах минералов позволяет использовать эти свойства как диагностические признаки, а также качественные и количественные индикаторы изоморфных и механических включений, окислительных процессов, структурных особенностей минералов. В ряде случаев магнитные параметры являются основой для количественных минералогических определений.

Магнитостатические методы используются при решении многих минералогических задач и при исследовании технологических свойств минерального сырья: для оценки чистоты мономинеральной фракции, усовершенствования режимов магнитной сепарации, исследования типоморфных особенностей

минералов, фазового анализа железных руд. В зависимости от характера магнитности минералов (диа-, пара-, ферро-, ферри-, антиферромагнетики) и от решаемых задач применяются различные магнитостатические методы, которые базируются на методах физики твердого тела.

МАГНИТОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СЛАБОМАГНИТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Для изучения магнитных свойств слабомагнитных минералов с успехом могут быть применены статические методы (Фарадея, Гуи) как наиболее стабильные. Определение статической магнитной восприимчивости слабомагнитных минералов основано на измерении силы, которая действует на образец, помещенный в магнитное поле. Определение по методу Фарадея ведут в неоднородном магнитном поле, а по методу Гуи — в однородном.

До настоящего времени отсутствуют точные измерения магнитной восприимчивости для многих слабомагнитных минералов. При исследованиях часто изучаются лишь единичные образцы, причем данные, полученные различными исследователями по одному и тому же минеральному виду, различны. Как правило, в описаниях отсутствует указание на примененную методику исследования, и поэтому не всегда ясна причина расхождений результатов. Чистота изучаемых образцов не контролируется измерениями при различных напряженностях магнитного поля, что иногда приводит к аномально высоким значениям определяемой магнитной восприимчивости и делает невозможным использование имеющихся в справочной литературе значений χ в качестве константы минерала.

Значительный вклад в изучение магнитных свойств слабомагнитных минералов внес В. М. Винокуров в 1958—1969 гг. Методом Гуи по способу Раби изучено более 40 минералов из различных классов и установлено, что анизотропия магнитной восприимчивости зависит от химического состава минералов и распределения ионов железа в кристаллической решетке.

В ВИМСе для измерения удельной магнитной восприимчивости слабомагнитных минералов был применен классический вариант метода Фарадея, не требующий навесок значительных размеров и более чувствительный. В настоящее время уже накоплен большой экспериментальный материал по исследованию магнитных свойств диа- и парамагнитных минералов методом Фарадея.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ О ДИА- И ПАРАМАГНЕТИЗМЕ

Причина диамагнетизма веществ — электромагнитная индукция молекулярных токов, вызываемая в электронных оболочках атомов внешним магнитным полем. Индуцированный магнитный момент образуется у всех атомов (ионов) и направление его всегда противоположно полю, что и определяет отрицательный знак диамагнитной восприимчивости [10].

Диамагнитную восприимчивость можно рассчитать на грамм-ион, исходя из состава минерала и предполагая, что магнитная восприимчивость подчиняется закону аддитивности [18], т. е.

$$\chi = \chi_1 p_1 + \chi_2 p_2 + \ldots + \chi_n p_n,$$

где χ_n — магнитные восприимчивости; p_n — массовые доли компонентов.

Диамагнетизмом обладают все вещества в природе, однако у многих из них он скрыт более сильным эффектом парамагнетизма или ферро- и ферримагнетизма, поскольку индуцированный диамагнитный момент всегда противоположен внешнему полю, а по абсолютной величине уступает собственному магнитному моменту парамагнитных ионов. Веществам, в состав которых входят парамагнитные ионы, свойственны положительные значения магнитной восприимчивости.

Вещество в парамагнитном состоянии характеризуется наличием у атомов постоянных магнитных моментов независимо от действия внешнего маг-

нитного поля. Обычно эти моменты разориентированы вследствие тепловых колебаний кристаллической решетки. При воздействии на парамагнетик внешнего магнитного поля напряженностью H происходит закономерная ориентировка магнитных моментов, что в итоге приводит к появлению результирующей статической намагниченности I, вектор которой ориентирован параллельно направлению магнитных силовых линий внешнего поля. В связи с тепловым движением атомов лишь небольшая часть магнитных моментов ориентируется вдоль внешнего магнитного поля. С понижением температуры их количество возрастает.

Классическая и квантово-механическая теории парамагнетизма приводят к одному и тому же выражению парамагнитной восприимчивости:

$$\chi = \frac{N}{3kT}\,\mu_B^2 q^2 \overline{j}\,(\overline{j}+1), \qquad (3)$$

где N — число Авогадро; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; q — фактор Ланде, характеризующий участие в магнетизме атомов (ионов) спиновых и орбитальных магнитных моментов; μ_B — магнетон Бора — единица измерения величины внешнего магнитного момента атомов; j — квантовое число, равное векторной сумме орбитального квантового числа L и спинового квантового числа S.

Это выражение теоретически объясняет закон Кюри и, учитывая наличие в нем многих постоянных величин, его можно записать в сокращенном виде:

$$\chi = C{:}T, \qquad (4)$$

где C — константа Кюри.

Величина $C=\frac{N}{3k}[\mu_B^2 q^2 j(j+1)]$ характеризует квадрат эффективного магнитного момента $P^2_{эфф}$, который определяется особенностями электронной структуры парамагнитного иона. Эффективный магнитный момент является необходимой величиной, с помощью которой можно сопоставить расчетные значения магнитной восприимчивости с измеренными, а также определить валентное состояние парамагнитных ионов. Возможность применения этих исследований в данном случае обусловлена различием эффективных магнитных моментов у ионов двух- и трехвалентного железа и марганца (например, $P_{эфф.\,Fe^{2+}}=4{,}9\mu_B$, $P_{эффFe^{3+}}=5{,}92\mu_B$).

Из уравнения (3) следует, что парамагнитная восприимчивость, как и диамагнитная, не зависит от напряженности внешнего магнитного поля, но является функцией температуры. Идеализированная форма температурной зависимости парамагнитной восприимчивости — формула 4, описывающая магнитно-разбавленные системы, в которых отсутствует взаимодействие между парамагнитными ионами — носителями магнетизма. В природных минералах такое явление наблюдается довольно редко. Чаще же магнитная восприимчивость следует закону Кюри — Вейсса:

$$\chi = C/(T-\theta), \qquad (5)$$

где θ — постоянная Вейсса, зависящая в основном от обменного и спин-орбитального взаимодействия между парамагнитными ионами [10, 57].

Удельная магнитная восприимчивость связана с концентрацией парамагнитных ионов C_i и эффективным магнитным моментом $P_{i\,эфф}$ соотношением [15]

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3k\,(T-\theta)} \Sigma \frac{P_i^2{}_{эфф} C_i}{M_i}, \qquad (6)$$

где M_i — атомная масса парамагнитного иона i-вида.

Если парамагнитные ионы в минерале находятся в состоянии существенного магнитного разбавления, то при расчете магнитной восприимчивости постоянная Вейсса принимается равной нулю. В этом случае, принимая $\theta=$

$=0$ и подставляя соответствующие числовые значения в постоянные величины (N, μ_B, k, T) формулы (6), получаем

$$\chi = 423{,}6\times10^{-9}\Sigma\frac{P_i^2{}_{эфф}C_i}{M_i}. \qquad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что магнитная восприимчивость минерала определяется концентрацией парамагнитных ионов C_i с учетом их различной парамагнитной природы.

Ниже перечислены основные магнитные характеристики парамагнитных минералов, определяемые при магнитостатических исследованиях:

магнитная восприимчивость χ, являющаяся для минералов величиной постоянной;

эффективный магнитный момент парамагнитного иона $P_{эфф}$, обусловленный особенностями его электронной структуры;

константа Кюри C, определяющая число магнетонов Бора, приходящихся на парамагнитный ион;

постоянная Вейсса θ, характеризующая обменное взаимодействие между парамагнитными ионами, т. е. распределение парамагнитных ионов в кристаллической решетке.

Получение указанных характеристик возможно при проведении точных измерений магнитной восприимчивости в полях различной напряженности и при различных температурах.

АППАРАТУРА

Нестандартная высокочувствительная установка дает возможность измерять магнитную восприимчивость слабомагнитных минералов методом Фарадея в интервале полей от $4{,}4\cdot10^5$ до $11{,}8\cdot10^5$ А/м и в области температур от 80 до 1000 К. Чувствительность метода по измерению χ—10^{-12} м^3/кг.

Установка состоит из следующих основных блоков.

а. Электромагнит ФЛ-1, напряженность поля которого достигает $11{,}8\cdot10^5$ А/м при зазоре между полюсами 40 мм и максимальном токе 10 А. Электромагнит питается от генератора постоянного тока с системой измерений и регистраций тока.

б. Специальные магнитные микровесы чувствительностью $2\cdot10^{-4}$ г.

в. Измерительные узлы: электромагнитная компенсирующая система, отсчетное устройство ПС-35, электронный автоматический потенциометр ЭПД-12.

г. Съемное нагревательное устройство для работы в вакууме от комнатной температуры до 800 °С и криостат, позволяющий проводить измерения χ образца в диапазоне от жидкого азота до комнатной температуры.

В литературе описано множество модификаций метода Фарадея, позволяющих достичь высокой чувствительности и точности измерений удельной магнитной восприимчивости. В зависимости от условий работы можно измерять силу, действующую на образец в горизонтальном или вертикальном направлениях [71].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

Исследуемый образец помещается в неоднородное поле электромагнита, создаваемое при помощи специальных полюсных наконечников, имеющих форму усеченного конуса диаметром 30 мм. Такая форма наконечников обеспечивает получение на достаточно большом интервале (6 мм) постоянного значения $H\frac{dH}{dx}$. Сила, действующая на помещенный в неоднородное магнитное поле образец, измеряется нулевым компенсационным методом. Для этого используется взаимодействие постоянного магнитика с полем специального соленоида, через который пропускается стабилизированный постоянный ток от выпрямителя ВС-26. Величина силы, при которой весы возвращаются в нулевое положение, детектируется как мера силы, действующей на об-

разец со стороны неоднородного магнитного поля. На установке возможно измерение наименьшей величины силы — порядка $n \cdot 10^{-5}$ Н.

При определении количественного содержания парамагнитных ионов в кристаллической решетке минерала и уточнения их магнитного упорядочения исследуемыми объектами могут быть кристаллы и порошковые пробы мономинеральной фракции массой от 5 до 100 мг, для обнаружения сильномагнитной минеральной фазы (магнетита, пирротина, гематита) — проба в любом виде массой 5 мг и менее.

Интервалы измеряемой величины χ от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-9}$ м^3/кг.

Воспроизводимость измерений оценивается при повторных измерениях χ в полях при четырех значениях напряженности, при этом среднее квадратическое отклонение $\pm 1\%$.

На правильность измерения влияет ряд факторов: точность весов, положение образца в межполюсном пространстве (отклонение его от вертикальности и горизонтальности) и юстировка оптического устройства, контролирующего отклонение весов от нулевого положения. Проверка правильности определения магнитной восприимчивости проводится по стандартным веществам (соль Мора, сернокислый никель, сернокислая медь и дистиллированная вода).

Время анализа экспрессной оценки сильномагнитной минеральной фазы — 10 мин; количественного определения парамагнитных ионов и формы их вхождения в кристаллическую решетку минералов — 30 мин; магнетохимического определения разновалентных парамагнитных ионов и их соотношений, а также уточнения характера магнитного упорядочения парамагнитных ионов в кристаллической решетке минералов — 4 ч.

Ограничения метода: а) содержание сильномагнитной фазы в исследуемом образце не должно превышать 1%; б) при определении соотношения парамагнитных ионов переменной валентности содержание данного элемента (Fe, Mn, TR, U и др.) должно быть более 1%; в) минимальное количество изоморфной примеси парамагнитных ионов, которое можно определить, используя магнитную восприимчивость, должно составлять не менее 0,1%.

ПРИМЕРЫ РЕШАЕМЫХ ЗАДАЧ

Определение формы вхождения примеси парамагнитных ионов (железа, марганца и др.) в состав минерала

Наличие в образце минеральных фаз железа (марганца) с различными магнитными свойствами обусловливает тот интегральный эффект, который наблюдается в минерале. В этом случае магнитная восприимчивость образца равна сумме магнитной восприимчивости диа- и парамагнитной составляющих $\chi_{\text{ист}}$ и магнитной восприимчивости $\chi_{\text{ф}}$, обусловленной ферро- или ферримагнитной примесью, — $\chi_{\text{эфф}} = \chi_{\text{ист}} + \chi_{\text{ф}}$.

Характер магнитной примеси парамагнитных ионов можно определить, изучая магнитную восприимчивость мономинеральной фракции в полях различной напряженности. По характеру зависимости χ от H судят о форме вхождения примеси (железа, марганца и др.) в исследуемые образцы. Если часть железа (марганца) присутствует в образце в виде примеси сильномагнитной минеральной фазы, то наблюдается зависимость χ от H. Если парамагнитный ион в минерале содержится в виде изоморфной примеси или в качестве главного минералообразующего компонента (минерал при этом является парамагнитным), то величина магнитной восприимчивости не зависит от напряженности магнитного поля. Ничтожное присутствие в минерале неизоморфной сильномагнитной примеси приводит к сильно завышенным значениям экспериментально полученной магнитной восприимчивости.

На присутствие ферро- и ферримагнитных примесей можно вводить поправку, заключающуюся в многократном измерении образца в магнитном поле (4,4; 7,0; 10,4 и $11{,}8 \cdot 10^5$ А/м). Поправка вводится из расчета, что в области насыщения у сильномагнитных веществ с увеличением напряженности магнитного поля χ уменьшается. Следовательно, в бесконечно больших полях H будет получено истинное значение магнитной восприимчивости, которое обеспечивается только вкладом от диа- или парамагнетизма. Так

как измерения проводятся в области средних полей (от $4{,}4 \cdot 10^5$ до $11{,}8 \times 10^5$ А/м), то для определения истинного значения магнитной восприимчивости строится график зависимости χ от $1/H$ (рис. 24) и истинное значение магнитной восприимчивости изученных минералов находится путем экстраполяции прямой $\chi = f(1/H)$ на ось χ, что соответствует $H \longrightarrow \infty$.

Средняя относительная погрешность графического определения χ равна $\pm 10\%$. Благодаря высокой чувствительности метода Фарадея содержание сильномагнитных веществ (магнетита, пирротина, гематита и др.), присутствующих в составе диа- и парамагнитных минералов в виде самостоятельной фазы, определяется с точностью 0,001%, что практически недоступно другим методам фазового анализа.

В таких диамагнитных минералах, как касситерит, кварц, полевые шпаты, парамагнитные ионы в количестве более 0,1% редко входят в кристаллическую решетку в виде изоморфной примеси. Положительные значения магнитной восприимчивости в этих минералах обусловлены в основном присутствием сильномагнитной минеральной фазы. На это указывает зависимость χ от H, и при пересечении с осью χ прямые $\chi = f(1/H)$ этих минералов экстраполируются в диамагнитную область (см. рис. 24, графики 1, 2, 3).

В большей части диамагнитных минералов — флогопите, мусковите, фенгите, маргарите, пиропе, гроссуляре, пирохлоре, кальците, сфалерите парамагнитные ионы (Fe, Mn, Cr, U, TR) чаще присутствуют в виде изоморфной примеси. Об этом свидетельствуют положительные значения χ, магнитная восприимчивость при этом не зависит от напряженности магнитного поля.

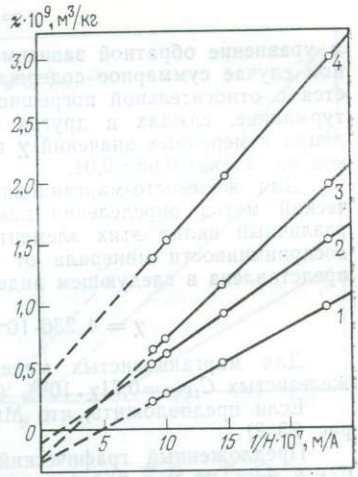


Рис. 24. Графическое определение истинной магнитной восприимчивости минералов:
для касситерита (*1*), кварца (*2*), полевого шпата (*3*) — $\lambda_{ист}$ диамагнитна; для пирита (*4*) — $\chi_{ист}$ парамагнитна

Современные исследования природы интегральной величины магнитной восприимчивости диа- и парамагнитных минералов показали, что нередко основной причиной вариаций в значении χ служат примеси сильномагнитных минералов, присутствующие в виде субмикроскопических включений (продукты распада твердых растворов, продукты изменения, тонковкрапленные включения других минералов). Избавиться от этих включений в процессе подготовки минерала к исследованию не всегда представляется возможным. Поэтому магнитные свойства многих диа- и парамагнитных минералов часто обусловлены не основным составом, а характером и содержанием сильномагнитной минеральной фазы. Следовательно, зная характер и количество входящих в минерал разнообразных примесей, можно целенаправленно и в широких пределах изменять суммарную (эффективную) величину магнитной восприимчивости, учитывать ее и определять истинное значение магнитной восприимчивости, обусловленное основным составом минерала.

Таким образом, магнитостатический метод может быть также успешно применен для определения чистоты мономинеральной фракции и усовершенствования режимов магнитной сепарации.

Количественное определение ионов в минерале по магнитной восприимчивости

У всех диамагнитных минералов и большей части парамагнитных (силикатов, сульфидов и др.) магнитная восприимчивость является функцией состава. Об этом свидетельствует хорошая сходимость экспериментальных зна-

чений магнитной восприимчивости с расчетными, вычисленными по формуле (7), исходя из содержаний в минерале определенных парамагнитных ионов. Следовательно, установление в минерале линейной зависимости от содержания парамагнитных ионов (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} и др.) позволяет по рассчитанным уравнениям регрессии оценивать суммарное содержание этих элементов с точностью, близкой к химическому анализу. Например, для зависимости $\chi = f(FeO)$ слюд (флогопита, мусковита, фенгита, маргарита) уравнение регрессии имеет вид

$$\chi = 1{,}70 \cdot 10^{-9} C - 0{,}25,$$

а уравнение обратной зависимости $C = f(\chi) - C_{\Sigma FeO} = 0{,}59\chi \times 10^9 + 0{,}15$. В данном случае суммарное содержание железа, пересчитанное на FeO, определяется с относительной погрешностью от 0,5 до 10%. В кальците, сфалерите, турмалине, слюдах и других силикатах рассчитанный коэффициент корреляции измеренных значений χ к суммарному содержанию парамагнитных ионов составляет $0{,}98 \pm 0{,}01$.

Для железисто-марганцовистых минералов можно использовать графический метод определения концентрации FeO и MnO, который учитывает различный вклад этих элементов в парамагнетизм. Зависимость магнитной восприимчивости минерала от содержания железа и марганца может быть представлена в следующем виде:

$$\chi = 4{,}236 \cdot 10^{-9} (0{,}334 C_{FeO} + 0{,}494 C_{MnO}).$$

Для марганцовистых минералов $C_{i\,MnO} = 0{,}48\chi \cdot 10^9$% (рис. 25, *1*), для железистых $C_{i\,FeO} = 0{,}71\chi \cdot 10^9$% (см. рис. 25, *3*).

Если предположить, что $MnO : FeO = 1$, то $C_{i\,FeO+MnO} = 0{,}58\chi \cdot 10^9$ % (см. рис. 25, *2*).

Предложенный графический метод успешно применен при определении $C_{i\,FeO+MnO}$ по χ в кальците, где отношение $MnO : FeO > 1$. При этом установлено, что если значение магнитной восприимчивости природного кальцита больше $5{,}0 \cdot 10^{-9}$ м³/кг, то в его составе обычно существенно преобладает марганец и для него подходит линия *1*. Если же χ природного кальцита меньше $5{,}0 \cdot 10^{-9}$ м³/кг, то содержание железа и марганца в нем практически одного порядка и для него подходит линия *2*.

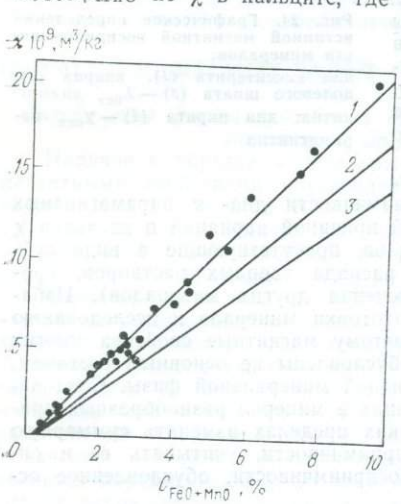


Рис. 25. Графическое определение содержания FeO+MnO в кальците по величине магнитной восприимчивости

Графический метод определения количества примеси FeO и MnO в кальците по величине магнитной восприимчивости чувствительней химического анализа, особенно в области малых концентраций. Точность химического анализа при измерении содержаний FeO+MnO от 0,01 до 1,0% составляет ±20—25%, больше 1% — ±10%; точность же определения FeO+MnO по величине χ — ±3—5% при содержании железа и марганца до 5%.

Присутствие в минерале только одного парамагнитного иона (либо железа, либо марганца и т. д.) позволяет проводить количественную оценку содержаний в нем FeO (MnO) и Fe_2O_3 (Mn_2O_3) по магнитной восприимчивости. Решение этой задачи возможно лишь при окислении всего закисного железа (марганца) в минерале и сопоставлении двух значений магнитной восприимчивости, измеренных в исходной пробе до (χ_1) и после ее окисления (χ_2). Одним из способов полного окисления железа (марганца) в твер-

дой фазе является отжиг вещества в окислительной атмосфере. Оптимальный режим термообработки подбирается индивидуально для каждого минерала, а полнота окисления контролируется другим методом (например, ЯГР-спектроскопией).

Данный вариант применим для турмалинов и других силикатов, поскольку нет необходимости вводить поправку на постоянную Вейсса для каждого образца. Для минералов класса силикатов постоянная Вейсса практически равна нулю. По магнитной восприимчивости, измеренной до отжига

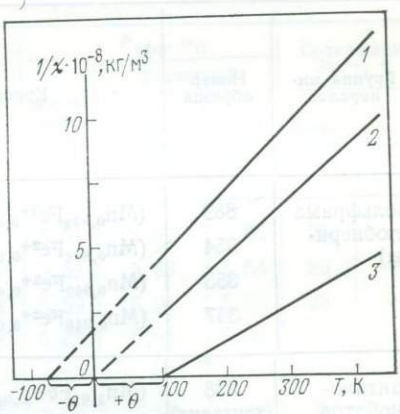


Рис. 26. График зависимости $1/\chi$ от T для веществ с различным магнитным упорядочением:

1 — групповое распределение парамагнитных ионов (антиферромагнитное упорядочение); *2* — статистическое распределение парамагнитных ионов; *3* — групповое распределение парамагнитных ионов (ферромагнитное упорядочение)

(χ_1) и после отжига (χ_2), рассчитывалась концентрация FeO и Fe_2O_3 в турмалине:

$$C_{FeO} = \frac{(\chi_2 - \chi_1)\cdot 10^9}{1{,}860 - 1{,}533};$$

$$C_{Fe_2O_3} = \frac{\chi_2 \cdot 10^9}{1{,}860} - \chi_1 \cdot 10^9.$$

Таким образом, магнитостатический метод позволяет оценивать содержание парамагнитных ионов в минералах с точностью, близкой к химическому анализу. Использование χ эффективно для оценки небольшого количества парамагнитных примесей и в связи с возможностью отличить изоморфную примесь от механической. Преимущества магнитостатического метода по сравнению с химическим анализом — его экспрессность и небольшое количество требуемого материала (5—20 мг).

Выяснение характера распределения парамагнитных ионов в кристаллической решетке минерала с учетом постоянной Вейсса

Парамагнитная восприимчивость зависит от температуры и определяется законом Кюри или Кюри — Вейсса. Минералы, подчиняющиеся закону Кюри ($\chi = C : T$), считаются идеальными парамагнетиками. В них парамагнитные ионы находятся в состоянии магнитного разбавления и почти не взаимодействуют между собой. В том случае, когда между парамагнитными ионами возникает взаимодействие, обусловленное главным образом обменным взаимодействием между спиновыми моментами электронов, магнитная восприимчивость описывается законом Кюри — Вейсса ($\chi = C/(T-\theta)$). Значение постоянной Вейсса определяется путем экстраполяции прямой $1/\chi = f(T)$ на ось T, К (рис. 26).

Постоянная Вейсса θ, учитывающая обменное взаимодействие между парамагнитными ионами, в зависимости от вида, концентрации ионов и по-

ложения их в решетке может изменять свое значение от положительного до отрицательного, а при определенном магнитном разбавлении — приближаться к нулю. При $\theta=0$ наблюдается статистическое распределение парамагнитных ионов в решетке минерала, при положительном значении θ — групповое распределение парамагнитных ионов с ферромагнитным упорядочением в области низких температур. Отрицательное значение приводит к

Таблица 15

Магнитные характеристики тантало-ниобатов, вольфрамитов

Группа минералов	Номер образца	Кристаллохимическая формула	Молекулярная масса
Вольфрама (гюбнериты)	889	$(Mn_{0,952}Fe^{2+}{}_{0,039}Fe^{3+}{}_{0,009}Ca_{0,018})_{1,018}W_{0,992}O_4$	302,1
	354	$(Mn_{0,886}Fe^{2+}{}_{0,082}Fe^{3+}{}_{0,003}Ca_{0,106})_{1,077}W_{0,974}O_4$	300,7
	355	$(Mn_{0,960}Fe^{2+}{}_{0,076})_{1,036}W_{0,987}O_4$	302,5
	357	$(Mn_{0,940}Fe^{2+}{}_{0,058}Ca_{0,026})_{1,024}W_{0,991}O_4$	302,2
Тантало-ниобатов	338 (танталит)	$(Mn_{1,02}Fe^{2+}{}_{0,04}Fe^{3+}{}_{0,01})_{1,07}\times$ $(Ta_{0,98}Nb_{0,97}Sn_{0,01})_{1,96}O_6$	424,3
	818 (танталит)	$(Mn_{0,95}Ca_{0,03}Mg_{0,01})_{0,99}\times$ $(Ta_{1,07}Nb_{0,92}Al_{0,01}Fe^{3+}{}_{0,01})_{2,01}O_6$	429,3
	585 (танталит)	$Mn_{1,06}(Ta_{1,93}Nb_{0,03}Fe^{3+}{}_{0,04})_{2,00}O_6$	507,0
	229 (воджинит)	$(Mn_{0,90}Fe^{2+}{}_{0,03})_{0,93}(Fe^{3+}{}_{0,03}Sn_{0,49}Tj_{0,01}\times$ $Ta_{0,41}O_{0,06})_{1,00}(Nb_{0,17}Ta_{1,83})_{2,00}O_8$	659,3

антиферромагнитному упорядочению. Следовательно, постоянную Вейсса можно использовать для уточнения структуры, выяснения положения парамагнитных ионов в кристаллической решетке минерала.

По величине постоянной Вейсса слабомагнитные минералы можно подразделить на три группы.

Минералы, близкие к идеальным парамагнетикам с величиной θ от —0 до ± 10 К. Постоянная Вейсса близка к нулю при выполнении одного из следующих условий:

а) парамагнитные ионы изоморфно замещают в минерале диамагнитные компоненты, в связи с чем они разобщены и не взаимодействуют между собой;

б) концентрация парамагнитных ионов в минерале не достигает предела, при котором проявляется обменное взаимодействие. Значение θ, не превышающее ± 10 К, установлено для турмалина, кальцита, пиропа, гроссуляра, флогопита, мусковита, фенгита.

Нормальные парамагнетики с $\theta \pm 60$ К. В качестве примера в табл. 15 приведены значения постоянной Вейсса для ряда изученных ми-

нералов из групп тантало-ниобатов и вольфрамита. Величина постоянной Вейсса для этих минералов не превышает 60 К и имеет отрицательные значения. Следовательно, минералы из групп тантало-ниобатов и вольфрамита следует отнести к нормальным парамагнетикам с групповым распределением парамагнитных ионов, которое ведет к антиферромагнитному упорядочению в области низких температур.

и содержание в них марганца

Условия обработки	$\chi \cdot 10^9$, м³/кг	$\chi_м \cdot 10^9$	$C_м$	θ, К	$P_{эфф} \cdot \mu_B$			Содержание Mn^{3+}, %	
					экспериментальный	расчетный		магнетохимия	РФС
						по химическому анализу	с учетом Mn^{3+}		
—	37,8	11419	3,92	—50	5,61	5,96	5,65	25	—
—	37,3	11216	3,79	—45	5,52	5,83	5,54	25	—
—	36,8	11132	3,90	—58	5,69	6,04	5,73	25	—
—	36,6	11061	3,81	—52	5,63	5,94	5,63	25	—
—	28,2	11965	4,12	—50	5,76	6,09	5,80	35	52,7
O_2 при 1200 °С	30,3	12856	3,48	—8	5,31		5,32	80	78,0
—	27,3	11720	3,67	—20	5,42	5,82	5,46	30	—
—	26,2	13283	4,62	—57	6,10		6,10	10	18,7
O_2 при 1200 °С	24,6	12472	4,29	—21	5,88	6,29	5,87	35	40
H_2 при 1200 °С	26,7	13537	4,78	—60	6,29		—	Н/о	11,2
—	19,8	13054	3,60	—1	5,39	5,74	5,38	40	45
O_2 при 1200 °С	20,2	13319	3,00	+26	4,92		4,91	90	78,7

Антиферромагнетики, у которых θ достигает величины порядка от —300 до —400 К. Из антиферромагнитных минералов изучены хромшпинелиды, ильмениты и гидроксиды железа. Постоянная Вейсса у этих минералов по сравнению с парамагнитными увеличивается на целый порядок.

Определение валентности и концентрации разновалентных парамагнитных ионов в минерале магнетохимическим методом

Магнетохимическая методика определения валентности парамагнитных ионов основана на учете различия $P_{эфф}$ двух- и трехвалентного железа, марганца и др., обусловленных особенностями их электронной структуры. Для Mn^{2+}, Fe^{3+} $P_{эфф}=5{,}92$ μ_B, для Mn^{3+}, Fe^{2+} $P_{эфф}=4{,}9$ μ_B. По углу наклона зависимости $1/\chi$ от температуры определяется константа Кюри (см. рис. 26), на основе которой рассчитывается суммарный магнитный момент парамагнитных ионов $n_B^{опыт}$, входящих в структуру исследуемого минерала:

$$n_B^{опыт} = 2{,}84\sqrt{C}\,.$$

Теоретическое значение суммарного эффективного магнитного момента формульной единицы каждого образца рассчитывается на основе кристаллохимической формулы по уравнению

$$(n_B^{теор})^2 = \Sigma x_i P_i^2{}_{эфф},$$

где x_i — коэффициент иона i в кристаллохимической формуле; $P_{i\ эфф}$ — магнитный момент одного парамагнитного иона i-вида.

Сопоставление $n_B^{опыт}$ и $n_B^{теор}$ дает возможность определить концентрацию разновалентных парамагнитных ионов с относительной погрешностью ±25%. Условия применимости магнетохимической методики при количественной оценке следующие: 1) содержание парамагнитных ионов более 1%; 2) присутствие только одного парамагнитного иона (либо марганца, либо железа), поскольку величины эффективных магнитных моментов у разновалентных ионов марганца и железа (Mn^{2+} и Fe^{3+}, Mn^{3+} и Fe^{2+}) близки и перекрываются между собой.

Магнетохимическая методика незаменима при определении концентрации разновалентного марганца, поскольку химический анализ позволяет определять валентность марганца в присутствии железа только в виде MnO.

В табл. 15 приведены магнитные характеристики ($C_м$, n_B), учитывающие вхождение ионов Mn^{3+}, и относительная концентрация Mn^{3+}, определенная магнетохимическим методом для ряда марганцевых минералов групп танталониобатов и вольфрамита. Молекулярная масса, необходимая для расчета $C_м$, определена для всех образцов на основе кристаллохимической формулы, рассчитанной по данным химического анализа. Заниженные значения $n_B^{опыт}$ по сравнению с $n_B^{теор}$ в исходных и прокаленных в атмосфере кислорода образцах можно объяснить присутствием в них наряду с двухвалентным марганцем трехвалентного, имеющего более низкое значение $P_{эфф}$. Наблюдающееся увеличение значения $n_B^{опыт}$ по сравнению с $n_B^{теор}$ для образцов, прокаленных в водороде, относительно исходных, вероятней всего, обусловлено восстановлением присутствующего в последних трехвалентного марганца до двухвалентного.

Расчетным путем из сравнения $n_B^{опыт}$ и $n_B^{теор}$ исходных и прокаленных в кислороде образцов можно определить концентрацию трехвалентного марганца, необходимую для совпадений экспериментального и теоретического значений магнитных моментов. По магнетохимическим данным, в изученных вольфрамитах концентрация трехвалентного марганца может достигать 25% по отношению к общему содержанию марганца. Аналогичные расчеты, проведенные для тантало-ниобатов, показали, что в исходных образцах содержание трехвалентного марганца колеблется от 11 до 40%. Для прокаленных на воздухе образцов содержание Mn_2O_3 увеличивается до 90%.

Данные магнетохимии по определению концентрации парамагнитных ионов марганца удовлетворительно согласуются с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФС (см. табл. 15).

Магнетохимическая методика перспективна для определения валентности урана и титана (шестивалентный уран диамагнитный, пяти- и четырехвалентный — парамагнитный, трехвалентный титан диамагнитный, четырехвалентный — парамагнитный).

МАГНИТОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛЬНОМАГНИТНЫХ МИНЕРАЛОВ

К сильномагнитным минералам относятся: 1) большой класс природных ферритов (оксидов) — магнетит и возникающие на его основе изоморфные ряды (магнетит — ульвёшпинель, магнетит — магнезиоферрит, магнетит — якобсит, магнетит — треворит, магнетит — герцинит и др.), маггемит, члены ряда гематит — ильменит (гемоильмениты) и группа пикроильменитов; 2) хромшпинелиды; 3) сульфиды железа (пирротин, мельниковит, макинавит), а также некоторые сульфиды никеля и меди; 4) самородное железо.

Сильномагнитными следует считать некоторые минералы-антиферримагнетики, которые под влиянием различных природных процессов могут пе-

реходить в гематит или магнетит. Это — разные модификации гидроксидов железа, сидерит.

Магнитные свойства перечисленных минералов определяют магнетизм содержащих их горных пород и руд, что послужило основой развития таких направлений науки и практики, как магниторазведка, палеомагнетизм, магнетизм горных пород, магнитное обогащение руд. Кроме того, магнитные методы широко стали применяться для изучения взаимосвязи магнитных свойств с составом, структурой и другими особенностями минералов.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ МИНЕРАЛОВ

Ферро-, антиферро- и ферримагнитные вещества отличаются от диа- и парамагнитных наличием спонтанной намагниченности, которая обусловлена силами обменного взаимодействия электронов. В результате этого взаимодействия устойчивым и энергетически выгодным состоянием системы электронов в кристалле является упорядоченнное состояние с параллельной или антипараллельной ориентацией спиновых магнитных моментов соседних атомов в решетке. Магнитную структуру сильномагнитных веществ можно рассматривать как сложную, состоящую из двух или более подрешеток, а магнитный момент (намагниченность) вещества представляет собой сумму магнитных моментов подрешеток. Если магнитные моменты подрешеток равны и антипараллельны, то вещество является антиферромагнетиком, если они не равны — имеет место нескомпенсированный антиферромагнетизм или ферримагнетизм. В случае параллельной ориентации магнитных моментов возникает ферромагнетизм.

Ферро- и ферримагнитные кристаллические вещества (минералы) в термодинамически равновесном состоянии разбиваются на отдельные области самопроизвольной намагниченности — домены, внутри которых сохраняется параллельная ориентация магнитных моментов. Каждый домен намагничен до насыщения (I_s), но распределение направлений векторов I_s таково, что в отсутствие внешнего магнитного поля результирующая намагниченность равна нулю или остаточной намагниченности I_r (в зависимости от «магнитной предистории» образца). Внешнее магнитное поле приводит к переориентации намагниченности отдельных доменов в направлении поля; когда все домены ориентированы вдоль поля, наступает состояние магнитного насыщения в поле H_s, которое определяется намагниченностью насыщения I_s.

Наличие упорядоченной магнитной структуры в сильномагнитных минералах обусловливает их специфические магнитные свойства. Эти минералы характеризуются множеством магнитных параметров, среди которых можно выделить несколько групп.

К характеристикам, зависящим только от состава минерала и особенностей кристаллической структуры, следует отнести удельную намагниченность насыщения σ_s и температуры магнитных переходов. Дело в том что магнитное состояние сильномагнитного вещества и соответствующие ему магнитные характеристики зависят от температуры; выше особой температуры — точки Кюри T_C для ферро- и ферримагнетиков и температуры Нееля T_N для антиферромагнетиков — вещество теряет свои особенности и становится парамагнетиком, магнитная восприимчивость которого подчиняется закону Кюри — Вейсса, — см. формулу (5). Эти характеристики являются константами минералов.

Вторую, наиболее многочисленную группу составляют так называемые структурно-чувствительные характеристики, которые зависят не только от состава и кристаллической структуры, но и от свойств макроструктуры минерала — размера зерен, пористости, наличия структурных дефектов, остаточных внутренних напряжений и др. К этой группе относятся параметры петли гистерезиса (остаточная намагниченность I_r, коэрцитивная сила H_c, поле насыщения H_s, начальная магнитная восприимчивость $\varkappa_0$), коэрцитивные спектры, показатели магнитострикции, некоторые температурные параметры (блокирующая температура, изотропная точка) и др.

Сильномагнитные минералы, являясь составной частью горных пород, возникают и претерпевают изменения в магнитном поле Земли. Это опре-

деляет наличие естественной остаточной намагниченности горных пород I_n, которая несет информацию о древнем геомагнитном поле. В зависимости от физико-химических условий образования различают термоостаточную I_{rt}, химическую I_{rc}, ориентационную I_{ro}, вязкую I_{rv} и другие виды естественной остаточной намагниченности, которые можно объединить в особую группу магнитных характеристик.

Наибольшую информацию о составе, структуре и других особенностях сильномагнитных минералов дают исследования изменения удельной намагниченности в зависимости от приложенного поля $\sigma(H)$ при $T=\text{const}$ и от изменения температуры $\sigma(T)$ при $H=\text{const}$. При этом получаются два типа графических зависимостей: кривые намагничивания и термомагнитные кривые.

Графическая зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля имеет сложный вид и называется петлей гистерезиса. Основными ее параметрами являются намагниченность насыщения σ_s — намагниченность в высоких магнитных полях, не зависящая от изменения поля, остаточная намагниченность насыщения σ_{rs} — намагниченность в нулевом поле после намагничивания образца до насыщения, коэрцитивная сила H_c — величина обратного поля, при которой $\sigma=0$. Параметры H_c, σ_{rs}, а также форма и наклон петли гистерезиса служат мерой так называемой магнитной жесткости вещества. Это свойство имеет большое значение при разработке технологического режима магнитного обогащения железных руд.

Магнитожесткие материалы характеризуются широкой и пологой петлей гистерезиса, высокими значениями коэрцитивной силы (десятки и сотни тысяч *А/м*) и остаточной намагниченности насыщения ($\sigma_{rs}/\sigma_s=0{,}3$—$0{,}6$), они трудно намагничиваются и размагничиваются, достигают насыщения в полях высокой напряженности. Такими свойствами обладают сильно окисленные, мартитизированные железные руды, гематит. Магнитомягким материалам (чистый крупнозернистый магнетит, ферримагнитный пирротин и др.) соответствуют узкая петля гистерезиса, коэрцитивная сила порядка 10^3 А/м. Для минералов одного состава коэрцитивная сила возрастает с уменьшением размера зерен, увеличением трещиноватости, пористости, неоднородности строения.

Магнитные характеристики зависят от температуры. На этом свойстве основан термомагнитный анализ, при котором снимается термомагнитная кривая исследуемого образца в широком интервале температур. В зависимости от целей исследования и состава изучаемого минерала измерения можно проводить в магнитных полях различной напряженности. На термомагнитной кривой при нагревании образца и последующем его охлаждении фиксируются различные фазовые переходы и магнитные превращения, являющиеся диагностическими признаками разных минералов:

— точка Кюри T_C и температура Нееля T_N; в случае присутствия в образце разных ферромагнитных фаз на термомагнитной кривой отмечается несколько точек Кюри;

— температура Вервея T_V (для магнетита) — температура, при которой происходит переход кубической структуры магнетита в орторомбическую; для чистого магнетита $T_V=-155$ °С, но так же, как T_C, она зависит от состава магнетита, т. е. от содержания изоморфных примесей; на термомагнитной кривой T_V четко фиксируется в виде перепада намагниченности;

— температура Морина T_M (для гематита) — температура превращения гематита из антиферромагнетика в слабый ферромагнетик при нагревании его в низкотемпературной области; наиболее заметно T_M отмечается на термомагнитной кривой остаточной намагниченности по резкому возрастанию намагниченности в интервале температур от —40 до —15 °С;

— необратимый переход при нагревании маггемита в гематит, который четко виден на термомагнитной кривой нагревания по резкому уменьшению намагниченности в области температур 300—400°С;

— фазовые превращения различных гидроксидов железа в гематит и затем в магнетит в условиях проведения термомагнитных измерений (быстрый нагрев — 20° в 1 мин при ограниченном доступе воздуха); превращения фиксируются на термомагнитной кривой нагревания по значительному воз-

растанию намагниченности при температуре, характерной для каждой модификации гидроксида;

— фазовые превращения различных сульфидов пирротинового ряда, связанные с их взаимными переходами при нагревании.

В табл. 16 приведены данные удельной намагниченности насыщения σ_s и температур различных фазовых переходов минералов. Оперируя этими и

Таблица 16

Магнитные характеристики наиболее распространенных сильномагнитных минералов

Минерал, его формула	σ_s, А·м²/кг		T_C, °С	Температуры фазовых переходов, °С
	20 °С	—196 °С		
Магнетит Fe_3O_4	92	97	575	T_V = —155
Магнезиоферрит $MgFe_2O_4$	27	30	360—380	
Якобсит $MnFe_2O_4$	80	108	300	
Маггемит γ-Fe_2O_3	82	87	675 (теор.)	Маггемит — гематит 300—450
Гематит α-Fe_2O_3	0,3	0,05	675	T_M от —40 до —15
Самородное железо α-Fe	218	221	770	
Пирротин $FeS_{(1+x)}$				
а) гексагональный антиферромагнитный $0{,}06 < x < 0{,}12$	0,5—1*			γ-переход 220—270
б) моноклинный ферримагнитный $0{,}12 < x < 0{,}14$	15—16		320	
Ильменит $FeTiO_3$	0,5—0,8*	6—8*		T_N = —205
Гемоильмениты-ферримагнетики $x FeTiO_3 (1-x) Fe_2O_3$ при $0{,}75 > x > 0{,}45$	0,8—1,3*	8—13*	От —200 до +250	
Пикроильмениты-ферримагнетики	2,0—20*	20—60*	От —160 до +220	
Пикроильмениты-антиферромагнетики	0,9—1,4*	10—14*		
Гидроксиды железа				
Гётит α-FeOOH	0,20*	0,25*		α-FeOOH → Fe_3O_4 380—400**
Лепидокрокит γ-FeOOH	0,25*	0,32*		γ-FeOOH → Fe_2O_3 220—240
Фероксигит δ-FeOOH	6—8*	9—10*		δ-FeOOH → Fe_3O_4 280**
Ферригидрит $Fe_5(O_4H_3)_3$	0,4*	1,2*		$Fe_5(O_4H_3)_3$ → Fe_3O_4 580—600**

* Значения удельной намагниченности в магнитном поле $H = 6{,}7 \cdot 10^5$ А/м.

** Переход в условиях ограниченного доступа воздуха.

приведенными выше характеристиками, можно решать следующие задачи: диагностировать магнитные минералы в породах, рудах и продуктах технологической переработки; определять фазовый состав железных руд; проводить термомагнитную сепарацию — выделение магнитных минералов по точкам Кюри; оценивать технологические свойства железных руд; определять состав магнитных минералов, выяснять формы вхождения в них при-

месей; оценивать степень окисленности минералов; выяснять структурные и типоморфные особенности магнетита; рассчитывать магнитный момент минерала и выяснять характер распределения катионов в структуре по различным позициям.

АППАРАТУРА

Для измерений различных магнитных характеристик существуют магнитометры оригинальных конструкций, действующие по принципу магнитных весов, баллистического метода, вибрации образца в однородном магнитном поле [71].

Доменная структура минералов успешно исследовалась М. А. Грабовским и О. Н. Жерденко на примере пирротинов с помощью порошковых фигур. Многочисленны методы и приемы изучения температурных зависимостей различных магнитных параметров [33, 73].

Наиболее универсальной аппаратурой для измерения рассмотренных характеристик сильномагнитных минералов является вибрационный магнитометр, который включает следующие блоки: вибрационная система (электрическая или электромеханическая); измерительный блок, в который входят: две приемные катушки, измерительный усилитель (типа У2-8), регистратор температур, двухкоординатный самописец; блок постоянного однородного магнитного поля (постоянный магнит, соленоид или электромагнит с источником постоянного тока и системой изменения и регистрации напряженности магнитного поля); температурные блоки, позволяющие проводить измерения магнитных характеристик в широком диапазоне температур (от —270 до +700 °С).

Градуировка магнитометра производится при помощи эталонных образцов с известными значениями удельной намагниченности насыщения и точки Кюри. Масса эталонов должна быть соизмерима с массой измеряемых образцов и определена с точностью до 10^{-4} г.

Обычно в качестве эталона при измерении намагниченности используется шарик из чистого электролитического никеля. Значение его удельной намагниченности насыщения при комнатной температуре 54,4 А·м²/кг. Эталонами точки Кюри могут служить как чистый никель (T_C=358 °С), так и некоторые чистые минералы с известными точками Кюри, например магнетит Fe_3O_4 (T_C=575 °С), магнезиоферрит $MgFe_2O_4$ (T_C=440 °С), гематит α-Fe_2O_3 (T_C=675 °С) и др.

В качестве исследуемого материала могут быть использованы изометричные образцы минералов, руд или горных пород с линейными размерами от 0,5 до 4 мм, а также порошковые пробы или мономинеральные фракции массой от 50 до 200 мг. Подготовка проб, а также комплекс и объем измерений зависят от цели исследований.

При оценке фазового состава и технологических свойств железных руд, а также в работах, связанных с определением содержания магнитных минералов, обычно используются порошковые пробы или образцы горных пород и руд. Для минералогических исследований, при которых определяется состав магнитных минералов, оценивается степень их окисленности, выясняются структурные и типоморфные особенности, необходимо отбирать монокристаллы или мономинеральные фракции. Особенно чистыми они должны быть при определении магнитного момента и расчете на его основе распределения катионов по структурным позициям минерала.

Порог обнаружения сильно магнитных минералов различен и составляет от 0,1% для магнетита до 1—5% для гидроксидов железа.

ПРИМЕРЫ РЕШАЕМЫХ ЗАДАЧ

Диагностика сильномагнитных минералов

Основана на определении их магнитных характеристик в широком диапазоне температур. Основными диагностическими магнитными параметрами являются удельная намагниченность насыщения и точка Кюри. Кроме

этих универсальных характеристик для диагностики могут быть использованы приведенные в табл. 16 магнитные и фазовые переходы (температуры Вервея и Морина, необратимый переход при нагревании маггемита в гематит и др.).

Изоморфные замещения в кристаллической решетке минерала оказывают влияние как на величину его удельной намагниченности насыщения, так и на температуру Кюри и других магнитных и фазовых переходов. Поэтому для наиболее часто встречающихся изоморфных рядов в табл. 16 приведены интервалы изменения различных магнитных параметров.

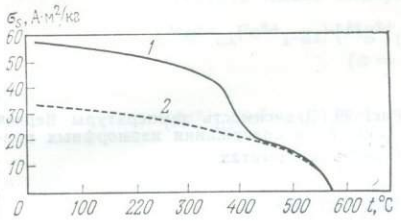


Рис. 27. Термомагнитные кривые образца, содержащего магнетит с маггемитом:
1 — нагревание; *2* — охлаждение

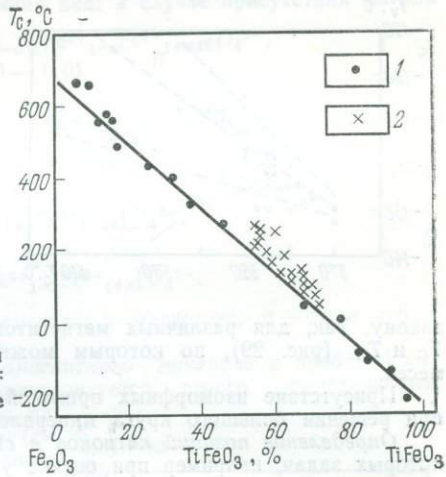


Рис. 28. Зависимость температуры Кюри T_C от состава в ряду ильменит — гематит:
1 — синтетические образцы; *2* — природные образцы

В образцах и порошковых пробах горных пород и руд наиболее просто диагностировать сильномагнитные минералы по их точкам Кюри. Однако использование этого параметра затруднено, что связано главным образом с широко развитым изоморфизмом и необратимыми химическими изменениями, происходящими при нагревании. Поэтому на практике для диагностики обычно прибегают к сочетанию различных магнитных характеристик, при этом дополнительная информация может быть получена при измерениях в низкотемпературной области.

На рис. 27 приведены термомагнитные кривые для образца, содержащего магнетит с маггемитом.

Исследования изоморфизма в минералах. Вследствие явлений изоморфизма возникают ряды минералов с постепенными изменениями всех свойств, в том числе и магнитных, причем в некоторых случаях крайние члены ряда находятся в различном магнитном состоянии. Так, один из конечных членов ряда магнетит — ульвешпинель магнетит Fe_3O_4 является ферримагнетиком, а другой — ульвешпинель Fe_2TiO_4 — антиферромагнетиком.

Зависимость магнитных характеристик от состава минерала является принципиальной основой для их использования при исследовании изоморфизма. Наиболее удобными параметрами для оценки вида и количества изоморфных примесей можно считать те, которые не зависят от концентрации минерала в пробе, т. е. температуры различных фазовых переходов. На практике при решении такой задачи чаще всего используется точка Кюри.

Для некоторых изоморфных рядов минералов установлен характер зависимости T_C от содержания элементов-примесей и выведены эмпирические формулы. Так, для определения содержания различных изоморфных примесей в магнетите применяют следующие соотношения: для ряда магнетит — магнезиоферрит содержание MgO (%) равно (570—T_C)/6,7; для ряда магнетит — якобсит содержание MnO (%) равно (570—T_C)/8,8; для ряда магнетит — герцинит содержание Al_2O_3 (%) равно (570—T_C)/6,8.

При рассмотрении серии твердых растворов ильменит — гематит используется графическая зависимость, представленная на рис. 28.

В сложных системах, например в пикроильменитах из кимберлитов (система $FeTiO_3$—$MgTiO_3$—Fe_2O_3), изменение магнитных свойств от состава необходимо рассматривать в зависимости от соотношения в минерале всех компонентов.

Как было отмечено выше, изоморфные примеси оказывают влияние на все магнитные характеристики, причем каждая из них изменяется по своему

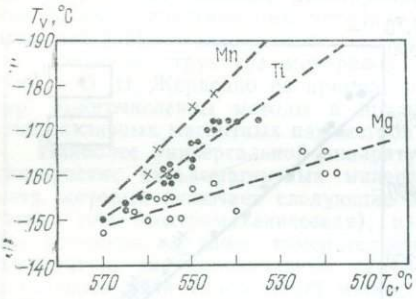


Рис. 29. Зависимость температуры Вервея T_V от T_C и содержания изоморфных примесей в магнетитах

закону. Так, для различных магнетитовых рядов установлены соотношения T_C и T_V (рис. 29), по которым можно определять вид изоморфных примесей.

Присутствие изоморфных примесей в минералах необходимо учитывать при решении большого круга минералогических и технологических задач.

Определение позиций катионов в структуре минерала. При решении некоторых задач, например при оценке условий образования магнетита, представляет интерес характер распределения катионов в структуре минерала, отражением которого является молекулярный магнитный момент.

Молекулярный магнитный момент ферримагнетика есть геометрическая сумма результирующих магнитных моментов подрешеток, которые обычно неэквивалентны в кристаллографическом отношении и могут содержать различное число ионов. Наиболее распространенные ферри- и антиферромагнитные минералы (магнетит, ильменит) имеют две магнитные подрешетки, магнитные моменты которых в общем случае антипараллельны.

С учетом кристаллохимической формулы и магнитной структуры минерала молекулярный магнитный момент можно выразить через магнитные моменты подрешеток.

С другой стороны, величина удельной намагниченности насыщения при 0 К связана с магнитным моментом следующей формулой:

$$n_B = \frac{\sigma_{sT=0} M}{N\mu_B}, \qquad (8)$$

где n_B — магнитный момент в магнетонах Бора; $\sigma_{sT=0}$ — удельная намагниченность насыщения при 0 К; M — молекулярная масса минерала; N — число Авогадро; μ_B — магнетон Бора.

Формула (8) позволяет рассчитать катионное распределение для ферримагнитного минерала.

Рассмотрим более подробно расчет катионного распределения для магнетита. Намагниченность насыщения магнетита в низкотемпературной области плавно возрастает с понижением температуры. Экстраполяция термомагнитной кривой к нулю Кельвина приводит к значению $\sigma_{sT=0}$, которое используется для расчета магнитного момента по формуле (8). По значению магнитного момента можно, в свою очередь, рассчитать распределение катионов в решетке магнетита исходя из известных представлений об обращенной шпинелевой структуре магнетита, отрицательном обменном взаимо-

действии магнитоактивных ионов минерала и учитывая энергетическую склонность примесных ионов занимать преимущественно тетра- или октаэдрические позиции. Кристаллохимическую формулу магнетита при этом представляют в следующем виде: $(Fe^{3+})\,[Fe^{2+}, Fe^{3+}]O_4^{2-}$ (в круглых скобках — ионы тетраэдрической подрешетки, в квадратных — октаэдрической).

Магнитные моменты входящих в магнетит ионов железа таковы: $n_{Fe^{3+}} = 5\mu_B$, $n_{Fe^{2+}} = 4\mu_B$; полный магнитный момент молекулы магнетита n_B равен $[n_{Fe^{2+}} + n_{Fe^{3+}}] - (n_{Fe^{3+}}) = 4\mu_B$.

Изоморфные примеси, а также перераспределение катионов в решетке магнетита приводят к изменению его магнитного момента. Катионное распределение в магнетите имеет следующий вид: в случае присутствия магния

$$(Mg^{2+}_{ax}Fe^{3+}_{1-ax})\,[Mg^{2+}_{(1-a)x}Fe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{1+ax}]\,O_4^{2-},$$
$$(a = 0 - 1{,}0)$$

алюминия —

$$(Al^{3+}_{ax}Fe^{3+}_{1-ax})\,[Fe^{3+}_{1-(1-a)x}Al^{3+}_{(1-a)x}Fe^{2+}]\,O_4^{2-},$$
$$(a = 0{,}1 - 0{,}3)$$

титана

$$(Fe^{3+})\,[Ti^{4+}_{x}Fe^{2+}_{1+x}Fe^{3+}_{1-2x}]\,O_4^{2-},$$

марганца

$$(Mn^{2+}_{x}Fe^{3+}_{1-x})\,[Fe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{1+x}]\,O_4^{2-},$$

где x — содержание изоморфного элемента в магнетите; a — доля его в тетраэдрической подрешетке магнетита.

Определение содержания сильномагнитного минерала в пробе. Каждый ферромагнитный минерал характеризуется строго определенным значением удельной намагниченности насыщения при комнатной температуре (см. табл. 16). Уменьшение содержания минерала в породе или руде приводит к пропорциональному уменьшению их удельной намагниченности. Выведена зависимость, позволяющая определить процентное содержание a ферромагнитного минерала в пробе по значению ее удельной намагниченности насыщения:

$$a = (\sigma_{s,пр}/\sigma_{s,м})\,100,$$

где $\sigma_{s,пр}$ — удельная намагниченность насыщения пробы, определяемая экспериментально; $\sigma_{s,м}$ — удельная намагниченность насыщения чистой мономинеральной фракции ферромагнитного минерала.

На практике эта зависимость используется для экспрессного определения содержания ферромагнитного минерала в пробе. При этом необходимо учитывать влияние изоморфных примесей на величину удельной намагниченности насыщения. Например, при изоморфном вхождении магния в структуру магнетита удельная намагниченность изменяется от 92 для чистого магнетита до 27 $Ам^2/кг$ для магнезиоферрита.

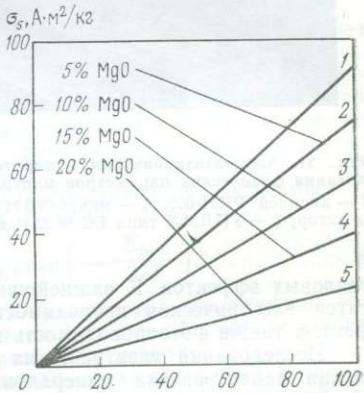


Рис. 30. Зависимость удельной намагниченности насыщения пробы от содержания в ней магнетита:
1 — чистый магнетит; *2—5* — магномагнетиты с различным содержанием магния

При массовых определениях процентного содержания магнетита в пробах целесообразно пользоваться графическими зависимостями, аналогичными представленным на рис. 30.

* * *

Таким образом, магнитные характеристики как слабомагнитных (χ, C, θ, n_B), так и сильномагнитных (σ_s, T_C, σ_{rs}, H_c) минералов отражают их химические и структурные особенности, что позволяет решать ряд важных минералогических и технологических задач магнитными методами.

10. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

Электрические свойства минералов определяются энергетическими параметрами валентных электронов атомов кристаллической решетки и атомов примесей и обусловлены кинетическими явлениями переноса носителей заряда. При движении в кристаллах электроны переносят связанные с ними массу, электрический заряд, энергию, что приводит к ряду электрических и

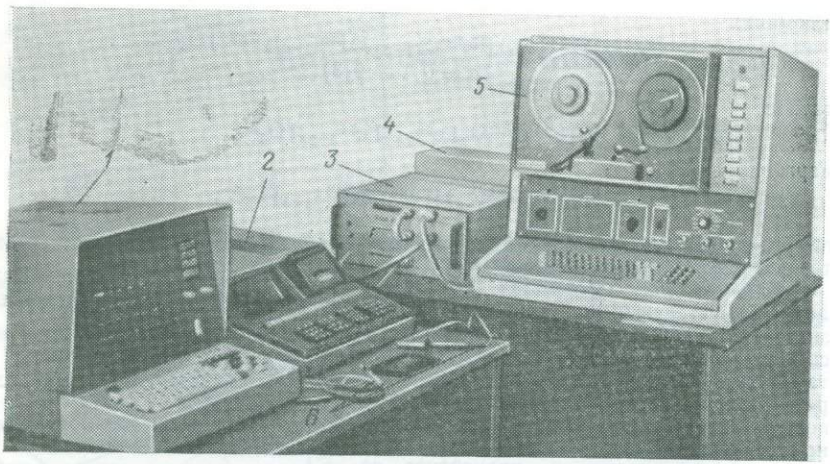


Рис. 31. Автоматизированная измерительная система на основе микро-ЭВМ для исследования физических параметров минералов:
1 — дисплей РИН-609; *2* — микро-ЭВМ Д3-28; *3* — устройство Код-8М; *4* — сетевой стабилизатор; *5* — УПДМЛ типа ЕС 9002.1; *6* — датчики (термозонды)

тепловых эффектов. К важнейшим кинетическим явлениям в минералах относятся электрическая проводимость, эффект Холла, термоэлектрический эффект, а также фотопроводимость и явление фотоЭДС.

Исследования электрических свойств минералов крайне важны для решения задач физики минералов и прикладных вопросов минералогии. Цель этих исследований — определение ширины запрещенной зоны в минералах, энергии ионизации примесных уровней, химического потенциала, эффективной массы, подвижности носителей зарядов и других параметров.

В совокупности с оптическими, рентгеноструктурными, магнитными и другими физическими параметрами выявляются закономерные связи между свойствами, составом и структурой минеральных видов, что необходимо как для решения генетических и поисковых задач, так и для разработки технологии обогащения руд.

Если при рассмотрении теоретических вопросов минералогии достаточно проведение разовых или немногочисленных экспериментальных исследований, для которых вполне приемлемы обычные методы измерения физических параметров минералов, то для решения задач поисковой и технологической минералогии нужны массовые измерения параметров. В связи с этим возникла необходимость автоматизации измерений и сбора данных. Для этой цели Забайкальским комплексным научно-исследовательским институтом (ЗабНИИ)

совместно с кафедрой вычислительной техники Красноярского политехнического института была разработана автоматизированная измерительная система сбора и обработки данных, представляющая двухуровневую систему автоматизации: нижний уровень — программируемый терминал на базе микро-ЭВМ Д3-28, верхний — ЕС ЭВМ. Разработанная аналого-цифровая система достаточно универсальна и пригодна для сопряжения с разнообразными датчиками и приборами, согласованными по уровням сигналов, входным сопротивлениям и информационному потоку. Для массовых и экспрессных измерений электрических параметров минералов в ЗабНИИ разработаны приборы, сопряженные с автоматизированной измерительной системой (рис. 31).

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МИНЕРАЛОВ

По величине проводимости все твердые тела разделяются на три класса: металлы, полупроводники и диэлектрики. Количественной характеристикой проводимости вещества, в частности, полупроводниковых минералов, является его удельная проводимость σ, измеряемая в сименсах на метр (См/м). Последняя зависит только от электрических свойств вещества и не зависит от его размеров и формы. Часто используется величина, обратная удельной проводимости $\rho = 1/\sigma$, называемая удельным сопротивлением вещества и измеряемая в ом-метрах (Ом.м).

К классу полупроводников относятся большинство сульфидов, многие окислы, а также ряд других минералов, по своей удельной проводимости являющихся промежуточными между металлами и диэлектриками.

Величина удельной проводимости собственных (бездефектных) полупроводников находится из равенства

$$\sigma = en(u_n + u_p),$$

где n и p — соответственно концентрация электронов и дырок; u_n и u_p — их подвижность; e — заряд электрона.

Реальные полупроводниковые минералы в основном характеризуются примесной проводимостью. Удельная проводимость, обусловленная ионизацией атомов донорной примеси, описывается равенством $\sigma = enu_n$, а удельная проводимость, обусловленная ионизацией акцепторной примеси, — равенством $\sigma = epu_p$.

Удельная проводимость примесного полупроводника в зависимости от температуры записывается в виде

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) + \sigma_{a,d} \exp\left(-\frac{E_{a,d}}{2kT}\right), \qquad (9)$$

где σ_0 — собственная проводимость, См/м; E_g — ширина запрещенной зоны, эВ; k — постоянная Больцмана, $k = 8{,}62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К; T — абсолютная температура; $E_{a,d}$ — энергия ионизации акцепторной или донорной примеси.

Первый член правой части выражения (9) отражает характер температурной зависимости собственной проводимости, а второй — примесной. При низких температурах проявляется в основном примесная проводимость. При высоких температурах существенна лишь собственная проводимость.

Исследуя зависимость удельной проводимости в диапазоне от низких до высоких температур, можно путем несложных вычислений определить энергию ионизации примесей и ширину запрещенной зоны исследуемого образца. Для этого сначала прологарифмируем второй член выражения (9):

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T}.$$

Поскольку $\ln\sigma_0$ и $\frac{E_g}{2k}$ — постоянные величины, то $\ln\sigma$ зависит только от обратной температуры, т. е. от $1/T$. Выражение, связывающее их, представляет уравнение прямой.

Зависимость удельной проводимости полупроводника от температуры удобно изображать графически, откладывая по оси абсцисс $10^3/T$. Переходя от натуральных логарифмов к десятичным, подставляя значение постоянной Больцмана, получим уравнение прямой (рис. 32, *1*):

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 - 2{,}5E_g \frac{1}{T}.$$

Наклон прямой к оси абсцисс выражается величиной $\operatorname{tg}\varphi = 2{,}5E_g$, откуда $E_g = 0{,}4 \operatorname{tg}\varphi$.

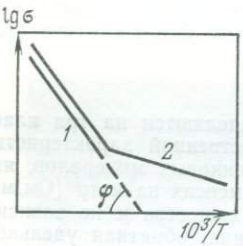


Рис. 32. Зависимость $\lg\sigma$ от обратной температуры ($10^3/T$, K):
1 — для беспримесного полупроводника; *2* — для примесного полупроводника

Аналогичным образом можно получить уравнение прямой и для второго члена выражения (9).

Таким образом, измерив ход удельной проводимости минерала от самых низких температур до высоких и построив график зависимости $\lg\sigma$ от величины $10^3/T$, получим не прямую, а ломаную линию (см. рис. 32, *2*). Правая часть прямой до излома характеризует зависимость $\lg\sigma$ от $10/T$, когда в полупроводнике существует главным образом примесная проводимость. Наклон этого участка прямой определяется величиной энергии ионизации примесей $E_{a,\,d}$. Точка излома соответствует тому моменту, когда наступает собственная проводимость. Левый прямолинейный участок после излома соответствует собственной проводимости полупроводника.

Исследование удельной проводимости минералов позволяет решать следующие задачи: а) разделение минеральных видов и их разновидностей по величине удельной проводимости; б) определение в минерале энергетических параметров зонной структуры валентных электронов: ширины запрещенной зоны и энергии ионизации примесных уровней; в) изучение явлений изоморфизма и выявление некоторых типоморфных особенностей минералов; г) диагностика минералов; д) определение по температурной зависимости удельной проводимости некоторых минералов формационной принадлежности рудных месторождений при решении задач поисковой минералогии.

Например, в 1971 г. Е. В. Розова показала, что во многих случаях высокая золотоносность характерна для пиритов с низким удельным сопротивлением. Изучение температурного хода удельной проводимости позволяет выявить «металлические» и «полупроводниковые» свойства минерала. Так, пирит, образовавшийся при высоких температурах, обнаруживает металлический характер зависимости $\sigma(T)$ (рис. 33), а у пирита из гидротермальных более низкотемпературных месторождений зависимость $\sigma(T)$ отвечает полупроводникам.

Существующие методы измерения проводимости можно разделить на две большие группы: зондовые и бесконтактные. Последние не нашли применения в геологических исследованиях. Зондовые методы, обеспечивающие локальность измерений и отличающиеся сравнительной простотой, стали широко применяться в практике исследования проводимости минералов-полупроводников.

При измерении проводимости различных участков минерала обычно используется четырехзондовый метод. Сущность его заключается в том, что на плоском участке поверхности образца произвольной формы по одной прямой располагаются четыре зонда. Через два крайних зонда пропускается ток I, а между двумя средними измеряется падение напряжения U. Если

зонды расположены на равных расстояниях l, то удельная проводимость вычисляется по формуле

$$\sigma = I/2\pi Ul,$$

из которой следует, что чувствительность четырехзондовой установки пропорциональна I/l. Величина тока I выбирается такой, чтобы не допустить разогрева минерала, а сближение зондов сопряжено с техническими трудностями установки зондов, измерения и поддержания между ними расстояния. В случае если размеры неоднородностей больше расстояния между зондами, погрешность измерения проводимости не превышает 7%.

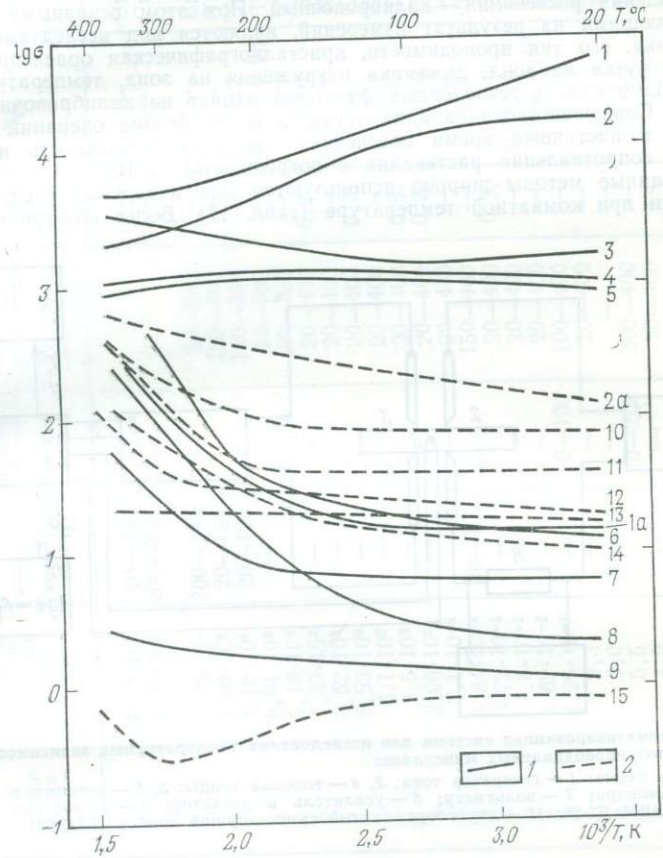


Рис. 33. Зависимость проводимости пиритов разных месторождений от температуры:
1 — проводимость *n*-типа; *2* — проводимость *p*-типа

Прост и надежен в работе двухзондовый метод измерения проводимости минералов. Образец в виде прямоугольной пластины либо зажимается между токоподводящими контактами, либо к нему припаиваются или привариваются токоподводы. В двух точках к образцу подводятся металлические иглы-зонды, расстояние между которыми фиксировано. Его использование эффективно в случае, когда наблюдается преимущественно продольная неоднородность образца, типичная для искусственных полупроводников. При исследовании природных минералов-полупроводников, отличающихся слу-

чайно распределенной неоднородностью (из-за неравномерного распределения плотности тока по сечению образца), погрешности значительны.

Для исследования проводимости неоднородных минералов перспективным является метод, основанный на измерении сопротивления растекания точечного омического контакта металлического зонда к полупроводниковому материалу. Метод заключается в том, что при пропускании тока через систему зонд — полупроводник падение напряжения происходит главным образом в области непосредственного контакта зонда и полупроводника. По сравнению с четырехзондовым методом локальность измерений метода сопротивления растекания повышается на два порядка, а производительность — на порядок. Но если четырехзондовый метод — расчетный (абсолютный), то метод сопротивления растекания — калибровочный. При этом основными факторами, влияющими на результат измерений, являются вид исследуемого полупроводника, его тип проводимости, кристаллографическая ориентация минерала, нагрузка на зонд, динамика нагружения на зонд, температура измерения. Изменение перечисленных факторов влияет на калибровочную зависимость. Совершенствование аппаратуры и единообразие операций позволяют уже в настоящее время обеспечить высокую локальность измерений методом сопротивления растекания с погрешностью ±10%.

Указанные методы широко используются для измерений удельной проводимости при комнатной температуре (табл. 17). Более обширную инфор-

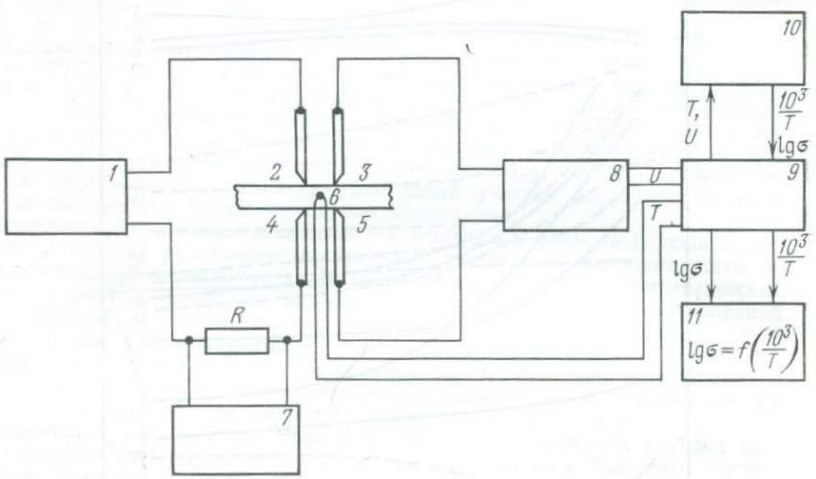


Рис. 34. Автоматизированная система для исследования температурных зависимостей проводимости полупроводниковых минералов:

Структурная схема: *1* — генератор тока; *2, 4* — токовые зонды; *3, 5* — потенциальные зонды; *6* — термопара; *7* — вольтметр; *8* — усилитель и детектор; *9* — устройство Код-8М; *10* — микро-ЭВМ Д3-28; *11* — двухкоординатный самопишущий прибор ПДС-021

мацию дает анализ температурных зависимостей $\sigma(T)$. В этом случае конструкция датчика должна обеспечить надежный омический контакт между образцом и зондами во всем интервале температур, а также возможность измерения температуры образца с минимальной погрешностью. При исследованиях минералов измерения носят массовый характер, поэтому наиболее перспективно создание автоматизированных систем, позволяющих непосредственно на диаграммном бланке самопишущего прибора получать зависимость в координатах $lg\sigma$ и $10^3/T$. На рис. 34 приведен пример построения такой автоматизированной системы на основе четырехзондового метода измерения удельного сопротивления. Ток на образец подается через зонды *2* и *4* от генератора *1*. Для контроля силы тока включено сопротивление *R* и вольтметр *7*. Напряжение *U*, пропорциональное удельному сопротивлению,

Таблица 17

Удельная проводимость и параметры зонной структуры некоторых рудных минералов

Номер образца	Минерал	Тип проводимости	Удельная проводимость при Т 20 °С, См/м	Температурный интервал, °С: Тип зависимости: металлический	вырожденный	полупроводниковый	E_g, эВ	E_i, эВ	Примечание
2.0	Пирротин	*p*	$4{,}13 \cdot 10^5$	20—390	—	—	—	—	Brett, Kullerud, 1967
4.1	Галенит, легированный Bi	*n*	$2{,}35 \cdot 10^5$	200—390	—	—	—	—	Синтетический
3.0	Дигенит	*p*	$1{,}26 \cdot 10^5$	200—390	—	20—200	—	—	Brett, Kullerud, 1967
2.1	Пирротин	*p*	$1{,}00 \cdot 10^5$	20—185	—	185—390	—	—	Талнахское
3.1	Халькозин	*p*	$1{,}12 \cdot 10^4$	20—120	—	120—390	—	0,2	Талнахское
2.2	Пентландит	*n*	$8{,}91 \cdot 10^3$	—	—	20—390	—	0,03; 0,25	Талнахское
3.2	Мойхукит	*n*	$5{,}18 \cdot 10^3$	—	20—80	80—390	—	0,27	Талнахское
7.1	Арсенопирит	*p*	$1{,}35 \cdot 10^3$	—	—	20—400	0,2	0,07	Восток-2
1.1	Касситерит	*n*	$6{,}52 \cdot 10^2$	—	—	20—400	—	0,02	Иультинское
7.3	Лёллингит	*n*	$5{,}53 \cdot 10^2$	—	—	20—400	0,21	—	Синтетический
1.3	Магнетит	*n*	$6{,}1 \cdot 10^2$	—	—	20—400	—	0,12	Ковдорское
3.3	Талнахит	*n*	$2{,}5 \cdot 10^2$	—	—	20—400	0,57	0,01	Талнахское
7.2	Арсенопирит	*n*	$2{,}06 \cdot 10^2$	—	—	20—400	0,20	0,04	Восток-2
3.4	Борнит	*p*	$7{,}1 \cdot 10^{-1}$	—	—	20—400	—	0,27	Удоканское
3.5	Блеклая руда	*p*	$4{,}84 \cdot 10^{-1}$	20—150	—	150—400	—	0,30	Березовское
4.2	Галенит	*n*	$3{,}72 \cdot 10^{-1}$	—	—	20—400	0,29	0,10	Смирновское
3.6	Кубанит	*n*	$1{,}8 \cdot 10^{-1}$	—	—	20—400	—	0,24; 0,8	Талнахское
3.7	Халькопирит	*n*	$1{,}69 \cdot 10^{-1}$	—	—	20—400	—	0,03; 0,49	Дарасунское
1.2	Касситерит	*n*	$1{,}26 \cdot 10^{-1}$	—	0—100	100—400	—	0,01	Иультинское
5.1	Марказит	*p*	9,3	—	—	20—400	—	0,24	Калангуйское
3.8	Халькопирит	*n*	9,0	20—400	—	—	—	—	Талнахское
6.1	Молибденит	*p*	5,5		20—200	200—400	—	0,30	Шахтаминское
1.4	Колумбит	*p*	1,9	—	—	20—400	—	0,3; 0,61	—
4.3	Галенит, легированный Sb	*n*	$2{,}2 \cdot 10^{-1}$	—	—	20—400	0,27		Синтетический
6.2	Молибденит	*p*	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	—	—	20—400	—	0,3	Мало-Ойногорское

снимается с потенциальных зондов *3* и *5* и поступает на вход усилителя и детектора *8*, а затем на один из программно-коммутируемых входов аналого-цифрового преобразователя (АЦП) устройства сопряжения *9* с микро-ЭВМ *10*. На другой вход АЦП подается сигнал ЭДС термопары *6*, контролирующей температуру образца. Эти сигналы поступают в микро-ЭВМ, где каждый из них обрабатывается по определенному алгоритму. Рассчитанные в микро-ЭВМ значения $\lg\sigma$ и $10^3/T$ цифро-аналоговым преобразователем устройства сопряжения преобразуются в аналоговую форму, поступают на соответствующие входы двухкоординатного самопишущего прибора *11*.

По электрической проводимости все минералы и их разновидности можно разделить на определенные классы и провести их типизацию по величине σ. Пример решения этой задачи приведен в табл. 17.

В ней представлены данные удельной проводимости для некоторых оксидов (1.1—1.4)*, сульфидов (2.0—6.2) и арсенидов (7.1—7.3). Для этих минералов по зависимости $\lg\sigma(1/T)$ определена энергия ионизации примесей, а для некоторых из них и ширина запрещенной зоны.

По величине σ, измеренной при температуре 20 °С, все исследуемые минералы — полупроводники (см. табл. 17). Величина удельной проводимости этих минералов не выходит за характерные для полупроводников пределы 10^{-7}—10^6 См/м. Минералы с удельной проводимостью, большей 10^6 См/м, по свойствам приближаются к металлам, а минералы с проводимостью, меньшей 10^{-8} См/м, составляют класс диэлектриков. По этой систематике пирротин, пентландит, дигенит и галенит (4.1) проявляют металлические свойства, молибденит, колумбит и другие минералы являются типичными полупроводниками.

По характеру зависимости $\lg\sigma(1/T)$ образцы пирротина, халькопирита (3.8) и галенита (4.1) обладают металлическим типом зависимости проводимости от температуры, образцы халькозина, моихукита**, блеклой руды и молибденита (6.1) изменяют металлический характер зависимости на полупроводниковый, а все остальные образцы рудных минералов характеризуются полупроводниковым типом зависимости $\sigma(T)$.

В зависимости от условий образования один и тот же минерал может обладать металлическим типом зависимости $\sigma(T)$, полупроводниковым, либо переходным между ними. Так, халькопирит Талнахского медно-никелевого месторождения обладает металлическим типом зависимости проводимости от температуры, а гидротермальный халькопирит Дарасунского сульфидного месторождения — полупроводниковым. Галенит синтетический, легированный висмутом, характеризуется металлическим типом $\sigma(T)$, а легированный сурьмой — полупроводниковым.

Зависимость $\sigma(T)$ дает информацию о зонной структуре минералов. Например, при температурах 20—105 °С примесный уровень устанавливается у кубанита (E_d=0,24 эВ), при температурах 20—210 °С — у колумбита (E_d=0,3 эВ). Ширина запрещенной зоны этих минералов, полученная при более высоких температурах, составляет соответственно 0,80 и 0,61 эВ. В зависимости от концентрации изоморфных элементов переход к собственной проводимости наблюдается при различных температурах и в исследуемом интервале температур может быть не зарегистрирован. В вырожденных минералах-полупроводниках и образцах с металлическим типом зависимости проводимости от температуры, например, в галените с изоморфной примесью висмута, халькопирите, содержащем до 0,85% никеля (обр. 3.8), термическими методами параметры зонной структуры не определяются. В собственных минералах-проводниках по зависимости $\lg\sigma(1/T)$ выявляется всего один уровень энергии, соответствующий ширине запрещенной зоны. Так, леллингит, обладающий собственной проводимостью, в интервале температур 20—400 °С имеет ширину запрещенной зоны 0,21 эВ.

В соответствии с теорией энергетических зон валентных электронов [64] диэлектрики характеризуются шириной запрещенной зоны более 4,5 эВ, полупроводники — менее 4,5 эВ, а для металлов она равна нулю.

* Здесь и далее в скобках даны номера образцов по табл. 17.

** Моихукит всегда встречается в тончайших срастаниях с другими сульфидами — минералами группы халькопирита, недосыщенными серой.

Как видно из табл. 17, большинство исследуемых минералов по полученным значениям E_g относятся к полупроводникам. Параметры зонной структуры разных минералов-полупроводников и разновидностей одного минерала содержат диагностическую информацию. Это хорошо видно из анализа данных по минералам меди (обр. 3,0—3,8). Существенные различия минералов меди по значениям E_g, $E_{a,d}$, σ и зависимости $\lg\sigma = f(1/T)$ позволяют успешно их диагностировать в практической работе. Такие трудно распознаваемые минералы, как моихукит, талнахит и халькопирит (3.8), по значениям параметров зонной структуры могут быть успешно идентифицированы.

Исследования удельной проводимости дают полезную информацию по типоморфным свойствам минералов. На рис. 33 приведены зависимости $\sigma(T)$ образцов пирита, отобранных из продуктивных минеральных ассоциаций магматических медно-никелевых (Норильское, Чинейское), скарновых железорудных (Соколовско-Сарбайское), гидротермальных вольфрамовых (Белузинское, Бом-Горхонское, Холтосонское), молибденовых (Шахтаминское, Сорское), золоторудных (Дарасунское, Березовское), свинцово-цинковых (Октябрьское, Почекуевское, Озерное, Центральное) месторождений, а также пирита Вангуйского штока плагиогранит-порфиров[1] (2) и вулкана Менделеева (13). Для этих образцов пирита по зависимости $\sigma(T)$ в интервале температур от 20 до 400 °С были согласно уравнению (8) получены энергия ионизации примесей и ширина запрещенной зоны (табл. 18).

Как видно из рис. 33 и табл. 18, образцы пирита разных месторождений существенно различаются по величине удельной проводимости, зависимости $\sigma(T)$ и уровням ионизации примесей. Систематизируя образцы по значениям σ (см. табл. 18), нетрудно заметить, что пирит ликвационно-магматических медно-никелевых месторождений (1) обладает удельной проводимостью $4{,}5 \cdot 10^4$—$1{,}6 \cdot 10^3$ См/м. Такую же величину удельной проводимости имеет пирит из Вангуйского штока плагиогранит-порфиров. Этот пирит образует прожилково-вкрапленное оруденение, локализованное в апикальной части штока. Пирит скарновых железорудных месторождений (II) характеризуется удельной проводимостью $1{,}1 \cdot 10^3$ См/м, гидротермальных (III) вольфрамовых (Белухинское, Бом-Горхонское, Холтосонское) и молибденовых (Шахтаминское, Сорское) — $8{,}4 \cdot 10^2$—$9{,}3 \cdot 10^{-1}$ См/м, свинцово-цинковых (Октябрьское, Почекуевское, Озерное и Центральное) месторождений и из фумарол вулкана Менделеева — от $7{,}2 \cdot 10^1$ до 7,9 См/м. Из анализа этих минералов видно, что в направлении от ликвационно-магматических медно-никелевых месторождений к скарновым и далее гидротермальным удельная проводимость пирита изменяется от максимальных значений к минимальным на четыре порядка. В этом же направлении электронный тип проводимости пирита переходит в дырочный, а металлический (1, 2, 3) и вырожденный (4, 5) типы зависимости $\sigma(T)$ изменяются на полупроводниковый (6—14) и затем полупроводниково-металлический (15). Соответствующие изменения наблюдаются в параметрах зонной структуры пирита. В пирите магматических и скарновых месторождений уровни ионизации примесей и ширина запрещенной зоны либо совсем не обнаруживаются, либо выявляются с трудом при температурах нагрева образцов выше 100 °С. Более надежно эти параметры определяются на образцах пирита гидротермальных месторождений, например на Бом-Горхонском, Холтосонском, Шахтаминском и других месторождениях. Термическая ширина запрещенной зоны пирита этих месторождений составляет 0,92—1,07 эВ. Наконец, пирит самых низкотемпературных по условиям образования месторождений часто характеризуется металлическим типом зависимости $\sigma(T)$, для которого уровни ионизации примесей не устанавливаются по зависимости $\lg\sigma(1/T)$.

Такое направленное изменение σ и $\sigma(T)$, E_{ad} и E_g пирита связано с известными различиями физико-химических условий формирования рассматриваемых рудных месторождений. Другими словами, величина электрических параметров пирита разных месторождений предопределяется принадлежностью этих месторождений к соответствующим генетическим группам и рядам

[1] Здесь и далее в скобках даны номера образцов по табл. 18.

Таблица 18

Удельная проводимость и параметры зонной структуры пирита

Номер образца	Генетическая группа	Месторождения: Тип	Месторождения: Название	Тип проводимости	Удельная проводимость при T 20 °С, См/м	Температурный интервал, °С: Тип зависимости $\sigma(T)$: металлический	вырожденный	полупроводниковый	E_g, эВ	E_t, эВ
1	I	Медно-никелевые	Норильское	n	$4{,}5\cdot10^{4}$	20—390	—	—	—	—
1а			»	n	$1{,}8\cdot10^{1}$	—	—	20—400	0,96	0,02
3			Чинейское	n	$1{,}6\cdot10^{3}$	20—100	—	100—400	—	0,14
4	II	Железо-рудные	Соколовско-Сарбайское	n	$1{,}1\cdot10^{3}$	—	100—400	20—100	—	0,04
5	III	Вольфрамовые	Белухинское	n	$8{,}4\cdot10^{2}$	—	205—400	20—205	—	0,035
6			Бом-Горхонское	n	$1{,}2\cdot10^{1}$	—	—	20—400	1,01	0,04
7			Холтосонское	n	5,8	—	—	20—400	0,92	0,03
8		Молибденовые	Шахтаминское	n	2,1	—	—	20—400	1,07	0,03
9			Сорское	n	$9{,}3\cdot10^{-1}$	—	—	20—390	—	0,05
2а		Золоторудные	Дарасунское	p	$1{,}3\cdot10^{2}$	—	—	20—390	—	0,13
10		Свинцово-цинковые	Октябрьское	p	$7{,}2\cdot10^{1}$	—	—	20—400	—	0,01; 0,48
11			Почекуевское	p	$3{,}7\cdot10^{1}$	—	—	20—400	0,91	0,01
12		Золоторудные	Березовское	p	$1{,}6\cdot10^{1}$	—	—	20—400	0,91	0,13
14		Свинцово-цинковые	Озерное	p	9,6	—	—	20—400	—	0,05; 0,5
15			Центральное	p	7,9	100—310	20—100	310—400	0,92	0,05; 0,5
2	I?	Золоторудные	Вангуйский шток	n	$1{,}7\cdot10^{4}$	20—400	—	—	—	—
13	III	Колчеданные	Вулкан Менделеева	p	$1{,}6\cdot10^{1}$	—	180—305	20—180	—	0,02
								305—400		0,07

рудных формаций. Проводимость пирита, таким образом, чутко реагирует на изменения условий его образования. Так, пирит из сульфидных ликвационно-магматических залежей Талнахского месторождения характеризуется металлическим типом зависимости $\sigma(T)$, а постмагматический пирит из жил, пересекающих эти залежи, — полупроводниковым, при этом значительно изменяется и величина σ.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МИНЕРАЛАХ-ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Термоэлектрический эффект $\mathscr{E}$ в минералах-полупроводниках заключается в возникновении в них наличии градиента температуры термоэлектродвижущей силы — термоЭДС:

$$\mathscr{E} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha\,(T)\,dT,$$

где $\alpha(T)$ — коэффициент термоЭДС, численно равный ЭДС, возникающей при разности температур в 1°; T_1, T_2 — пределы изменения температуры.

Для большей части полупроводников коэффициент термоЭДС зависит от химического состава минералов, количества примесей в них и изменяется с повышением или понижением температуры.

Возникновение в полупроводнике термоЭДС связано с изменением концентрации и кинетической энергии свободных носителей электрических зарядов (электронов и дырок) и их диффузией из более горячей области полупроводника в области с пониженной температурой. Это приводит к возникновению в полупроводнике зарядов свободных носителей электричества и противоположных по знаку зарядов ионов кристаллической решетки, что влечет за собой возникновение внутреннего электрического поля.

В термоэлектрическом эффекте четко проявляются дырочный и электронный механизмы проводимости полупроводника. В примесном полупроводнике с дырочной проводимостью более нагретые области заряжаются отрицательно, что соответствует диффузии дырок из нагретой области в холодную. В электронном полупроводнике наблюдается обратная картина. Таким образом, знак и величина коэффициента термоЭДС зависят от механизма проводимости полупроводника. В случае смешанной или собственной проводимости знак и величина коэффициента термоЭДС определяются рядом факторов, среди которых главное значение имеют подвижность и концентрация носителей зарядов. Поэтому для полупроводника со смешанной проводимостью коэффициент может быть как положительным, так и отрицательным, а его величина, как правило, бывает меньше, чем у полупроводника с преимущественно одним механизмом проводимости.

Благодаря исследованиям термоэлектрических свойств рудных минералов стало возможным решение ряда задач, важных для теоретической и прикладной минералогии, а также технологии обогащения руд, например, таких:

— определение химического потенциала и эффективной массы носителей заряда, а также исследование механизма рассеяния носителей зарядов;

— диагностика некоторых минералов;

— исследование влияния элементов-примесей на термоэлектрические свойства минералов и, наоборот, определение элементов-примесей по термоэлектрическим свойствам минералов;

— изучение неоднородности кристаллов, зерен и агрегатов в штуфах, шлифах и шлихах и систематизация минералов по знаку и величине термоэлектрических параметров.

По изменчивости термоЭДС минералов во времени и в пространстве решаются следующие задачи:

— определение по смене типа проводимости типоморфного минерала формационной принадлежности пород или руд;

— выявление по термоэлектрическим свойствам минералов зональности рудных тел, месторождений и рудных узлов и прогнозирование на этой основе перспективных площадей для поисков рудных месторождений;

— определение относительного уровня эрозионного среза рудных тел, месторождений, рудных полей и рудных районов;

— определение вертикального размаха оруденения рудных тел и месторождений;

— оценка физико-химических параметров эндогенного рудообразования;

— прогнозирование коренных источников, питающих россыпи, а также оценка площадей, перспективных для поисков россыпей;

— сопоставление минеральных парагенезисов, рудных тел, месторождений, полей и рудных районов.

Учет изменчивости термоэлектрических свойств некоторых минералов позволяет в некоторых случаях оптимизировать технологический процесс обогащения руд.

Исследования термоэлектрических свойств минералов ведутся с первой половины XIX века, когда Зеебек открыл термоэлектрический эффект и измерил термоЭДС некоторых минералов. В дальнейшем эти работы продолжались. Термоэлектрические свойства большой группы минералов изучены в 1939 г. С. И. Голосовым и в 1950 г. М. Телкес. С. И. Голосов обратил внимание на возможность диагностики минералов по их термоэлектрическим свойствам. Закономерности изменения термоЭДС минералов в зависимости от их состава и наличия элементов примесей изучали Г. А. Горбатов, Н. Н. Мозгова, Е. В. Розова, Н. С. Стеценко. В 1956 г. М. Фишер и И. Гиллер установили изменчивость термоЭДС в пределах одного кристалла. Они указали на возможность использования пирита в качестве геотермометра в пределах единой геохимической провинции. Еще раньше зависимость между термоЭДС, электрической проводимостью и температурой образования пирита выявил Ф. Смит, а галенита — Г. А. Горбатов. В последние годы изучению термоЭДС рудных минералов большое внимание уделяли Е. В. Франссон, В. Г. Прохоров, Е. В. Розова, Л. В. Михайлова, Г. И. Князев, В. И. Красников и другие ученые [41]. Разработан минералого-физический метод прогнозной оценки рудных месторождений.

В процессе исследования термоэлектрических эффектов в минералах создавались методы и аппаратура, приспособленные для этих целей. При разработке их учтены следующие положения:

— в изменчивости термоэлектрических свойств изучаемых минералов отражается определенная генетическая информация;

— в связи с многообразием форм выделения минералов необходимо выяснить изменчивость термоЭДС в различных по размерам минеральных выделениях;

— эффективное использование термоэлектрических свойств минералов для решения прикладных задач возможно лишь при обеспечении массовости и экспрессности измерений.

Для исследования термоэлектрических свойств минералов был применен так называемый зондовый метод с использованием двух термоэлектродов в виде заостренных стержней. Однако при этом приходится соглашаться с пониженными метрологическими показателями метода. Отсутствие объективных метрологических оценок результатов определения коэффициентов термоЭДС минералов затрудняет сопоставление результатов, полученных исследователями на различных установках, как правило, собственной конструкции и изготовления. В этой связи некоторые исследователи при определении термоэлектрических свойств минералов для решения конкретных задач ограничиваются регистрацией только знака термоЭДС. В качестве объективной оценки термоэлектрических свойств минералов был введен такой статистический параметр, как относительная доля минерала электронной (D_n, %) или дырочной (D_p, %) проводимости в образце [41].

Анализ установления температуры между зондом и минералом показывает, что через 1—3 с после введения зонда в контакт с минералом измеренное значение термоЭДС становится близким к величине, соответствующей стационарному режиму теплообмена. При этом установившаяся на границе

зонд — минерал температура тем ближе к начальной температуре термозонда, чем больше коэффициент его теплопроводности по сравнению с теплопроводностью минерала. Поэтому медь, имеющая после серебра наиболее высокий коэффициент теплопроводности (384 Вт/(м·°С), является предпочтительным материалом для термозондов. У используемой иногда в качестве материала для термозондов нержавеющей стали коэффициент теплопроводности в 16 раз меньше, чем у меди, и существенно меньше, чем, например, у пирита. Это предопределяет метрологическую несостоятельность использования нержавеющей стали и других материалов с низкой теплопроводностью в качестве материала для термозондов.

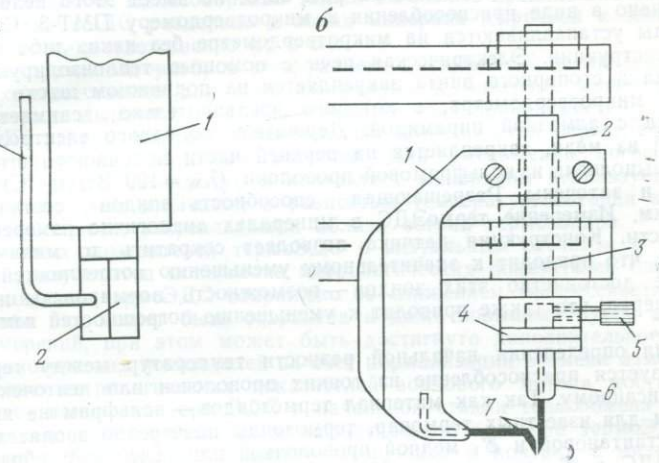


Рис. 35. Термозонды для измерения коэффициента термоЭДС минералов:
а — горячий термозонд на основе паяльника ПСН-25 с термопарой для контроля температур: *1* — паяльник ПСН-25; *2* — термозонд в виде трехгранной призмы; *3* — константановая проволочка, укрепленная в теле термозонда; *б* — конструкция термозондов для измерения под микроскопом. Термозонды монтируются на узел нагружения микротвердометра ПМТ-3: *1* — держатель холодного электрода; *2* — электроизоляционные прокладки; *3* — подвижный шток прибора ПМТ-3; *4* — теплоизолирующий переходник; *5* — стопорный винт; *6* — электрическая печь; *7* — электроды

На рис. 35 показан горячий термозонд, выполненный на базе электрического паяльника типа ПСН-25, в котором цилиндрическое жало укорочено и заточено в форме трехгранной призмы. Форма трехгранной призмы удобна для измерения мелких минеральных зерен (тепловой и электрический контакты осуществляются торцовой гранью призмы), минеральных агрегатов и минеральных включений в штуфах (контакт в выбранной для измерения точке осуществляется одним из трех острых углов призмы). При измерениях термоЭДС минеральных агрегатов используется холодный термоэлектрод в виде медной пластины, на которую высыпаются зерна минерала или минеральные агрегаты. С холодным электродом-пластиной совмещено устройство для определения начальной разности температур между электродами. Оно выполнено в виде тонкой (35 мкм) константановой ленточки, соединенной одним концом с пластиной холодного электрода. При измерении разности температур осуществляется контакт горячего термозонда с константановой ленточкой. Образующаяся при этом на переходе медь — константан термоЭДС измеряется, и с помощью известных для этой термопары таблиц весьма точно определяется начальная разность температур между термоэлектродами. При измерении термоЭДС минералов в штуфах используется второй холодный электрод, выполненный в виде заостренного медного стержня с изоляционной ручкой.

Во многих случаях мономинеральные выделения имеют малые размеры и исследуются в аншлифах под микроскопом. Для исследования термоэлектрических свойств таких минералов могут использоваться установки, предложенные Н. С. Стеценко и В. К. Куделя или Е. В. Розовой, которые отличаются игольчатой формой термозондов, приспособленных для подключения к минеральным выделениям размером до нескольких десятых долей миллиметра. Ручное управление термозондами или предметным столиком с образцом осуществляется микрометрическими винтами. Известным недостатком таких устройств является то, что в поле зрения микроскопа одновременно находятся исследуемая область минерала и несфокусированные термозонды, существенно ограничивающие поле зрения.

Устройство, изображенное на рис. 35, *б*, не имеет этого недостатка. Оно выполнено в виде приспособления к микротвердомеру ПМТ-3. Съемные термозонды устанавливаются на микротвердометре без каких-либо изменений в его конструкции. Электрическая печь с помощью теплоизолирующего переходника и стопорного винта закрепляется на подвижном штоке узла нагружения микротвердометра, с которого предварительно снимается сменная оправка с алмазной пирамидой. Держатель холодного электрода, изготовленный из меди, закрепляется на верхней части подвижного штока. Электроды выполнены из вольфрамовой проволоки ($\lambda_W = 190$ Вт/(м·°С) диаметром 1 мм и заточены. Разрешающая способность зондов составляет около 300 мкм. Измерение термоЭДС в минералах аналогично измерению микротвердости. Конструкция датчика позволяет сократить до минимума длину зондов, что приводит к значительному уменьшению погрешностей измерения. Другое достоинство этих зондов — возможность нормировать их давление на минерал, что также приводит к уменьшению погрешностей измерений термоЭДС.

Для определения начальной разности температур между термозондами используется приспособление из тонких проволочек или ленточек, аналогичное описанному. Так как материал термозондов — вольфрам не является типичным для известных термопар, термозонды поочередно вводятся в контакт с константановой и $\mathscr{E}_1$ медной проволочкой или ленточкой; образовавшиеся термоЭДС и $\mathscr{E}_2$ измеряются. Начальная разность температур определяется по формуле

$$\Delta T = (\mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_2)/\alpha_{мк},$$

где $\alpha_{мк}$ — коэффициент термоЭДС термопары медь — костантан.

В качестве измерителя термоЭДС может использоваться практически любой милли- или микровольтметр постоянного напряжения (например, В2-11, В2-15, ВК2-16, Ф116/2). Учитывая распространенность в геологических организациях аппаратуры для электроразведки, полезно указать на возможность использования для измерений термоЭДС таких приборов, как, например, ЭСК-1, АЭ-72. Применяются также приборы, специально предназначенные для измерения термоЭДС минералов. Перспективно использование цифровых милливольтметров; благодаря удобству измерений и объективности результатов создаются предпосылки для автоматизации регистрации результатов.

Для объективной оценки погрешностей измерения термоЭДС зондовым методом Ю. Ф. Сергеев предложил способ идентификации тепловых свойств исследуемого минерала с помощью вспомогательного термозонда и специального образца с переменными тепловыми свойствами. Другой способ, предложенный В. М. Лапушковым и В. Г. Романовым, основан на использовании для определения температуры зонда тонких металлических полосок или пленок, помещенных между зондом и минералом. Этим способом были определены погрешности измерения термозондов разных типов и конструкций.

Для экспрессной оценки результатов, а также при построении карт изменчивости термоЭДС минералов в пространстве месторождений целесообразно использовать статистические параметры. Поскольку на месторождении проводимость минералов изменяется от дырочной до электронной или, наоборот, во многих случаях в качестве статистического параметра удобно

и просто брать относительное содержание в образце одного минерала с дырочной или электронной проводимостью:

$$D_p = N_p/N \cdot 100; \qquad D_n = N_n/N \cdot 100,$$

где N — число измерений термоЭДС, представляющих свойства минерала в определенной точке или области пространства геологического объекта, N_p, N_n — число измерений соответственно дырочной и электронной проводимости в общем числе измерений ($N_p+N_n=N$; $D_p+D_n=100\%$). Для определения типа проводимости достаточно зафиксировать знак термоЭДС.

Более универсальны традиционные статистические параметры — среднее и среднеквадратичный разброс измеренных значений коэффициента термоЭДС в минерале α. Целесообразно также вычислить средние значения коэффициентов термоЭДС раздельно в зонах минерала дырочной и электронной проводимости, соответственно α_p и α_n.

Среднеквадратичный разброс коэффициентов термоЭДС в минерале определяется соответственно для всех измеренных в минерале значений (α), для зон минерала дырочной (α_p) и электронной (α_n) проводимостей.

В ЗабНИИ разработан способ уменьшения погрешностей определения коэффициента термоЭДС зондовым методом. Для уменьшения погрешности определения разности температур в контакте с минералом используется зависимость между этой величиной и разностью температур, которая контролируется термопарами, закрепленными вблизи острия термозондов.

Для обычных измерителей термоЭДС с визуальным отсчетом и ручной регистрацией результатов повышение метрологических показателей определения коэффициентов термоЭДС сопряжено со снижением экспрессности измерений. Однако она может быть сохранена и даже повышена путем автоматизации измерений, при этом может быть достигнуто дополнительное повышение метрологических показателей за счет нормализации времени измерения.

Улучшение метрологических показателей зондового метода достигается также за счет измерения термоЭДС в начальной стадии теплообмена между горячим зондом и минералом. Если зафиксировать значение термоЭДС через 5—10 мс после введения горячего термозонда в контакт с минералом, то температура в контакте определяется выражением

$$T = (b_1T_1 + b_2T_2)/(b_1 + b_2),$$

где T_1 — начальная температура минерала и холодного термоэлектрода; T_2 — начальная температура горячего термозонда; b_1 и b_2 — коэффициенты проникновения тепла соответственно для минерала и электрода; $b_1=\sqrt{\lambda_1 C_1 \gamma_1}$, $b_2=\sqrt{\lambda_2 C_2 \gamma_2}$, ($\lambda_1$, C_1, γ_1 — соответственно коэффициенты теплопроводности, теплоемкости и плотности).

Из этого выражения следует важное преимущество измерения термоЭДС зондовым методом в начальной стадии теплообмена — независимость температуры в контакте термозонда с минералом от размеров и формы термозонда и минерала. Поэтому в случае если термозонды сделаны из одного и того же материала, результаты будут совпадать для разных конструкций термозондов, в том числе и для игольчатых. Сопоставительные измерения термоЭДС полупроводниковых минералов показали, что в начальной стадии теплообмена погрешность, например для пирита, уменьшается при использовании ручных термозондов в 1,5—2 раза, а при использовании игольчатых термозондов — в 4,5—5 раз.

Другим преимуществом измерений в начальной стадии теплообмена является повышение локальности зондового метода. За короткое время измерений градиент температур локализуется в значительно меньшем объеме, чем при обычном режиме. Повышение локальности и точности измерений имеет важное значение при исследованиях тонких включений минералов под микроскопом.

Для реализации преимущества измерения термоЭДС минералов в начальной стадии теплообмена в ЗабНИИ разработан специальный прибор для экспрессных измерений. Электрическая схема прибора и его более подробное описание приведены в статье А. С. Гурьевича и Э. Д. Зезюлиной (1981 г.).

Зондовый метод позволяет проводить исследования термоэлектрических свойств минералов из керна буровых скважин, в отобранных образцах произвольной формы, в порошках и в полированных шлифах под микроскопом. Сравнительно простое аппаратурное оформление, высокая надежность в работе, локальность и экспрессность определяют широкие возможности зондового метода при минералогическом картировании рудных месторождений, при диагностике рудных минералов и решении ряда прикладных задач. Реализация метода при решении этих задач в разных геологических условиях и ситуациях требует специального рассмотрения. Отдельные вопросы, ка-

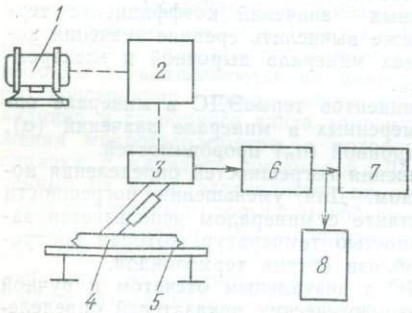


Рис. 36. Структурная схема автоматизированной системы для исследования распределения термоЭДС в кристаллах минералов:

1 — мотор; *2* — редуктор; *3* — измерительные термозонды; *4* — аншлиф исследуемого образца; *5* — предметный столик микроскопа; *6* — усилитель; *7* — самописец; *8* — вычислительное устройство

сающиеся использования термоэлектрических свойств минералов при изучении и прогнозной оценке рудных месторождений, освещены в работах [12, 41].

Закономерное измерение электрических свойств минералов в пространстве и проявляемая при этом зональность — следствие ряда причин, в частности, изменчивости этих свойств в пределах отдельных кристаллов. Поэтому исследование изменчивости электрических и, в частности, термоэлектрических свойств отдельных минералов является актуальнейшей задачей и перспективным путем к пониманию причин, обусловливающих появление у минералов из месторождений различного генезиса разных свойств. Такие исследования выполнялись Т. Сузуки, Е. В. Розовой и Л. В. Михайловой, В. И. Красниковым и другими исследователями.

Благодаря разработкам ЗабНИИ удалось автоматизировать эти исследования и использовать их для статистической обработки результатов на микро-ЭВМ, в результате чего они стали массовыми и экспрессными. Это позволило систематизировать результаты многочисленных исследований и выявить закономерности изменчивости электрофизических свойств в кристаллах некоторых минералов. Установление этих закономерностей облегчается при сопоставлении распределений термоЭДС в зональных кристаллах минерала. Зональность зерен рудных минералов обычно более четко проявляется после электролитического травления полированного шлифа.

Для изучения изменчивости термоЭДС в отдельных зонах кристаллов минералов предназначено устройство, в котором термозонды связаны с электромеханическим приводом, обеспечивающим прямолинейное перемещение зондов по поверхности аншлифа, и ручным механическим приводом для поперечного смещения электродов. На рис. 36 изображена схема этого устройства. Аншлиф образца *4* укреплен на столике *5*. По поверхности аншлифа движутся измерительные термозонды *3* (горячий и холодный). Привод зондов осуществляется мотором *1* через редуктор *2*. Сигнал с измерительных электродов после усилителя *6* поступает на самописец *7* и в вычислительное устройство *8* (микро-ЭВМ «15 ВСМ-5»). Поддержание разности температур между термозондами осуществляется автоматически с помощью электронной схемы, а в качестве датчиков используются термопары, закрепленные вблизи острий термозондов.

Автоматизированная система для выявления и описания зональности кристаллов производит массовые измерения термоэлектрических параметров, ведет статистическую обработку полученных данных без промежуточных записей и после каждого пройденного профиля выдает 10 параметров и картину зональности по каждому профилю (рис. 37, табл. 19). Кроме того, по зависимости термоЭДС пирита от температуры его образования можно оценить изменчивость температуры кристаллизации минерала по исследуемому профилю, что важно для расшифровки условий и истории роста минерала.

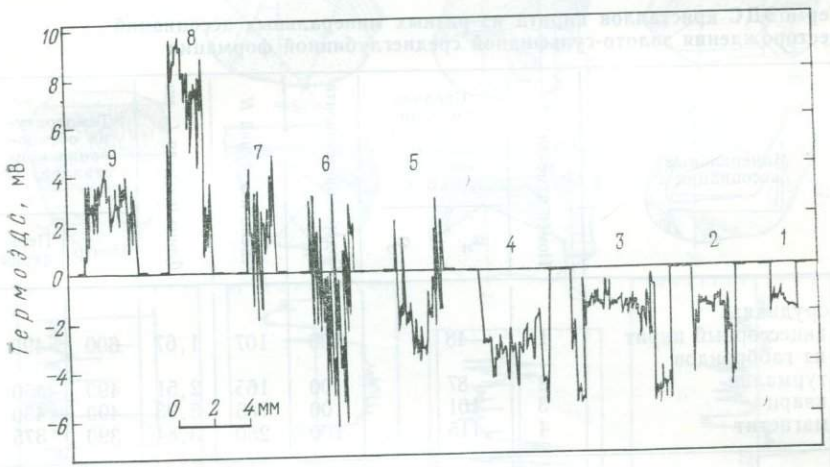


Рис. 37. Зональность мелких кристаллов пирита по термоэлектрическим свойствам:
1—9 — номера кристаллов (см. табл. 19)

По материалам, приведенным на рис. 37 и в табл. 19, установлены следующие закономерности.

1. От наиболее ранних по времени выделения минеральных ассоциаций к более поздним по мере понижения температуры образования в кристаллах пирита изменяется не только тип проводимости, но и характер зависимости $\mathscr{E}_{пр}=f(r)$, где r — расстояние от центра кристалла до его граней. Пирит из дорудных минеральных ассоциаций характеризуется электронной *(n)* проводимостью, из рудных — дырочно-электронной *(pn)* и электронно-дырочной *(np)*, из послерудных — дырочной *(p)*.

2. Кристаллы пирита электронной (1—4), дырочно-электронной (5—6), электронно-дырочной (7) и дырочной (8, 9) проводимости обнаруживают зональное строение, устанавливаемое по изменению величины термоЭДС (1—4 и 8, 9) и типа проводимости (5—7) в системе центр — периферия кристаллов.

3. Наблюдаемая зональность кристаллов является симметричной, прямой и обусловлена изменением температуры их образования.

Исследования показали, что для характеристики зональности мелких кристаллов достаточно пройти один-два профиля в сечении, проходящем через центр. Следует заметить, что по профилю длиной в 2,5 мм с помощью автоматизированной системы выполняется около 165 измерений за весьма короткий срок. Для изучения зональности исследуемых кристаллов (рис. 38) размером не более 6 мм произведено около 1700 измерений.

Для выявления условий роста крупных кристаллов и агрегатов приходится делать тысячи и даже десятки тысяч измерений, что практически невозможно без автоматизации. На рис. 38 приведены результаты исследования зональности образца пирита. По внешнему виду это пентагондодекаэдр,

который со стороны, являющейся основанием роста, ограничен неровной поверхностью. Сначала кристалл был разрезан на две части, а затем, когда выяснилось его сложное строение, был распилен на несколько пластин. После полировки и травления пластины изучались с помощью автоматизированной системы. Сканирование проводилось по профилям *1—20,* показанным на рис. 38. Темные участки на пластинах соответствуют зонам роста, не затронутым травлением, более светлые — интенсивно протравленным. Для выяснения зональности этого образца и определения средних значений его

Таблица 19

ТермоЭДС кристаллов пирита из разных минеральных ассоциаций месторождения золото-сульфидной среднеглубинной формации

Минеральные ассоциации	Номер кристалла*	Среднее значение коэффициента термоЭДС, мкВ/°С		Содержание *n*-пирита D_n	Число измерений N	Длина профиля L, мм	Температура образования кристаллов, °С	
		α_n	α_p				Центр	Периферия
Дорудная:								
акцессорный пирит из габброидов	1	—48		100	107	1,67	600	490
турмалин	2	—87		100	165	2,51	490	450
кварц	3	—101		100	385	5,93	490	430
магнетит	4	—115		100	250	3,84	390	375
Рудная:								
халькопирит	5	—92	63	88,4	159	2,49	380	360
бурнонит, арсенопирит	6	—147	69	55,0	160	2,49	400	385
блеклые руды	7	—46	92	33,1	108	1,69	375	360
Послерудная:								
карбонат, кварц	8		228	—	164	2,57	370	350
поздние сульфиды	9		89	—	203	3,12	230	200

* 1—4 — октаэдры из дорудных минеральных ассоциаций, слагающих корневые части рудных тел; 5—7 — пентагондодекаэдры и их комбинации с кубом характеризуют продуктивные ассоциации, образующие рудные столбы; 8, 9 — кубы, типичные для послерудных минеральных ассоциаций, развитых в самых верхних частях жил.

термоэлектрических параметров пришлось выполнить 48 722 измерений, которые получены всего за 3 ч. Подобное количество измерений приходится выполнять при изучении технологических свойств руд, а нередко и при прогнозной оценке рудных месторождений, что диктуется необходимостью повышения достоверности полученных результатов. Для исследуемого образца среднее значение D равно 65,7%, $\alpha_n = 113{,}1$ мкВ/°С и $\alpha_p = 110{,}6$ мкВ/°С.

Из рис. 38 видно, что кристалл характеризуется весьма сложным асимметричным строением. В направлении от основания роста к внешней зоне проводимость пирита изменяется с электронной на дырочную (профили *6—11*). Выявленная зональность осложняется одновременным ростом пирита из нескольких центров кристаллизации, устанавливаемых по развитию в них *n*-разновидности минерала.

В указанных методах исследования используется режим измерений термоЭДС при постоянной разности температур между термозондами. Однако

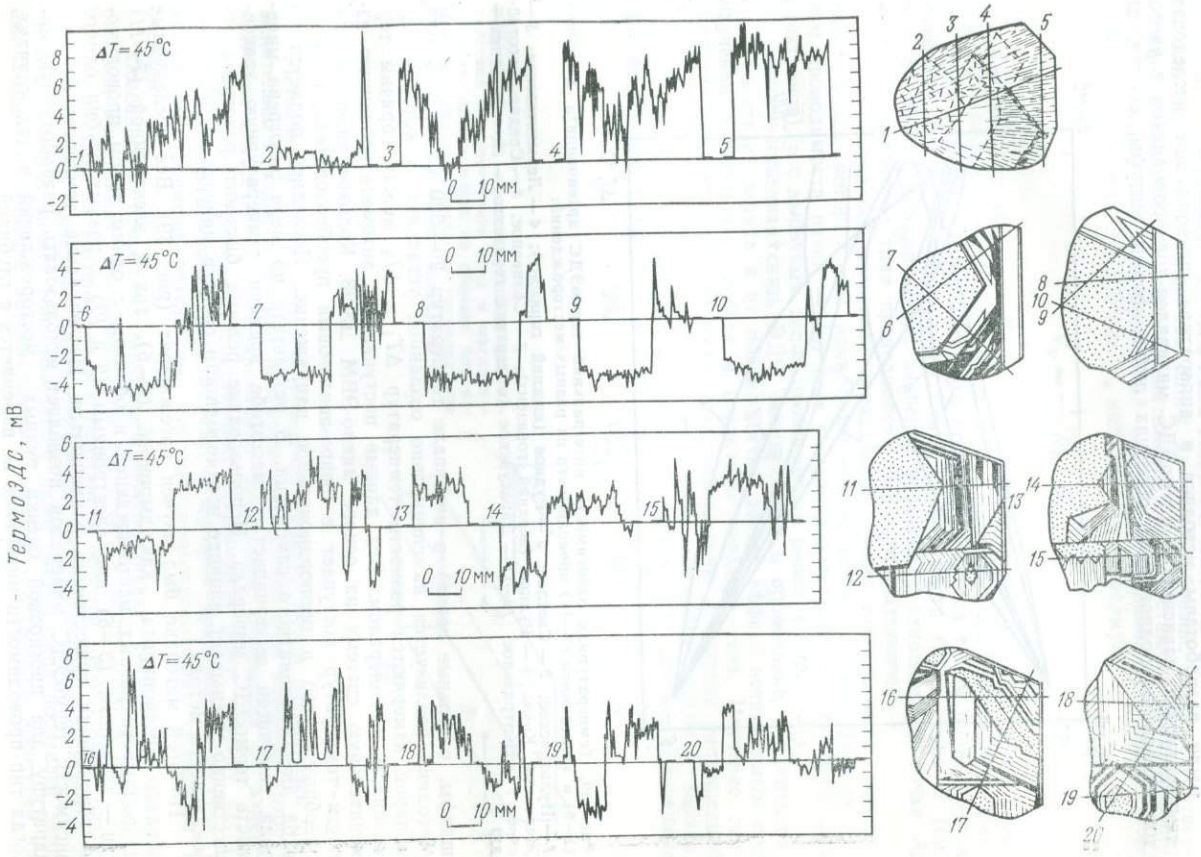


Рис. 38. Зональное строение крупного кристалла пирита в объеме, выявляемое по термоэлектрическим свойствам с помощью автоматизированной системы

в некоторых случаях требуется исследование термоэлектрических свойств в более широком интервале температур. Так, у пирита и арсенопирита магматических, скарновых и грейзеновых месторождений коэффициент термоЭДС изменяется в узком интервале значений, но при этом не меняется тип проводимости. В этом случае выявление изменчивости свойств в пространстве месторождений ограничивается метрологическими возможностями измерений. Для таких минералов одним из показателей условий образования является температурная зависимость коэффициента термоЭДС.

Были разработаны методика и аппаратура, позволяющие исследовать температурную зависимость термоЭДС минералов-полупроводников с учетом их микронеоднородности на образцах любой формы (штуфы, сколки, ан-

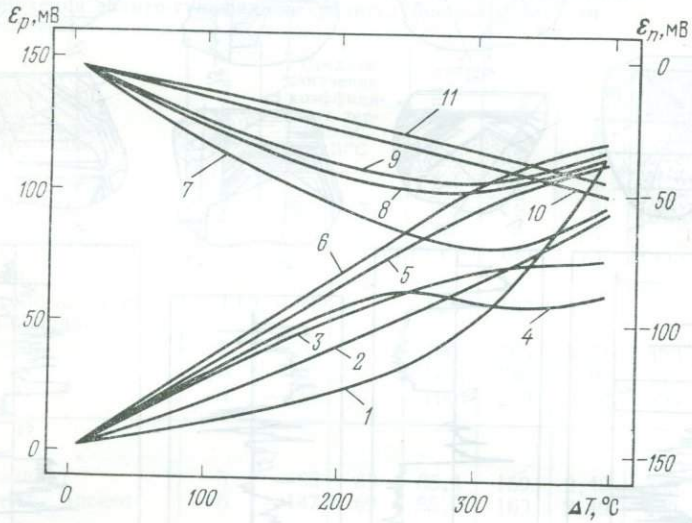


Рис. 39. Температурная зависимость интегральной термоЭДС арсенопирита дырочной (1—6) и электронной (7—11) проводимости из разных месторождений:
1 — Иультинское; *2* — Светлое; *3* — Рудное (нижний горизонт); *4* — Лермонтовское; *5* — Железный Кряж; *6* — Рудное (верхний горизонт); *7* — Солнечное; *8* — Средне-Голготайское; *9* — Центральное; *10—11* — Дарасунское (с верхних горизонтов — *10*, с нижних — *11*)

шлифы, отдельные зерна) в интервале температур 20—300 °С за 2—3 мин. Методика реализуется на специально созданной установке, в которой термопарой измеряются разности температур ΔT_1 и ΔT_2 между горячим термозондом и минералом. Эти данные поступают в автоматизированную измерительную систему на основе микро-ЭВМ Д3-28. Кодовое значение разности температур поступает в цифро-аналоговый преобразователь, который преобразует его в пропорциональное напряжение. Последнее подается на вход двухкоординатного самописца. В результате по мере разогрева минерала самописец вычерчивает в масштабе времени температурную зависимость термоЭДС минерала. Использование режима быстрого разогрева существенно уменьшает влияние неоднородности свойств минерала и повышает локальность метода.

По этой методике был изучен арсенопирит (рис. 39). Все исследуемые образцы арсенопирита как дырочной (*1—6*), так и электронной (*7—11*) проводимости разных месторождений и образцы с одним типом проводимости — дырочным (*3—6*) или электронным (*9* и *10*) с разных глубин одного месторождения существенно различаются. Исследование температурной зависимости термоЭДС минералов позволяет использовать разработанную аппаратуру для прогнозной оценки рудных месторождений в тех случаях, когда тип проводимости минералов не изменяется с глубиной.

ЭФФЕКТ ХОЛЛА В МИНЕРАЛАХ-ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Если через проводник, имеющий форму параллелепипеда (рис. 40), вдоль оси x пропустить ток, а вдоль оси z направить магнитное поле, то на противоположных гранях в точках A и B появится разность потенциалов. Это явление впервые в 1879 г. установил американский физик Э. Холл, именем которого названы эффект и электродвижущая сила (ЭДС). Причина, вызывающая появление ЭДС Холла, — отклонение движущихся носителей заряда в магнитном поле под действием силы Лоренца. Носители зарядов — электроны или дырки, скапливаясь на одной из граней образца, создают соответственно отрицательный или положительный заряд, оставляя на противоположной грани нескомпенсированный заряд противоположного знака. Возникающая при этом ЭДС Холла V_y вычисляется по формуле

$$V_y = \frac{1}{d} R_H I_x B_z,$$

где d — толщина образца; R_H — коэффициент Холла; I_x — ток через образец; B_z — величина индукции магнитного поля. Знак ЭДС Холла при выбранном направлении тока и магнитного поля определяется типом проводимости минерала. В случае электронного типа проводимости (n) в точке B (см. рис. 40) будет положительное значение потенциала относительно точки A, в случае дырочного типа проводимости (p) — отрицательное.

С концентрацией носителей заряда ЭДС Холла связана через коэффициент Холла, который для примесного полупроводника с электронным типом проводимости равен $-1/en$ (где e — заряд электрона, n — концентрация электронов), а с дырочным типом проводимости равен $+1/ep$.

Непосредственная связь ЭДС, возникающей в проводнике, с концентрацией носителей заряда и их подвижностью делает эффект незаменимым при изучении электронных свойств и структуры твердого тела. Изучение температурной зависимости эффекта дает информацию о ширине запрещенной зоны, энергии ионизации примесей, механизме рассеяния носителей заряда. Для минералогов, изучающих минеральный состав руд, данные, полученные при исследовании эффекта Холла, представляют большой интерес.

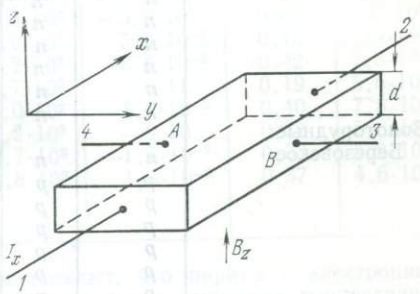


Рис. 40. Схема, иллюстрирующая взаимодействие электрического тока и магнитного поля, действующих на образец при измерении эффекта Холла, и расположение токовых и потенциальных контактов

Методика и аппаратура для измерений эффекта Холла развивалась применительно к задачам физики полупроводников, объектом изучения которой являются искусственно синтезированные соединения. Сообщения об измерениях эффекта в природных соединениях встречаются реже, поэтому заслуживает особого внимания работа [75], в которой приведены известные к настоящему времени результаты для электроннопроводящих сульфидов и оксидов.

Особенности природных минералов обусловливают технические трудности при измерениях. Во-первых, они встречаются чаще всего в виде мелких выделений, из которых нельзя изготовить образец необходимых размеров. Во-вторых, минералы характеризуются неоднородностью электрических свойств, которая может сопровождаться даже сменой типа носителей заряда. В-третьих, большие концентрации и низкие подвижности носителей за-

ряда могут снизить ЭДС Холла до уровня шумов. Наконец, широкий диапазон исследуемых минералов делает практически неразрешимой задачу создания омических контактов с образцом. Поэтому приходится использовать прижимные контакты (см. рис. 40, *1—4*), которые обеспечивают высокую экспрессность измерений, но создают бо́льшие помехи для определения ЭДС.

Исследование эффекта Холла проводится в основном двумя методами. Метод постоянного тока и постоянного магнитного поля имеет сравнительно невысокую чувствительность, кроме того, на результат измерений накладываются побочные термогальваномагнитные эффекты. Однако важным преимуществом этого метода является возможность измерения минералов с удельной проводимостью меньше 10^{-3} См/м, так как на постоянном токе можно не учитывать шунтирующее действие входной

Таблица 20

Электрические свойства пирита

Месторождения	Тип проводимости		Удельная проводимость σ, См/м	Постоянная Холла R_H, см³/Кл	Подвижность носителей зарядов u, см²/(В·с)	Концентрация носителей зарядов n, см⁻³
	По эффекту Холла	По термо ЭДС				
Медно-никелевые:						
Аллареченское	*n*	*n*	$1{,}4\cdot10^{4}$	0,033	4,7	$1{,}9\cdot10^{20}$
Вольфрамовые:						
Холтосонское	*n*	*n*	$3{,}0\cdot10^{3}$	1,56	47,2	$4{,}0\cdot10^{18}$
	n	*n*	$8{,}3\cdot10^{2}$	5,68	47,1	$1{,}1\cdot10^{18}$
	n	*n*	$1{,}6\cdot10^{3}$	8,93	142,4	$7{,}0\cdot10^{17}$
	n	*n*	2,4	$1{,}78\cdot10^{3}$	43,2	$3{,}5\cdot10^{15}$
Бом-Горхонское	*n*	*n*	$9{,}3\cdot10^{2}$	$1{,}39\cdot10^{3}$	1,3	$4{,}5\cdot10^{15}$
Молибденовые:						
Шахтаминское	*n*	*n*	$6{,}1\cdot10^{2}$	0,073	4,5	$8{,}5\cdot10^{19}$
	n	*n*	$5{,}9\cdot10^{4}$	0,106	63,0	$5{,}9\cdot10^{19}$
	n	*n*	$5{,}2\cdot10^{3}$	1,56	82,0	$4{,}0\cdot10^{18}$
	n	*n*	$6{,}0\cdot10^{2}$	2,84	17,2	$2{,}2\cdot10^{18}$
	n	*n*	$1{,}9\cdot10^{3}$	4,81	92,5	$1{,}3\cdot10^{18}$
	n	*n*	$0{,}58\cdot10^{2}$	1,30	0,76	$4{,}8\cdot10^{18}$
	n	*n*	$0{,}75\cdot10^{2}$	0,78	0,59	$8{,}0\cdot10^{18}$
Золоторудные:						
Березовское	*n*	*n*	$1{,}6\cdot10^{3}$	13,58	217,3	$4{,}6\cdot10^{17}$
	p	*p*	$7{,}5\cdot10^{1}$	1,06	0,80	$5{,}9\cdot10^{18}$
	p	*p*	$4{,}5\cdot10^{1}$	0,85	0,38	$7{,}3\cdot10^{18}$
	p	*p*	$1{,}8\cdot10^{2}$	0,39	0,73	$1{,}6\cdot10^{18}$
	p	*p*	$2{,}0\cdot10^{2}$	0,34	0,70	$1{,}8\cdot10^{19}$
	p	*p*	$2{,}4\cdot10^{2}$	0,30	0,72	$2{,}1\cdot10^{19}$
	p	*p*	$2{,}0\cdot10^{2}$	0,30	0,61	$2{,}1\cdot10^{19}$
	p	*p*	$2{,}2\cdot10^{2}$	0,087	0,19	$7{,}2\cdot10^{19}$
Свинцово-цинковые:						
Почекуевское	*p*	*p*	1,6	62,5	1,03	$1{,}0\cdot10^{17}$
Акатуевское	*p*	*p*	$4{,}1\cdot10^{1}$	0,096	0,04	$6{,}5\cdot10^{19}$

емкости измерительного прибора. Метод переменного тока и постоянного магнитного поля пригоден для измерения металлов и полупроводников с проводимостью больше чем 10^{-3} См/м. Использование селективного усилителя и синхронного детектирования позволяет поднять чувствительность измерительного устройства до сотых долей микровольта. Установка для исследований эффекта Холла состоит из держателя образца, источника постоянного магнитного поля и измерительного устройства. Тем-

пературный интервал работы держателя — от 20 до 500 °С. При проведении температурных исследований с целью предохранения образца от окисления на держатель одевают термочехол и через трубку пропускают небольшой поток инертного газа.

Учитывая низкие значения ЭДС Холла природных минералов, выбираются магниты с максимально возможной напряженностью поля. Детально установка для исследования эффекта Холла и методика работы на ней изложены в книге Е. В. Кучиса.

Для исследований эффекта Холла пригодны мономинеральные образцы с минимальными размерами 1×2×6 мм. В случае необходимости длину образца можно уменьшить, вводя в расчетные формулы поправочный коэффициент. Образцы, в объеме которых имеются участки с разной проводимостью, для измерений не пригодны.

После проведения измерений определяют параметры полупроводника, используя расчетные формулы, приведенные в работе Е. В. Кучиса.

Результаты измерения эффекта Холла минералов получены на установке, использующей метод постоянного магнитного поля и переменного тока.

Таблица 21

Электрические свойства арсенопирита

Месторождения	Рудная формация	Удельная проводимость σ, См/м	Постоянная Холла R_H, см³/Кл	Подвижность носителей зарядов u, см²/В·с	Концентрация носителей зарядов n, см⁻³
Штокверк Первоначальный	Касситерит-кварцевая	$7{,}7\cdot10^{3}$	$+2{,}8\cdot10^{-3}$	0,22	$2{,}1\cdot10^{21}$
Рудное	Касситерит-силикатная, хлоритовый тип	$3{,}2\cdot10^{2}$	$+9{,}4\cdot10^{-3}$	0,03	$6{,}6\cdot10^{20}$
		$4{,}4\cdot10^{2}$	$-0{,}15$	0,67	$4{,}1\cdot10^{19}$
Солнечное	Касситерит-силикатная, турмалиновый тип	$6{,}3\cdot10^{2}$	$-3{,}5\cdot10^{-2}$	0,22	$1{,}8\cdot10^{20}$
		$2{,}3\cdot10^{2}$	$-3{,}9\cdot10^{-2}$	0,09	$1{,}6\cdot10^{20}$
		$3{,}0\cdot10^{2}$	$-5{,}0\cdot10^{-2}$	0,15	$1{,}25\cdot10^{20}$
		$5{,}2\cdot10^{2}$	$-8{,}0\cdot10^{-2}$	0,42	$7{,}8\cdot10^{19}$
		$1{,}7\cdot10^{2}$	$-0{,}11$	0,19	$5{,}6\cdot10^{19}$
Лермонтовское	Скарновая сульфидно-шеелитовая	$5{,}0\cdot10^{2}$	$-8{,}0\cdot10^{-2}$	0,40	$7{,}8\cdot10^{19}$
		$7{,}2\cdot10^{2}$	$-0{,}10$	0,72	$5{,}8\cdot10^{19}$
Дарасунское	Золото-сульфидная средних глубин	$2{,}7\cdot10^{3}$	$-1{,}2\cdot10^{-2}$	0,33	$5{,}2\cdot10^{20}$
		$2{,}8\cdot10^{3}$	$1{,}3\cdot10^{-2}$	0,37	$4{,}6\cdot10^{20}$

Данные, приведенные в табл. 20, показывают, что пириты с электронным типом проводимости (n) имеют большой диапазон изменения концентрации носителей заряда и подвижности. Причем начиная с концентрации около $5\cdot10^{17}$ см$^{-3}$, подвижность носителей заряда закономерно уменьшается при увеличении концентрации, что свидетельствует о преобладающем рассеянии на ионах донорной примеси. Меньшие значения концентрации электронов, по-видимому, обусловлены совместным вхождением в минерал донорной и акцепторной примесей. В этом случае наступает частичная компенсация носителей заряда, когда часть электронов с донорных уровней занимает пустые уровни акцепторной примеси. Об этом свидетельствуют низкие значения подвижности, характерные для рассеяния носителей на ионизированной примеси.

Пирит с дырочным типом проводимости (p) имеет меньший диапазон изменения концентрации. Аномально низкие значения подвижности $u=0{,}04$ см²/(В·с) получены на образцах со скрытокристаллической структу-

рой. Проводимость пирита меняется с электронной на дырочную (см. табл. 20) в направлении от ликвационно-магматических медно-никелевых месторождений (Аллареченское) к гидротермальным свинцово-цинковым (Акатуевское).

В табл. 21 приведены значения концентрации носителей заряда и подвижности некоторых образцов арсенопирита. Высокие их значения характерны для всех измеренных образцов. Если учесть относительно высокий коэффициент термоЭДС электронного и дырочного арсенопирита $|\alpha| \approx 160$—320 мк·В/°С, то естественно предположить, что валентная зона и зона проводимости имеют узкие (меньше κT) интервалы энергий [75].

Так как в литературе отсутствуют точные данные о ширине запрещенной зоны арсенопирита, была измерена температурная зависимость эффекта Холла в диапазоне температур 20—200 °С. Результаты измерений коэффициента Холла и подвижности представлены на рис. 41. Соответствующая ширина запрещенной зоны арсенопирита равна 0,34 эВ.

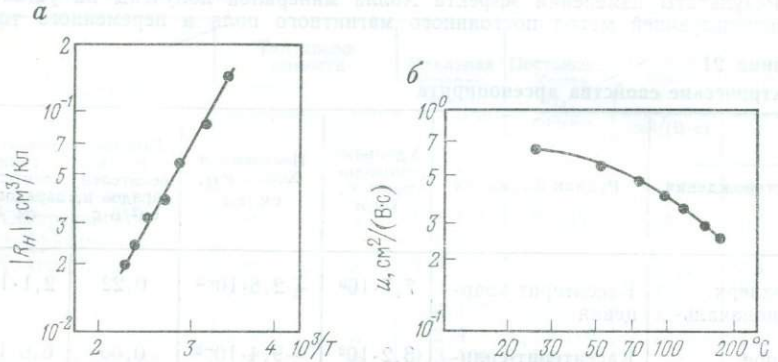


Рис. 41. Температурная зависимость коэффициента Холла (а) и подвижности (б) арсенопирита

Примером решения минералогической задачи с помощью эффекта Холла может служить измерение концентрации и определение типа носителей заряда в пентландите. Из формулы пентландита $(Fe, Ni)_9S_8$ следуем, что в нем наблюдается избыток железа и никеля по сравнению с серой, вследствие чего проводимость должна быть электронного типа. Однако измерения эффекта Холла показывают, что носителями заряда в пентландите являются дырки. Это подтверждает наличие в его структуре связей металл — металл, которые обеспечивают стехиометричность состава. Как известно, элементарная ячейка пентландита включает 32 атома металла в тетраэдрических позициях и 4 атома металла в октаэдрических позициях, при этом тетраэдрические и октаэдрические позиции чередуются в пространстве. Естественно предположить, что в такой структуре концентрацию носителей заряда будут определять атомы металла в октаэдрических позициях. Если это будет атом железа в низкоспиновом состоянии, то синглетные уровни l_g пустые (дырка), если это атом никеля, то уровни l_g заняты. Следовательно, концентрация носителей заряда (дырок) будет определяться соотношением количества атомов железа и никеля в октаэдрических позициях. Приближенный расчет для образца с содержанием никеля 36% дает концентрацию дырок $1 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$. Измеренная по эффекту Холла концентрация на этом образце $1{,}2 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$.

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОЭДС В МИНЕРАЛАХ

В основе фотоэлектрических явлений лежит внутренний фотоэффект — процесс возбуждения свободных носителей заряда под действием излучения. В случае собственного полупроводника в зоне проводимости образуются

электроны, а в валентной зоне дырки, которые совместно определяют такие кинетические эффекты в кристалле, как увеличение проводимости и появление ЭДС. В примесном полупроводнике кроме межзонных переходов носителей заряда возможны переходы с примесного уровня в зону или переходы из зоны на частично ионизированный примесный уровень. Эти переходы также находят отражение в фотопроводимости и фотоЭДС.

Условием, необходимым для поглощения фотона с образованием электрона и дырки, является превышение энергии фотона над величиной запрещенного интервала энергией: $h\nu \geqslant \Delta E$, где h — постоянная Планка эВ·с; ν — частота падающего излучения, $с^{-1}$; ΔE — ширина запрещенного интервала энергий. Частота падающего излучения, которая вызывает переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, называется краем собственного поглощения.

Интервалы запрещенных энергий имеют все соединения с полупроводниковыми свойствами и диэлектрики. К этому классу твердых тел можно отнести большинство минералов. Для некоторых из них наличие фотоэлектрических свойств известно, другие еще мало изучены. Величина фотоэффекта различна для разных минералов и зависит от вероятности возбуждения носителей заряда при поглощении фотонов, времени жизни неравновесных носителей заряда, скорости поверхности рекомбинации.

Использование фотоэлектрических эффектов в минералогии позволяет расширить круг задач, решаемых с помощью оптических исследований. Во-первых, значительно возрастает число минералов, на которых можно исследовать зонную структуру. Известно, что в минералах с большим содержанием примеси измерение коэффициента поглощения представляет сложную задачу из-за сильного поглощения света свободными носителями заряда. При фотоэлектрических измерениях эти трудности в большей степени устраняются, так как регистрируется только фотоактивная часть поглощения, связанная с генерацией новых носителей заряда. Из спектрального хода фотоэлектрического эффекта можно определить наличие в минерале элемента-примеси, изоморфно входящего в кристаллическую решетку, или дефекта структуры. Большой интерес представляет изучение изменчивости ширины запрещенной зоны в сульфидах с атомом металла из переходной группы. Предполагается, что в таких соединениях валентная зона и зона проводимости образованы d^n-уровнями металла, которые расщеплены лигандным полем окружающих анионов на две совокупности орбиталей [40]. Ширина запрещенной зоны, которая равна величине энергетического зазора между совокупностями орбиталей, будет изменяться при изменении величины и характера распределения лигандного поля. Последнее зависит от величины постоянной кристаллической решетки, типа симметрии и, в конечном счете, от условий образования минерала.

Во-вторых, измерение величины фотоэффекта в различных областях спектра дает качественно новую информацию об условиях образования некоторых минералов. Это обусловлено связью кинетических явлений, происходящих при фотовозбуждении, с наличием и концентрацией глубоких уровней в запрещенной зоне. В зависимости от положения в запрещенной зоне глубокие уровни могут быть центрами рекомбинации или центрами прилипания и, в соответствии с этим, уменьшать время жизни носителей заряда или увеличивать его. В минералах, имеющих в своем составе химический элемент, давление паров которого при минералообразовании зависит от температуры, могут возникать дефекты, связанные с отклонением от стехиометрии [75]. В широкозонных полупроводниках такие дефекты создают глубокие уровни различной концентрации внутри запрещенной зоны. Следовательно, можно ожидать, что относительная величина фотоэффекта будет зависеть от концентрации дефектов, связанных с отклонением от стехиометрии, а значит, и от температуры минералообразования.

В ЗабНИИ исследовано около ста минералов. Определялись наличие и величина фотоЭДС и фотопроводимости. Исследовались сульфиды, арсениды, антимониды, фториды, окислы, карбонаты, силикаты, самородные элементы. Примерно в половине минералов получен фотоэффект, величина которого была в пределах чувствительности установки. В табл. 22 для каждого ми-

Таблица 22

Электрические и фотоэлектрические свойства минералов

Минерал	Удельная проводимость, См/м	ТермоЭДС, мкВ/°С		ФотоЭДС, мВ	$\rho_т/\rho_\lambda$	Ширина запрещенной зоны E_g, эВ	Энергия ионизации примесных уровней E_i, эВ
		Электронная проводимость	Дырочная проводимость				
Алмаз природный	$2{,}5\cdot10^{-13}$	—	—	—1,5	14	5,51	4,8; 2,7; 2,06; 1,75
	$3{,}4\cdot10^{-13}$	—	—	—1,2	16	5,54	4,8; 2,7; 1,77
	$3{,}1\cdot10^{-15}$—$2{,}0\cdot10^{-13}$	—	—	3,5	34	5,49	4,8; 2,7; 2,06; 1,77
синтетический	$5{,}2\cdot10^{-13}$	—	—	—	4	5,51	2,71
	$8{,}5\cdot10^{-14}$	—	—	—0,3; 6,3	22	5,45	2,77
	$4{,}0\cdot10^{-14}$	—	—	—0,5; 32	106	5,49	2,34
	$1{,}5\cdot10^{-14}$—$1{,}2\cdot10^{-14}$	—	—	—0,5; 3,5	197	5,54	2,42; 1,80
Сера	$3{,}3\cdot10^{-15}$—$2{,}1\cdot10^{-14}$	—	—	—2,7; 4,7	3,2—3,6	4,33	2,58
Анатаз	$2{,}8\cdot10^{-3}$—$1{,}6\cdot10^{-2}$	245—270	—	—	1,03	1,05	—
Пирохлор	$1{,}8\cdot10^{-13}$—$3{,}8\cdot10^{-10}$	120—262	215—1120	0,7	1,4—1,34	1,72	1,6; 1,1
Лопарит	$7{,}0\cdot10^{-7}$—$6{,}3\cdot10^{-7}$	1262—1300	—	—	1,02	1,04	—
Циркелит	$3{,}6\cdot10^{-11}$—$8{,}5\cdot10^{-6}$	433—520	—	—	1,06	—	1,08
Хромшпинель	$1{,}7\cdot10^{-9}$—$7{,}8\cdot10^{-8}$	—	450—1620	—	1,03	1,61	1,12
Гюбнерит	$2{,}0\cdot10^{-8}$—$3{,}1\cdot10^{-7}$	—	375—410	—	1,03	1,90	
Вольфрамит	$4{,}3\cdot10^{-7}$—$9{,}0\cdot10^{-6}$	—	410—460	—	1,05	—	1,28
Ферберит	$9{,}1\cdot10^{-7}$—$1{,}3\cdot10^{-5}$	—	570—760	—	1,08	—	1,09
Цинкит	$1{,}3\cdot10^{-8}$—$1{,}5\cdot10^{-1}$	215—600	—	—	7,5	3,2—3,46	2,9; 1,31
Гематит	$5{,}5\cdot10^{-11}$—$1{,}2\cdot10^{-4}$	—	225—975	—	3,01	2,1—2,88	0,86
Морион (полупрозрачный)	$2{,}6\cdot10^{-14}$—$1{,}1\cdot10^{-13}$	—	—	—	1,1	—	3,76; 2,88
черный	$1{,}6\cdot10^{-13}$—$1{,}0\cdot10^{-13}$	—	—	—	1,04	—	3,76; 2,90
Аметист	$2{,}5\cdot10^{-14}$	—	—	—	1,03	—	3,65; 2,64
Халцедон	$7{,}8\cdot10^{-8}$—$1{,}4\cdot10^{-7}$	1525—1600	1320—1760	3	1,1	—	2,25; 1,18
Глет (порошок)	$2{,}3\cdot10^{-11}$—10^{-7}	—	595—910	—1,4; 4,5	9,0	2,8; 2,05	1,76; 1,59
	$2{,}3\cdot10^{-13}$	—	5100	15	22	2,34	1,76; 1,58
Касситерит прозрачный	$2{,}2\cdot10^{-11}$—$9{,}1\cdot10^{-9}$	195—1850	—	—	50—150	3,5	2,8; 2,6; 2,3; 1,6
светло-коричневый	$2{,}5\cdot10^{-6}$—$5{,}5\cdot10^{-4}$	190—405	—	—	—	—	—
черный	$4{,}2\cdot10^{-2}$—$1{,}5\cdot10^{-1}$	50—210	—	—	—	—	—
Сфалерит зеленый (клейофан)	$8\cdot10^{-13}$—$3{,}3\cdot10^{-12}$	—	535—1260	—1,5; 55	9—73	3,6	3,1; 2,9; 2,7
светло-коричневый	$3{,}5\cdot10^{-12}$—$4{,}1\cdot10^{-10}$	—	335—1140	—1,8	6	3,35	2,9; 2,7
темно-коричневый	$1{,}3\cdot10^{-11}$—$5{,}0\cdot10^{-8}$	—	110—540	—	1,5	3,36	2,9
черный (марматит)	$1{,}6\cdot10^{-9}$—$9{,}0\cdot10^{-8}$	275—300	110—350	—	1,02	3,1	2,8
Галенит	$1{,}4\cdot10^{1}$—$5{,}1\cdot10^{5}$	250—790	110—540	0—0,1	—	0,41; 0,37	0,31; 0,34
Пирит	$1\cdot10^{5}$	—	—	0—3	—	1,27—0,93	0,20; 0,53
Молибденит	—	—	—	$1\cdot10^{-2}$—10	—	1,7; 1,2; 0,93; 0,27	—
Реальгар	$5{,}4\cdot10^{-14}$—$1{,}7\cdot10^{-9}$	265—350	—	—11; 50	280—620	2,82	2,21; 1,87; 1,37
Киноварь	$4{,}8\cdot10^{-13}$—$6{,}4\cdot10^{-9}$	715—2620	—	—120; 26	6—3190	2,0—2,3	1,8; 1,72
Аурипигмент	$1{,}8\cdot10^{-16}$—$9{,}1\cdot10^{-15}$	—	650—715	—3; 28	65—70	2,56	2,2; 1,87; 1,37
Антимонит	$1{,}3\cdot10^{-8}$—$2{,}5\cdot10^{-4}$	—	510—2100	—45; 130	1,2—1,8	1,62	1,50
Висмутин	$1{,}4\cdot10^{2}$—$1{,}9\cdot10^{2}$	230—765	—	0,5; 7,0	—	1,23	—
Линдстрёмит	$2{,}9\cdot10^{-8}$—$2{,}0\cdot10^{-4}$	705—1040	—	—2,1; 37	1,1—1,5	2,74	2,67; 1,46; 1,34; 1,13; 0,93
Козалит	$5{,}0\cdot10^{-3}$—$3{,}5\cdot10^{-2}$	1000—1786	—	От —5 до — 190	—	1,23	0,95
Станнин	$6{,}5\cdot10^{-6}$—$2{,}2\cdot10^{-6}$	940—950	—	От —20 до — 60	1,3—1,4	0,94	—
Кестерит	$1{,}1\cdot10^{-6}$—$2{,}5\cdot10^{-5}$	—	160—335	—0,3	1,05	2,38	0,95

Продолжение

Минерал	Удельная проводимость, См/м	ТермоЭДС, мкВ/°С		ФотоЭДС, мВ	$\rho_т/\rho_\lambda$	Ширина запрещенной зоны E_g, эВ	Энергия ионизации примесных уровней E_i, эВ
		Электронная проводимость	Дырочная проводимость				
Буланжерит	$1{,}5\cdot10^{-6}$—$2{,}5\cdot10^{-1}$	280—1170	—	От —20 до — 85	1,2	1,54	1,12
Геокронит	$1{,}3\cdot10^{-10}$—$1{,}8\cdot10^{-7}$	570—715	—	От —10 до — 120	2—7	1,3	1,0
Менегинит	$2{,}2\cdot10^{-11}$—$5{,}4\cdot10^{-9}$	585—595	380—450	—0,6; 150	1,2—9,7	1,91	1,37
Флюорит	$1{,}7\cdot10^{-14}$—$3{,}3\cdot10^{-14}$	—	—	—	1,02—1,9	—	2,8; 1,6
Брошантит	$3{,}3\cdot10^{-14}$—$5{,}4\cdot10^{-9}$	—	952	—	1,05	—	1,1
Арагонит	$1{,}8\cdot10^{-13}$—$2{,}7\cdot10^{-12}$	—	—	—	1,06	—	2,38
Церуссит	$2{,}8\cdot10^{-13}$—$6{,}5\cdot10^{-12}$	—	—	0,3	1,30	—	4,46; 2,11
Гердерит	$4{,}3\cdot10^{-13}$—$8{,}0\cdot10^{-13}$	—	—	0,4	1,06	—	1,05
Амблигонит	$5{,}0\cdot10^{-13}$—$1{,}0\cdot10^{-12}$	10—35	—	—0,3	1,15	—	1,58
Ловчоррит	$1{,}1\cdot10^{-12}$	—	—	—	1,1	—	1,0—0,9
Оливин	$4{,}4\cdot10^{-13}$—$5{,}1\cdot10^{-13}$	—	—	—	1,15	—	1,15
Турмалин (эльбаит)	$3{,}3\cdot10^{-14}$—$7{,}5\cdot10^{-13}$	—	1100—2485	—	2,4—7,3	—	1,04
Турмалин (шерл)	$3{,}5\cdot10^{-10}$—$1{,}4\cdot10^{-9}$	571	—	—	—	—	—
Шабазит	$1{,}75\cdot10^{-10}$—$2{,}7\cdot10^{-8}$	335—1190	810—850	10	1,08	—	1,42; 1,38; 0,83
Вилюит	$7{,}20\cdot10^{-14}$—$1{,}6\cdot10^{-12}$	—	—	—0,7	1,03	—	1,08; 1,02
Геденбергит	$1{,}00\cdot10^{-13}$—$1{,}3\cdot10^{-13}$	75	130	1,3—2,2	1,2	2,92	0,93
Эгирин	$5{,}9\cdot10^{-12}$—$7{,}1\cdot10^{-7}$	200—1670	—	—	1,03	1,82	0,89
Жадеит	$1{,}1\cdot10^{-10}$	248	—	—0,3; 0,6	1,02	2,34	1,5
Асбест	$8{,}5\cdot10^{-11}$—$1{,}2\cdot10^{-8}$	—	100—532	3	1,05	1,82	0,8
Роговая обманка	$7{,}5\cdot10^{-9}$—$4{,}8\cdot10^{-9}$	160—170	—	—	1,01	2,0	—
Рибекит	$5{,}0\cdot10^{-9}$—$2{,}1\cdot10^{-7}$	130—160	—	—	1,05	—	1,1
Серпентин	$4{,}5\cdot10^{-10}$—$2{,}0\cdot10^{-7}$	—	—	—	1,1	2,14	—
Лабрадор	$5{,}1\cdot10^{-12}$—$1{,}2\cdot10^{-11}$	—	—	0,2	1,25	2,2	1,8
Эвдиолит	$2{,}8\cdot10^{-14}$—$4{,}0\cdot10^{-14}$	—	—	—	—	—	2,43; 1,51

нерала приводятся относительная величина фоточувствительности $\rho_т/\rho_\lambda$, ширина запрещенной зоны E_g и энергия активации примесных уровней E_i.

Как следует из табл. 22, большинство оксидов и сульфидов можно отнести к полупроводникам. Исключение составляют пирохлор, морион, аметист, аурипигмент. Карбонаты, сульфаты, фосфаты, силикаты обладают низкой удельной проводимостью, свойственной диэлектрикам. Эгирин, рибекит, роговая обманка и другие подобные им минералы, содержащие в своем составе двух- и трехвалентное железо, приближаются к полупроводникам, что обусловлено, скорее всего, определенным механизмом проводимости, связанным с обменом электронов между ионами двух- и трехвалентного железа. Все минералы с полупроводниковыми свойствами обладают термоЭДС.

Фотоэлектрические свойства проявляются как у типичных минералов-полупроводников (галенит, касситерит, пирит, молибденит, буланжерит и др.), так и у минералов-диэлектриков (сера, морион, аурипигмент, флюорит, турмалин, лабрадор и др.). Величиной, характеризующей относительную фоточувствительность минерала в табл. 22, является отношение удельного электрического сопротивления в темноте $\rho_т$ к его минимальному значению на свету ρ_λ. Высокой фоточувствительностью отличаются алмаз, касситерит, сфалерит, реальгар, киноварь, аурипигмент, турмалин и некоторые другие минералы.

Анализ опубликованных и полученных из спектрального хода фотоэффекта данных показывает, что параметры зонной структуры природных и синтетических минералов в основном совпадают. Так, ширина запрещенной зоны природных и синтетических алмазов составляет 5,45—5,54 эВ. Однако у синтетических алмазов, которые были изучены, примесные уровни энергии 2,06; 4,8 эВ отсутствуют, а у природных алмазов они надежно наблюдаются. Ширина запрещенной зоны серы по опубликованным данным составляет 2,58 эВ, в то время как для самородной серы она оказалась равной 4,33 эВ. Ширина запрещенной зоны касситерита, сфалерита, галенита, реальгара, киновари, аурипигмента, антимонита и висмутина в пределах точности метода соответствует значениям этого параметра, опубликованным в литературе. Ширина запрещенной зоны козалита и буланжерита, установленная А. И. Платоновым и Н. Н. Мозговой из спектров оптического поглощения, хорошо согласуется с данными по фотопроводимости, а значения E_g геокронита и менегинита обнаруживают заметные расхождения.

Электрические свойства изученных разновидностей минералов в значительной мере изменчивы (см. табл. 22). Так, в изоморфном ряду гюбнерит — ферберит удельная проводимость возрастает на 2—3 порядка, термоЭДС увеличивается в 1,5—1,8 раза, изменяются и параметры зонной структуры. Полупрозрачный и густо окрашенный в темный цвет (черный) морионы имеют одинаковую ионизацию примесных уровней, но более высокую, примерно на порядок, проводимость. Из этой разновидности минералов максимальной удельной проводимости, достигающей $1{,}4 \cdot 10^{-7}$ См/м, обладает халцедон, который в отличие от мориона и аметиста имеет термоЭДС и характеризуется другими значениями энергии ионизации примесных уровней. При изменении цвета природного касситерита со светло-коричневого на черный проводимость возрастает на четыре порядка, а термоЭДС уменьшается в 2—3 раза, в светло-коричневом и черном касситерите фотопроводимость не обнаружена. Проводимость сфалерита с изменением состава от клейофана до марматита увеличивается на 4—5 порядков; присущий ему дырочный тип проводимости заменяется на электронный, утрачивается фоточувствительность и одновременно «упрощается» его зонная структура. Электрические и фотоэлектрические свойства весьма чутко реагируют на изменение состава турмалина (см. табл. 22). Разновидность турмалина зеленой окраски (эльбаит) обладает положительным термоэлектрическим эффектом, низкой удельной проводимостью и высокой относительной фоточувствительностью. По фотопроводимости в зонной структуре эльбаита фиксируется примесный уровень с энергией ионизации 1,04 эВ. Черный турмалин (шерл) в отличие от эльбаита характеризуется отрицательным термоэлектрическим эффектом и более высокой проводимостью. Фотоэлектрические свойства шерла обнаружить не удалось.

Из приведенного материала видно, что фотоэлектрические свойства наряду с другими параметрами дают дополнительную информацию, полезную для решения научных и прикладных задач современной минералогии.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД

Диэлектрическая проницаемость характеризует свойство многочисленных минералов (диэлектриков, частично полупроводников) поляризоваться в электрическом поле: величина ее пропорциональна интенсивности поляризации. Последняя заключается в ограниченном смещении от положений равновесия сильно связанных электронов, атомов, ионов, молекул, ориентации по направлению поля молекул-диполей, упорядочении хаотического движения слабо связанных частиц, а также в накоплении объемных зарядов на примесях и макроскопических неоднородностях. При поляризации образца минерала, помещенного во внешнее электрическое поле, на его противоположных поверхностях появляются избыточные связанные заряды, а в нем самом — внутреннее электрическое поле, направленное противоположно внешнему. В итоге результирующее электрическое поле становится меньше, чем в вакууме. Отношение E_0/E, показывающее, во сколько раз напряженность поля в веществе E меньше чем в вакууме E_0, при неизменных зарядах, создающих поле, называется относительной диэлектрической проницаемостью ε вещества (минерала, породы).

Диэлектрическую проницаемость минералов следует принимать во внимание при разработке ряда вопросов технологии обогащения, разведочной геофизики и прикладной минералогии. В частности, на ее основе могут быть проведены систематизация, сопоставление и классификация минералов, дана оценка ряда технологических процессов. Разработка режимов диэлектрической и электростатической сепарации минеральных смесей также основывается на измерениях диэлектрической проницаемости и проводимости измельченных минералов.

При геолого-минералогических исследованиях диэлектрическая проницаемость минералов и пород может использоваться в качестве характеристики их электрических свойств, на основе которых решаются многие задачи.

1. Изучение типоморфных особенностей минералов, в частности:

— выделение разных генераций минералов, установление отличий минералов от различных генетических типов месторождений;

— нахождение зависимости ε минералов от их состава и структурных особенностей, разработка на этой основе экспрессных методов диэлектрометрического анализа;

— изучение физического состояния молекулярной воды в минералах, выделяющейся при низких и средних температурах;

— диагностика минералов по измерениям ε в сочетании с определениями других физических параметров;

— оконтуривание рудных зон изолиниями диэлектрической проницаемости некоторых минералов (жильный кварц).

2. Оценка флотационной активности минералов.

3. Оконтуривание зон скарнирования по изолиниям диэлектрической проницаемости.

4. Изучение терригенных осадочных пород в целях их литологического анализа.

Применение диэлектрической проницаемости минералов при геолого-минералогических исследованиях тесно связано с разработкой и усовершенствованием специальных методов ее измерения на малых пробах тонкозернистого материала, пригодных для массового использования. Общепринятый метод измерения ε твердых тел на монолитных образцах мало применим для изучения минералов. Он требует вырезания из них пластин круглой или квадратной формы толщиной 0,1—0,5 мм и площадью не менее 5 см^2, что не всегда возможно. Поэтому ε минералов обычно измеряют на тщательно отобранных под бинокулярным микроскопом мелких кристаллах, зернах и их осколках иголочным методом Больцмана — Биллитцера, иммерсионным методом, либо методом прямого измерения.

Для измерения ε минералов в 1950—1960 годах широко применялся метод Больцмана — Биллитцера, позволяющий работать в жидкой диэлектрической среде с очень мелкими минеральными частицами. Считалось, что если пондеромоторная сила равна нулю (частицы остаются неподвижными при включении электрического поля), то ε частицы равна ε жидкой среды. Большое число минералов охарактеризовано цифровыми величинами ε, измеренными этим методом, которые приводятся в целом ряде обзорных статей и справочных руководств. В дальнейшем было установлено, что метод Больцмана — Биллитцера может давать неверные результаты. Пондеромоторные силы, действующие на минеральные частицы в неоднородном электрическом поле электродов-игл, в действительности зависят не только от соотношения ε частицы и жидкой среды, но и от соотношения их проводимостей, причем проводимость часто играет основную роль.

Более точным, но и более трудоемким способом измерения диэлектрической проницаемости минералов является иммерсионный метод (метод погружения). Сущность его заключается в погружении исследуемого порошка в конденсаторе в различные смеси жидкостей с известной ε до тех пор, пока диэлектрические проницаемости жидкости и порошка не окажутся равными. При таком равенстве внесение порошка в конденсатор, заполненный жидкостью, не изменит его емкости. Метод погружения дает хорошие результаты при работе с частицами минералов достаточно крупных размеров (>0,1 мм). Поскольку на поверхности раздела фаз (зерно — жидкость) образуется адсорбционный слой, приводящий к замораживанию диполей, на тонкодисперсные порошки эффект адсорбции оказывает вредное воздействие. Значительные аномалии также возникают при измерении данным методом ε глинистых минералов, обладающих способностью к набуханию. ε изотропных минералов, измеренная данным методом, совпадает с результатами измерения ε тех же минералов стандартизованным методом на монолитных образцах. Для анизотропных минералов определяется усредненная величина ε, находящаяся в интервале между максимальным и минимальным ее значениями для главных кристаллографических направлений.

Метод прямого измерения ε минеральных порошков отличается простой и быстрой измерительной процедурой. Известны два варианта метода. По первому варианту (вычислительный метод) измеряется емкость конденсатора, наполненного минеральным порошком, а истинная диэлектрическая проницаемость минерала вычисляется по формулам для смесей, поскольку порошок представляет собой смесь минерала и воздуха. Трудность заключается в выборе правильной расчетной формулы среди известных, каждая из которых имеет свои ограничения по величине ε и дает разные результаты для порошков различной крупности.

По второму варианту (градуировочный метод) измеряется емкость конденсатора, наполненного сыпучим материалом, а ε исследуемого материала определяется по градуировочной кривой «диэлектрическая проницаемость — емкость конденсатора». Градуируется конденсатор эталонными порошками с фиксированной крупностью частиц, приготовленными из монолитных материалов с известной диэлектрической проницаемостью (радиокерамика, стекла, ситаллы и др.).

В лаборатории ВИМСа применяется градуировочный метод прямого измерения ε минеральных порошков. Конденсатор представляет собой конструкцию из двух латунных коаксиальных цилиндрических электродов — трубки и центрального штока, закрепленных в вертикальном положении в прямоугольной фторопластовой изолирующей призме. Рабочий объем конденсатора составляет всего 0,024 см³ и вмещает измерительную навеску кварцевого порошка порядка 35 мг. Изолирующая призма через стальной заземленный экран привинчена к поляризационному реле РС-4. При включении в электрическую сеть реле вибрирует и стабилизирует плотность засыпки порошка. В результате точность измерения емкости конденсатора с порошком существенно повышается. Конденсатор подключается через нормализованный кабель к серийному измерительному прибору — цифровому измерителю емкости Е8-4, работающему на частоте 1 кГц и позволяющему одновремен-

но измерить ε и тангенс угла диэлектрических потерь tgδ исследуемого минерала.

В настоящее время накоплен большой материал по измерениям ε (120—130 минералов-диэлектриков и 20—30 минералов-полупроводников). К сожалению, величины ε многих минералов получены разными методами, при неодинаковых частотах электрических полей, с неодинаковой точностью и не всегда сопоставимы между собой. В связи с этим в оценках величины ε одних и тех же минералов разными авторами в некоторых случаях наблюдаются значительные расхождения. Чтобы исключить ошибки сравнения минералов по величине ε, связанные с неодинаковой достоверностью определения ε разными методами, в ВИМСе была измерена иммерсионным методом диэлектрическая проницаемость большой группы минералов. Результаты этих измерений сопоставлены с литературными данными по измерениям ε минералов стандартизованным методом и методом пондеромоторных сил (табл. 23).

Диэлектрическая проницаемость каждого минерала не является константой и зависит от содержания в образце примесей, дефектов структуры и фазовой гетерогенности. Поэтому в табл. 23 для каждого минерала указаны пределы вариации и число изученных образцов. При числе образцов более 10 можно с большей достоверностью судить о ширине интервала варьирования ε. Анализ приведенных данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Ширина интервала варьирования ε минералов в большинстве случаев не превосходит 4—5 единиц, т. е. колебания ε для каждого минерала хотя и значительны, но все же порядок величины диэлектрической проницаемости сохраняется, для ряда минералов характерны более значительные вариации ε (алмаз, монацит, опал, пирохлор, хлорит, хромит, эвксенит и др.).

2. Наиболее правильную оценку порядка величины диэлектрической проницаемости минералов дает стандартизированный метод, поскольку монолитные минеральные образцы поляризуются более однородно, чем минеральный порошок. Поэтому из сравнения значений $\varepsilon_{имм}$ и $\varepsilon_к$ можно заключить, что иммерсионный метод имеет ряд ограничений в точности и иногда дает неверные результаты, особенно для минералов-полупроводников, обладающих высокой проводимостью и $\varepsilon_{имм}$, большей 81, а также минералов с невысокой твердостью, содержащих молекулярную воду. Для них иммерсионным методом получены более низкие значения ε, чем методом пондеромоторных сил. Эти минералы способны к набуханию, частично разрушаются при перемешивании смеси жидких диэлектриков и засоряют измерительную ячейку, что является причиной понижения точности измерений.

Для остальных минералов полученные значения $\varepsilon_{имм}$ хорошо согласуются с литературными данными.

3. Метод пондеромоторных сил дает для минералов-полупроводников (халькопирит, галенит и др.) завышенные значения ε, а для минералов-диэлектриков — довольно часто заниженные значения ε.

4. Минимальным значением ε обладает сера, максимальным — рутил.

5. В диапазоне радиочастот лишь сера, некоторые разновидности алмаза и селен обладают только электронной поляризацией смещения. Диэлектрическая проницаемость этих минералов практически совпадает с квадратом показателя преломления видимого света n^2. Для всех других минералов ε превышает n^2 на разную величину, что свидетельствует об одновременном действии в них не только электронного, но и других механизмов поляризации.

Практическое использование диэлектрической проницаемости минералов основывается на эмпирических способах оценки влияния химического состава и структуры минеральных образцов на величину ε, измеренную в переменном электрическом поле. Первичные экспериментальные данные подвергаются статистической обработке, составляются корреляционные таблицы признаков, характеризующих особенности изучаемых минералов, и строятся графики, либо вычисляются уравнения регрессии ε с частными коэффициентами, оценивающими статистическую связь ε с отдельными признаками. В дальнейшем графики и уравнения используются в качестве сравнительных и эта-

Таблица 23

Диэлектрическая проницаемость минералов

Минерал	Иммерсионный метод		Стандартизированный метод $\varepsilon_к$	Метод пондеромоторных сил $\varepsilon_{пм}$
	Число образцов	$\varepsilon_{имм}$		
Самородные элементы				
Алмаз	38	5,42—17	5,6—16,5	—
Графит	2	Более 81	—	Более 81
Сера	23	3,80—4,81	3,6—4,6	—
Сульфиды				
Антимонит	2	31,1—31,2	—	11,5
Арсенопирит	2	Более 81	—	Более 81
Борнит	2	» 81	—	» 81
Галенит	2	» 81	17,9	» 81
Глаукодот	2	» 81	—	—
Киноварь	2	21,8—21,9	—	6,2
Кобальтин	2	Более 81	—	33,7—81
Ковеллин	2	» 81	—	Более 81
Марказит	2	» 81	—	33,7—81
Молибденит	2	» 81	—	Более 81
Никелин	2	» 81	—	» 33,7
Пирит	2	» 81	42,0	33,7—81
Пирротин	2	» 81	—	Более 81
Реальгар	2	6,41—6,51		7,2—7,6
Халькопирит	2	Более 81	—	Более 81
Оксиды				
Анатаз	1	18—81	31 и 48	—
Брукит	2	62,5—62,6	78	7,77
Ганит	3	8,74—8,83	—	—
Гематит	2	Более 81	25	Более 81
Ильменит	1	61,1	—	33,7—81
Касситерит	2	Более 81	23,4—24,0	—
Кварц	210	4,4—5,8	4,4—5,1	4,5—5,9
Колумбит	4	20,9—29,4	—	—
Корунд	5	9,9—10,7	9,5—13,2	5,35—6,35
Магнетит	2	Более 81	68	33,7—81
Опал	3	6,2—13,8	7,1—7,4	6,7
Периклаз	1	9,80	9,8	—
Перовскит	11	Более 81	84	—
Пирохлор	4	22,2—45,3	—	—
Приорит	4	27,1—29,3	—	—
Рутил	2	Более 81	31—173	5,85—10,6
Самарскит	4	26,5—28,5	—	7,7
Самирезит	4	22,5—32,1	—	—
Титаномагнетит	2	Более 81	—	—
Фергусонит	4	25,7—27,3	—	—
Халцедон	2	5,5—5,6	5,4	8,08
Хризоберилл	6	6,3—12,8	—	—
Хромит	5	22,9—71,6	—	11,03
Хромшпинель	5	9,7—14,7	—	—
Эвксенит	4	22,6—28,9	—	5,2
Эшинит	4	28,4—34,5	—	5,8

Продолжение

Минерал	Иммерсионный метод		Стандартизированный метод $\varepsilon_к$	Метод пондеромоторных сил $\varepsilon_{пм}$
	Число образцов	$\varepsilon_{имм}$		
Гидроксиды				
Гидраргиллит	3	9,5—более 18	—	8,4
Диаспор	2	8,7—8,8	—	6,17
Лимонит	2	12,75—12,9	12,5	3,2—6,95
Галогениды				
Виллиомит	1	5,86	6,0	5,55
Галит	3	5,95—6,10	5,6—6,4	7,33
Сильвин	3	4,98—5,89	4,39—6,2	6,0
Флюорит	56	6,76—6,26	6,2—7,6	6,2—8,5
Сульфаты				
Алунит	2	7,02—7,10	—	7,74
Астраханит	2	6,16—6,26	—	6,6
Барит	11	8,24—9,98	8,1—13,2	6,2—7,9
Гипс	2	6,07—6,34	5,4—12,0	6,8—7,9
Мирабилит	2	6,04—6,39	—	8,3
Полигалит	2	6,68—7,0	—	—
Халькантит	2	6,46—6,39	—	7,8
Целестин	1	10,60	7,6—8,26	6,94
Эпсомит	2	5,05—5,20	—	6,7
Фосфаты, арсенаты, бораты				
Аннабергит	2	7,35—7,48	—	—
Апатит	53	8,06—12,82	7,4—9,5	5,7—5,8
Вивианит	2	9,0—9,10	6,1	8,2
Монацит	6	11,55—19,81	—	3,0—7,98
Отунит	1	10,47	—	—
Улексит	2	5,17—5,39	—	—
Эритрин	2	6,18—6,31	—	—
Вольфраматы и молибдаты				
Бетпакдалит	1	Более 18	—	—
Вольфрамит	41	13,29—22,74	—	12,51; 14,0
Вульфенит	1	25,9	26,8	6,29
Гюбнерит	4	13,48—14,49	—	6,89
Иригинит	1	13,61	—	—
Моурит	1	Более 18	—	—
Повеллит	2	12,19—12,28	—	—
Умохоит	1	Более 18	—	—
Шеелит	74	9,31—10,92	—	3,5—5,75
Карбонаты				
Анкерит	1	8,46	—	7,0
Арагонит	1	8,96	6,46—9,72	7,44
Витерит	1	7,23	—	5,42
Доломит	12	7,65—8,55	6,8—7,8	6,3—8,45
Кальцит	46	7,06—9,29; 8,25*	7,6—8,7	6,36—8,1
Кутнагорит	1	10,11	—	—
Магнезит	7	6,62—7,44; 6,44*	—	6,99; 10,6

Продолжение

Минерал	Иммерсионный метод		Стандартизированный метод $\varepsilon_к$	Метод пондеромоторных сил $\varepsilon_{пм}$
	Число образцов	$\varepsilon_{имм}$		
Малахит	2	8,88—9,01	—	6,2—6,4
Родохрозит	4	8,10—8,59; 8,14*	—	6,77
Сидерит	3	7,04—7,66; 7,07*	7,5	5,2; 6,78
Стронцианит	1	9,54	—	7,03
Церуссит	1	25,1	19,6—25,4	5,47
Силикаты				
Авгит	4	8,15—8,71	6,9—8,6	6,72
Адуляр	6	5,4—5,8	4,5—5,8	5,5; 6,92
Аксинит	2	7,91—7,96	—	—
Актинолит	6	7,2—8,4	—	6,6; 6,82
Альбит № 0—5	4	5,27—6,04	5,39—5,63	6,02
Альмандин	10	11,8*	—	4,3; 6,25
Амазонит	2	5,30—5,36	—	6,02
Анальцим	4	6,72—6,86	4,5; 5,88	4,99—6,44
Андалузит	2	7,27—7,38	—	8,28
Андрадит	5	10,7*	—	6,35; 8,2
Анортит	—	7,4**	7,05—7,15	6,88
Антофиллит	2	5,3—5,8	—	8,44; 10,5
Берилл	38	6,0—7,2	5,5—7,85	3,9—7,7
Биотит	7	6,56—6,85	6,2—9,3	9,28—10,3
Битовнит № 75—85	4	7,13—7,23	—	5,78
Везувиан	5	9,5—12,0	—	6,14; 7,2
Вермикулит	1	6,05	—	9,5; 13,5
Тентгельвин	8	7,2—8,4	—	—
Глауконит	1	Более 18	—	11,65
Гроссуляр	3	8,5*	—	7,64
Гумит	1	8,4	—	—
Десмин	2	8,90—8,95	—	6,38—7,99
Диопсид	2	7,85—7,97	8,2	7,16—10,0
Диоптаз	2	6,87—6,91	—	7,6
Дистен	13	7,55—8,81	—	5,7—7,18
Канкринит	2	8,34—8,42	—	—
Лабрадор № 55—65	2	6,78—6,84	6,51—6,61	5,8; 6,98
Лепидолит	4	6,43—7,34	—	6,7; 7,36
Лепидомелан	5	6,55—8,85	—	8,63; 8,5
Мезолит	2	4,59—5,54	—	—
Микроклин	30	5,25—5,61	5,78	—
Мусковит	5	6,5—7,3	6,2—8,0	10,0
Натролит	4	4,76—5,65		5,2—7,58
Нефелин	4	6,57—8,52	7,0	6,2; 6,82
Оливин	9	7,3—9,1	—	6,77
Олигоклаз № 20	1	6,28	6,03—6,06	6,37
Ортит	1	14,1	—	5,6; 6,3
Пироп	4	12,3*	—	—
Полилитионит	5	5,65—6,18	—	—
Протолитионит	4	6,12—7,40	—	—
Роговая обманка	20	7,5—11,2		4,9—7,37
Родонит	2	8,27—8,33	—	4,6; 7,1
Серпентин	1	12,21	—	6,9

Продолжение

Минерал	Иммерсионный метод		Стандартизированный метод $\varepsilon_к$	Метод пондеромоторных сил $\varepsilon_{пм}$
	Число образцов	$\varepsilon_{имм}$		
Силлиманит	11	6,56—7,19	4,80	9,29
Сколецит	4	4,76—5,65	—	—
Спессартин	2	11,2*	—	7,6
Ставролит	12	7,4—9,9	—	6,8
Тальк	1	3,92	6,0	8,5; 9,41
Томсонит	2	5,52—5,60	—	—
Топаз	3	6,5—7,6	6,3—7,6	6,03—7,40
Тремолит	3	6,31—6,62	—	7,03; 7,6
Турмалин	310	6,42—8,84	5,6—8,2	5,17; 5,6
Уваровит	—	8,9*	—	—
Фаялит	—	14,9**	—	—
Фенакит	30	5,5—6,8	—	—
Форстерит	1	7,0	—	—
Хлорит	70	6,2—13,3	—	10,0
Хлоритоид	1	7,31	—	6,6
Хризоколла	1	15,51	—	13,1; 11,32
Циннвальдит	4	6,54—6,60	—	—
Циркон	10	11,2—14,5	8,6—12,85	3,6—6,09
Шабазит	1	10,04	—	7,40—8,70
Эгирин	6	13,97		7,2; 9,77
Эпидот	4	9,6—10,5	7,6—15,4	6,17; 6,2

* ε вычислена по уравнению регрессии.
** ε определена экстраполяцией.

лонных данных. Статистический подход к анализу и использованию диэлектрической проницаемости позволяет решать отдельные прикладные задачи и оправдан тем, что теория связи поляризации твердых диэлектриков с их составом и структурой очень сложна и недостаточно разработана для примесных, дефектных кристаллов и диэлектриков с преобладающим ковалентным типом связи.

Применение измерений диэлектрической проницаемости для решения геолого-минералогических задач

Установление зависимости диэлектрической проницаемости минералов от их химического состава. С целью нахождения связи между величиной диэлектрической проницаемости и химическим составом минералов составлялись выборки из химических анализов образцов. Для них рассчитывались с применением ЭВМ уравнения множественной регрессии диэлектрической проницаемости по компонентам состава с частными коэффициентами. Например, для берилла выведено следующее уравнение:

$$\varepsilon = 9{,}64 - 0{,}24BeO - 2{,}72Rb_2O - 0{,}04\,(Cs_2O + Li_2O) - \\ - 0{,}21K_2O + 0{,}01Na_2O \pm 0{,}12 \text{ (состав в \%)}.$$

Определение химического состава минералов по комплексу их физических свойств, в том числе диэлектрической проницаемости. Задачи этого типа решались с применением ЭВМ в ВЦ ВИМСа и МГУ. Так, для грана-

тов (Py — пироп, Alm — альмандин, Gro — гроссуляр, And — андрадит) были выведены следующие формулы:

$$Py = 1281{,}8 + 93{,}9n - 94{,}4a - 127{,}5\rho + 15{,}2\varepsilon;$$
$$Alm = 1587{,}4 + 394{,}7n - 196{,}6a + 49{,}1\rho - 14{,}1\varepsilon;$$
$$Gro = 14{,}53 - 538{,}7n + 82{,}4a + 58{,}7\rho - 19{,}3\varepsilon;$$
$$And = 1358{,}8 + 612{,}1n + 46{,}8a - 85{,}3\rho + 6{,}5\varepsilon,$$

где n — показатель преломления; a — параметр элементарной ячейки, нм; ρ — плотность, г/см^3.

Определение по диэлектрическим свойствам жильного кварца типа золоторудных месторождений (материалы Н. А. Горячева, Институт геологии СО АН СССР. Измерения проведены в ВИМСе).

Диэлектрические свойства жильного кварца удалось применить в качестве отличительного признака месторождений различных минеральных типов и подтипов золото-кварцевой малосульфидной формации. Результаты изучения кварца из разных месторождений в среднем следующие: висмутовый тип, 43 пробы — κ=2,18; арсенопиритовый тип, 88 проб — κ= =4,62; сульфоантимонитовый подтип, 26 проб — κ=6,15; полиметаллический подтип, 29 проб — κ=3,74.

Кроме того, изучение характера распределения диэлектрических свойств кварца в вертикальной проекции рудной зоны одного из месторождений показало, что величина коэффициента диэлектрических потерь κ ($\kappa = \varepsilon \operatorname{tg} \delta \cdot 10^2$) характеризует уровни продуктивного минералообразования.

Диагностика литиевых слюд по плотности и диэлектрической проницаемости. Классификационные границы, разделяющие литиевые слюды по содержанию лития в элементарной ячейке, носят до известной степени условный характер, что усложняет их диагностику. Между тем диагностика типов литиевых слюд имеет важное значение, помогая более четко расчленять редкометальные граниты по степени развития метасоматических процессов. Была предпринята попытка разработать способ диагностики литиевых слюд, основанный на использовании корреляции между плотностью и диэлектрической проницаемостью. Для построения корреляционного графика в координатах ρ—ε (рис. 42) были проведены измерения ε иммерсионным методом и определения плотности ρ методом микропоплавка на достаточно большой группе образцов хорошо изученных Т. Н. Шуригой слюд. Триоктаэдрические слюды политипной модификации 1M: высоко-железистые биотиты и лепидомеланы, магнезиально-железистые биотиты, протолитионииты, циннвальдиты, полилитионииты — лепидолиты образуют на графике четко обособленные друг от друга поля точек, через которые проведены соответствующие линии корреляции ρ—ε. Триоктаэдрические слюды политипных модификаций 2M и 3T не попадают на указанные линии. Мусковиты политипной модификации $2M_1$ образуют на гра-

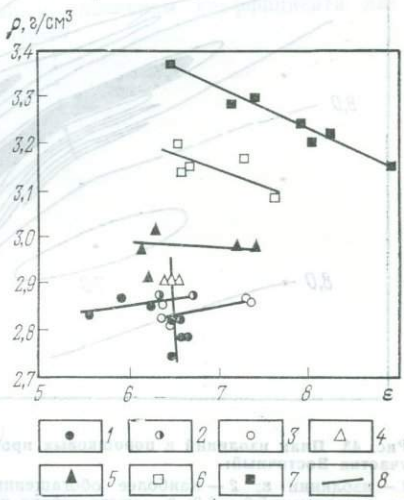


Рис. 42. Определение разновидностей слюд по плотности ρ и диэлектрической проницаемости ε:

1 — мусковит; *2* — полилитионит; *3* — лепидолит; *4* — циннвальдит; *5* — протолитионит; *6* — магнезиально-железистый биотит; *7* — лепидомелан; *8* — линии регрессии ρ—ε для различных типов слюд

фике линию, перпендикулярную к линиям, соответствующим триоктаэдрическим слюдам. Мусковит политиной модификации 1М не попадает на указанную линию.

Таким образом, график в координатах ρ—ε, построенный по эталонным образцам слюд, позволяет диагностировать слюды неизвестного состава без производства дорогостоящих химических анализов.

Оконтуривание зон вольфрамовой минерализации в скарнах на основе измерения диэлектрической проницаемости порошковых проб пород. В районе Плитнинского рудного поля (Горный Алтай) среди осадочно-метаморфических пород известны несколько участков шеелитоносных известковых скарнов, представленных гранатовыми, пироксен-гранатовыми и гранат-везувиан-

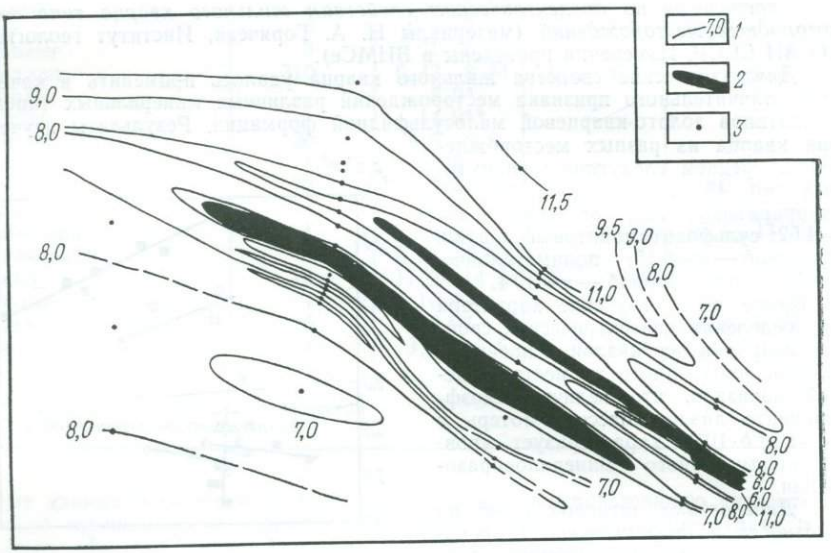


Рис. 43. План изолиний ε порошковых проб метаморфических и метасоматических пород участка Восточный:

1 — изолинии ε; *2* — наиболее обогащенные шеелитом зоны, оконтуренные изолиниями ε, равными 5,0 и 6,0; *3* — место отбора проб

пироксеновыми разностями. Характерная особенность месторождения — широкое весьма интенсивное проявление более позднего, чем скарнообразование, процесса окварцевания. Процесс окварцевания сопровождается привносом вольфрама и образованием рудных зон с шеелитом.

При картировании скарновых тел в данном районе возникают трудности, связанные с идентификацией различных зон из-за искажения их первичного состава за счет процесса окварцевания. Оконтуривание рудных зон среди скарновых тел без результатов опробования также весьма субъективно. Поэтому была предпринята попытка измерить иммерсионным методом диэлектрическую проницаемость порошковых проб пород.

Измерения ε более 50 порошковых проб показали, что наибольшим значением (ε=9,8—11,4) характеризуются вмещающие кварц-полевошпат-хлорит-биотитовые сланцы, меньшим (ε=8,4—8,7) — гранатовые эндоскарны, еще меньшим везувиан-пироксеновые эндоскарны с гранатом (ε=7,1—7,6) и пироксен-гранатовые экзоскарны с волластонитом (ε=6,9—8,9).

Рудные участки, содержащие шеелит, четко выделяются внутри зон скарнов существенно более низкой величиной ε, равной 5,3—5,9, так как имеют в своем составе до 70—75% кварца с ε около 4,5 (наименьшее значение ε для породообразующих минералов). Отмеченные различия по величине ди-

электрической проницаемости в рассматриваемых породах сравнительно стабильны, что позволило применить для решения поставленных геологических задач построение изолиний ε пород на плане участка Восточный (рис. 43).

Изолинии $\varepsilon=8{,}0$ оконтуривают скарновое тело участка. Внутри скарнового тела изолиниями $\varepsilon=5{,}0$ и $\varepsilon=6{,}0$ выделяются участки, наиболее интенсивно окварцованные и содержащие наибольшее количество шеелита, что хорошо согласуется с данными бороздового опробования.

Указанная тенденция распределения изолиний ε на площади участка обусловлена тем, что минералы, слагающие породы, по величине ε делятся на две контрастные группы. Одну группу образует кварц ($\varepsilon=4{,}5$), другую — остальные минералы: гранат ($\varepsilon=9{,}7$), везувиан ($\varepsilon=9{,}6$), пироксен ($\varepsilon=8{,}5$), шеелит ($\varepsilon=9{,}7$). Поэтому ε порошковых проб пород понижается главным образом в зависимости от увеличения объемной концентрации в них кварца. А так как повышенные содержания шеелита в скарнах наблюдаются в участках максимально окварцованных, понижение ε пород до 5,0—6,0 свидетельствует о рудоносности скарнов на данном участке.

При *изучении флотационных свойств кварца* рекомендуется обращать внимание на то, что в пенный продукт переходят зерна с минимальной дефектностью; это соответствует минимальным значениям коэффициента диэлектрических потерь $\kappa=\varepsilon\operatorname{tg}\delta$ для данных зерен.

Часть III
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

11. СВЕТОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Методы световой микроскопии представляют собой одно из важнейших и в то же время наиболее простых средств познания вещественного состава минерального сырья. От уровня их развития во многом зависит успешность и эффективность решения геолого-минералогических задач.

В настоящее время световой микроскоп стал одним из основных технических средств, используемых во всех отраслях геологии при исследованиях вещественного состава минерального сырья и продуктов его технологической переработки. Причину этого следует видеть в том, что современные методы световой микроскопии позволяют надежно идентифицировать исследуемый объект, выявлять особенности его строения и состава. Причем эти задачи могут быть решены при использовании таких малых количеств исследуемого материала, при которых применение других методов оказывается безрезультатным.

В последние годы в СССР достигнуты серьезные успехи в развитии технических и методических средств световой микроскопии. Старые конструкции световых микроскопов уступили место новым, более совершенным, а классические (традиционные) методы микроскопического исследования постепенно вытесняются современными, отличающимися бóльшей информативностью, локальностью и высокой производительностью. Все более широкое развитие и применение в геологической практике получают специальные виды световой микроскопии, в частности люминесцентная и инфракрасная микроскопия, позволяющие получать дополнительную и ценную информацию об особенностях состава и строения минеральных объектов.

СОВРЕМЕННЫЕ КОНСТРУКЦИИ СВЕТОВЫХ МИКРОСКОПОВ

В настоящее время оптическая промышленность освоила производство широкого ассортимента световых микроскопов и микроскопных устройств различного назначения. К ним относятся поляризационные обычные и стереоскопические микроскопы для проходящего и отраженного света, поляризационные микроскопы — спектрофотометры для измерений спектров отражения, пропускания и люминесценции, люминесцентные и инфракрасные микроскопы, микроскопные интеграционные устройства для фазового и гранулометрического анализа минеральных агрегатов, микрорефрактометры и др. Ниже приводится описание моделей микроскопов, представляющих наибольший интерес для геологической практики.

Поляризационные микроскопы серии Полам для проходящего света

В серию Полам входит шесть моделей микроскопов проходящего света, из которых для геологической практики особый интерес представляют три модели: лабораторная Полам Л-211, 213 и рабочие Полам Р-112 и 113.

Лабораторный микроскоп Полам Л-213

Наиболее усовершенствованный из упомянутой серии, разработан взамен хорошо известного поляризационного микроскопа МИН-8.

По сравнению с последним он имеет существенно улучшенную конструкцию. Но самым важным является то, что микроскоп Полам Л-213 совместно с прилагаемым к нему комплектом принадлежностей предоставляет более широкую возможность выбора методов исследования, в том числе и са-

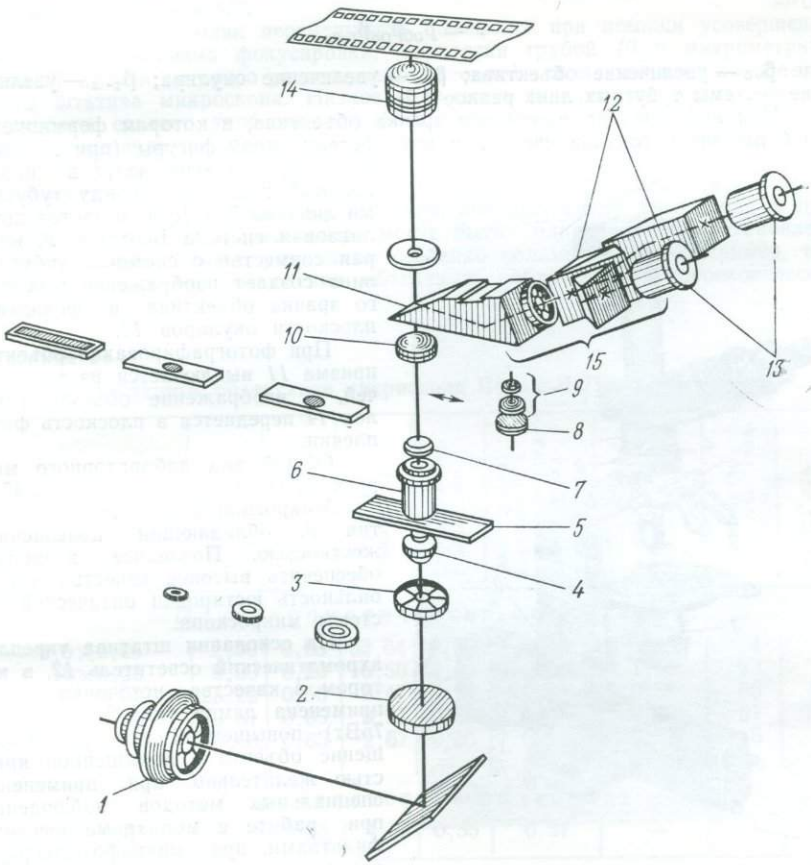


Рис. 44. Оптическая схема микроскопа Полам Л

мых современных. Эта возможность открывает путь для повышения эффективности микроскопических исследований.

Оптическая схема микроскопа (рис. 44) состоит из двух основных систем — осветительной и наблюдательной. Кроме того, она содержит систему для микрофотографирования. Осветительная система включает осветитель *1* и конденсор *4*.

Наблюдательная система состоит из сменных объективов *6*, тубусных линз *7* и *10*, системы Бертрана *9* и тринокулярной насадки *15*. В общем случае при наблюдении исследуемого объекта *5* лучи света от осветителя *1*, пройдя поляризатор *2*, апертурную диафрагму *3*, поступают в конденсор *4*,

который формирует падающий на объект *5* пучок поляризованных лучей. Пройдя через объект, лучи освещающего пучка попадают в объектив *6*, который создает изображение объекта в плоскости, совпадающей с передней фокальной плоскостью тубусной отрицательной линзы *7*, проецирующей его в бесконечность. Далее лучи, пройдя через анализатор *8* (или минуя его), с помощью положительной тубусной линзы *10*, призмы *11* и разделительного призменного блока *12* собираются в передней фокальной плоскости окуляров *13*, где создают действительное обратное и увеличенное изображение объекта. При этом общее увеличение Γ микроскопа определяется по формуле

$$\Gamma = \beta_{об}\beta_{ок}\beta_{т.л},$$

где $\beta_{об}$ — увеличение объектива; $\beta_{ок}$ — увеличение окуляра; $\beta_{т.л}$ — увеличение системы тубусных линз равное $1{,}2^{x}$.

При наблюдениях выходного зрачка объектива, в котором формируется изображение источника света или интерференционной фигуры (при коноскопических наблюдениях), в параллельный ход лучей между тубусными линзами *7* и *10* включается двухлинзовая система Бертрана *9*, которая совместно с системой тубусных линз создает изображение выходного зрачка объектива в фокальной плоскости окуляров *13*.

При фотографировании объектов призма *11* выключается из хода лучей, и изображение объекта гомалем *14* передается в плоскость фотопленки.

Общий вид лабораторного микроскопа Полам показан на рис. 45.

Микроскоп имеет легкий штатив *9*, обладающий повышенной жесткостью. Последнее позволяет обеспечить высокое качество и стабильность юстировки оптической системы микроскопа.

На основании штатива укреплен ахроматический осветитель *12*, в котором в качестве источника света применена лампа типа КИМ-9 (9В, 75Вт) повышенной яркости. Освещение объекта с повышенной яркостью желательно при применении специальных методов наблюдения, при работе с монохроматическими фильтрами, при микрофотографировании и др.

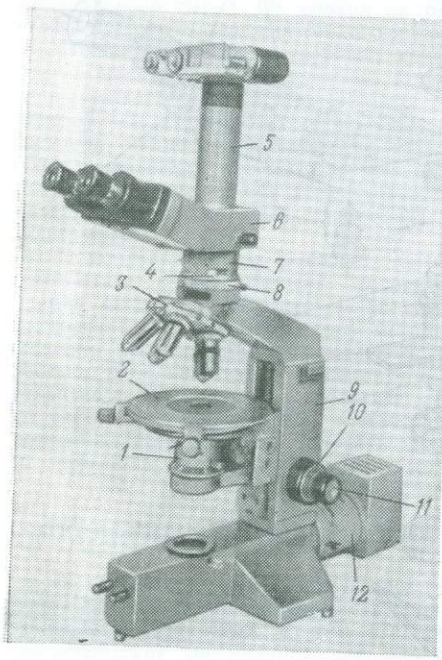


Рис. 45. Общий вид микроскопа Полам Л

Микроскоп снабжен двумя конденсорами *1*, один из которых имеет апертуру 1,25 и предназначен для работы с объективами большого увеличения (100^{x}), а второй апертуру 0,85. Апертура последнего при снятой верхней линзе уменьшается до 0,3. Важной конструктивной особенностью этого конденсора является то, что в его передней фокальной плоскости могут быть установлены различные диафрагмы, необходимые при применении специальных способов освещения объекта (фазовый контраст, темное поле и др.).

Осветитель совместно с конденсорной системой микроскопа обеспечивает освещение объекта по принципу Келлера, благодаря чему достигается высокое качество изображения при различных способах наблюдения объекта, а также при микрофотографировании.

Размеры предметного столика *2* микроскопа Полам Л больше, чем столика микроскопа МИН-8, что обеспечивает удобство в работе с петрографическими шлифами увеличенных размеров (60×90 мм), широко применяемыми в последнее время при микроскопических исследованиях горных пород.

Кроме того, столик снабжен устройством, позволяющим фиксировать угол поворота столика на 45° из любого исходного положения. Это новшество облегчает проведение ряда кристаллооптических исследований, например определение оптического характера, знака удлинения, величины двупреломления, угла оптических осей и др., при которых исследуемый объект устанавливают в положение 45°.

Предметный столик перемещается по высоте при помощи усовершенствованного механизма фокусировки, рукоятки грубой *10* и микрометрической *11* подачи которого расположены на одной оси и выведены по обе стороны штатива микроскопа. Низкое расположение рукояток механизма фокусировки создает удобства в работе, так как при этом обеспечивается нормальное положение рук исследователя на рабочем столе в процессе фокусировки микроскопа.

Для установки объективов на микроскопе применено револьверное устройство *3*, позволяющее осуществлять быструю смену увеличений в процессе исследований. В револьвере могут быть одновременно установлены пять объективов. Такое устройство особенно полезно, когда, например, требуется перейти от наблюдения объекта к наблюдению коноскопических фигур.

Таблица 24

Технические данные объективов микроскопа Полам Л-213

Обозначение	Собственное увеличение, крат	Числовая апертура	Фокусное расстояние, мм	Свободное расстояние, мм	Поле зрения микроскопа в плоскости предмета с окуляром 10^x, мм	Предельная разрешающая сила при прямом освещении, мкм	Коноскопический угол, град.	Высота объектива, мм
Планахроматические объективы								
2,5×0,05	2,50	0,05	62,64	9,00	5,00	5,50	4	
10×0,20	9,60	0,20	16,50	9,08	1,25	1,40	23	
25×0,50	25,22	0,50	6,47	0,94	0,50	0,55	60	45
40×0,65	39,81	0,65	3,97	0,81	0,31	0,42	81	
60×0,85	60,00	0,85	2,67	0,55	0,21	0,38	116	
Ахроматические объективы								
40×0,65	40,00	0,65	4,35	0,55	0,31	—	—	33

Микроскоп укомплектован планахроматическими объективами, которые совместно с компенсационными окулярами микроскопа дают плоское изображение объекта в пределах всего поля зрения, что облегчает исследование структурных и текстурных особенностей пород и позволяет получать микрофотографии более высокого качества.

Короткофокусные объективы 40^x и 60^x снабжены пружинящей оправой, предохраняющей от повреждения препарат и фронтальные линзы этих объективов (табл. 24).

Анализатор и линза Бертрана микроскопа размещены в промежуточном тубусе *7*, в параллельном ходе лучей. Линза Бертрана при помощи рукоятки *4* может перемещаться по высоте и таким образом фокусироваться на выходной зрачок объектива. Анализатор *8* может поворачиваться на 180°,

а угол поворота отсчитывается с точностью до 6′. Это открывает возможность исследования вращательных свойств минералов.

В нижней части промежуточного тубуса имеется паз, предназначенный для введения в ход лучей в микроскопе различных компенсаторов. На корпусе промежуточного тубуса в его верхнем гнезде установлена съемная тринокулярная насадка *6*, имеющая две окулярные трубки, в которые вставляются парные окуляры. Один из окуляров обычный, другой с перекрестием. В комплект микроскопа входят три пары окуляров разного увеличения (табл. 25).

Таблица 25

Технические данные окуляров микроскопа Полам Л-213

Увеличение, крат	Линейное поле зрения, мм	Посадочный диаметр, мм	Примечание
6,3	20	23,2	С перекрестием
6,3	20	23,2	
6,3	20	23,2	С сеткой и шкалой
10	15	23,2	
10	15	23,2	С перекрестием
10	18	30	»
16	11	23,2	»

Окулярные трубки имеют параллельную раздвижку и могут быть установлены в соответствии с глазом наблюдателя. Таким образом, окулярная насадка микроскопа позволяет наблюдать изображение объекта одновременно двумя глазами, что резко снижает утомление микроскописта при длительной работе и улучшает восприятие наблюдаемой картины.

Для микрофотографических работ в комплект микроскопа входит фототубус *5*, который устанавливается в гнезде тринокулярной насадки. На фототубусе помещается входящая в комплект микроскопа фотокамера («Зенит Е»). Исследуемые под микроскопом объекты могут быть сфотографированы при различных способах их наблюдения. Конструкция фотонасадки рассчитана так, что при наведении микроскопа на резкость одновременно получают резкое изображение наблюдаемого объекта на фотопленке. При этом получаемое на фотопленке увеличение определяется по формуле $\Gamma = 2{,}9\ \beta_{об}'$, где 2,9 — увеличение оптической системы фототубуса, $\beta_{об}$ — увеличение объектива.

Для повышения качества получаемых снимков к комплекту микроскопа Полам Л-213 придается фотоэкспонометр типа «Свердловск».

Микроскоп Полам Л по сравнению с микроскопом МИН-8 снабжен расширенным комплектом принадлежностей; препаратоводителем СТ-17 улучшенной конструкции, поворотным интерференционным монохроматором МИП-2, приспособленным для цветного иммерсионного метода, компенсатором и др. Этот микроскоп совместно с различными приспособлениями к нему открывает более широкие возможности для применения современных методов исследования и повышения эффективности микроскопических исследований. К таким приспособлениям прежде всего следует отнести приспособления для цветного иммерсионного метода [56]. В комплект микроскопа Полам Л-211 входят три сменные диафрагмы — одна точечная и две кольцевые разного диаметра, устанавливаемые при помощи цилиндрических оправ в передней фокальной плоскости конденсора. Для той же цели конденсор микроскопа Полам Л-213 снабжен револьверным диском, в отверстиях которого размещены аналогичные диафрагмы.

Точечная диаграмма предназначена для применения метода кольцевого экранирования, а кольцевые — для работы по методу темного поля и фа-

зового контраста. Для наблюдения эффекта кольцевого экранирования и темного поля объективы 10^x и 25^x снабжены ирисовой диафрагмой, а для наблюдения эффекта фазового контраста в комплект микроскопа введен объектив 40^x с фазовыми кольцами.

Введение в комплект микроскопа Полам Л приспособлений для «цветного» иммерсионного метода обеспечивает возможность широкого его применения, а вместе с тем и повышения эффективности массовых иммерсионных исследований.

Другое приспособление к микроскопу Полам Л — портативный поворотный интерференционный монохроматор МИП-2. Создание такого монохроматора стало возможным, с одной стороны, в связи с освоением в СССР производства интерференционных фильтров, а с другой — в связи с изобретением простого способа, позволяющего плавно изменять длину волны пропускаемого такими фильтрами света.

Монохроматор (рис. 46) выполнен в виде наклоняемого вокруг горизонтальной оси револьверного диска *1*, в отверстиях которого в определенном порядке помещены светофильтры *2*. Одно из отверстий является свободным и служит для работы в белом свете. Монохроматор закрепляется

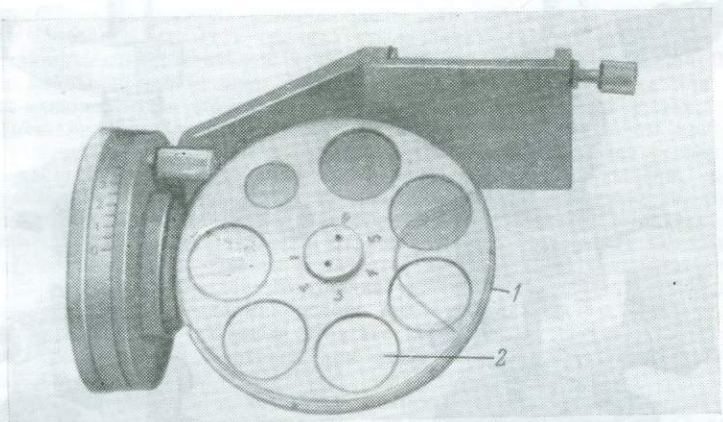


Рис. 46. Интерференционный монохроматор МИП-2

под конденсором микроскопа. Вращением револьверного диска фильтры могут поочередно вводиться в ход лучей. Длина волны света, пропускаемая фильтром при том или ином угле его наклона по отношению к направлению падающего на него пучка света от осветителя, находится по построенным градуировочным кривым, связывающим угол наклона фильтра с полосой его пропускания. Наличие монохроматора, позволяющего плавно изменять длину волны света в пределах видимой области спектра, открывает возможность для более широкого использования монохроматического света и получения более полных и точных сведений об оптических свойствах минералов.

С помощью монохроматора типа МИП-2 все поле микроскопа может быть освещено интенсивным и однородным монохроматическим светом.

Помимо описанных приспособлений при работе с микроскопом Полам Л могут быть использованы и другие, например столик Федорова СТФ-1, прибор для измерения показателей преломления ППМ-2, фотометрическая насадка СФН-10, поляризационный осветитель отраженного света ОПОС-1. Последний делает микроскоп Полам Л универсальным, хорошо приспособленным для исследований как прозрачных, так и непрозрачных минералов.

Рабочие микроскопы Полам Р-112 и Р-113

Эти микроскопы предназначены для использования при массовых минералогических и петрографических исследованиях в центральных лабораториях и лабораториях экспедиций. Они мало чем отличаются от лабораторной модели и, за небольшим исключением, обладают почти всеми ее достоинствами.

Их конструктивные отличия сводятся к тому, что для установки объективов на той и другой модели используется обычное щипцовое устройство, а осветитель помещен непосредственно под столиком микроскопа, что несколько снижает удобства работы с рассматриваемыми микроскопами.

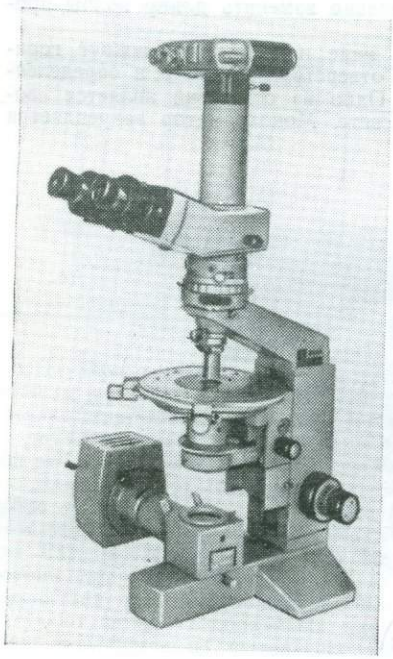


Рис. 47. Микроскоп Полам Р-113

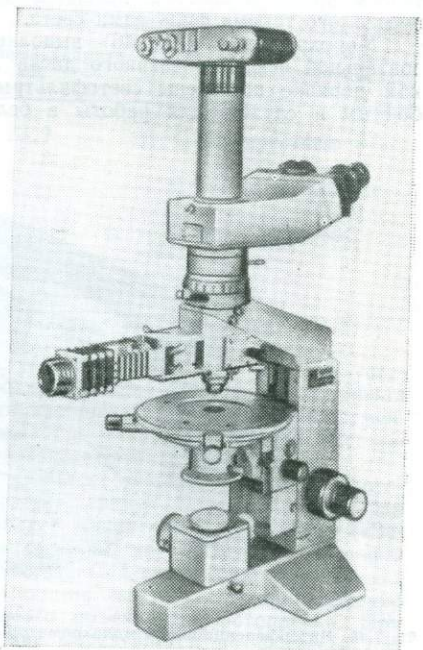


Рис. 48. Рудный микроскоп Полам Р-312

Придаваемый к микроскопам комплект объективов и окуляров позволяет проводить наблюдения объектов при увеличениях от 26 до 720^{x} на Полам Р-112 и при увеличениях от 19 до 720^{x} на Полам Р-113 (рис. 47). Расширенный диапазон увеличений последнего обеспечивается тем, что в его комплект дополнительно введен объектив 2,5^{x} с бо́льшим полем зрения, что облегчает исследования структурных и текстурных особенностей горных пород.

Осветитель микроскопа Полам Р-113 снабжен лампой повышенной яркости (9 В, 75 Вт) и укомплектован поворотным фильтровым монохроматором МИП-2.

Рабочие микроскопы типа Полам по своим техническим характеристикам и конструктивному оформлению соответствуют современным требованиям геологической практики.

Рудные микроскопы Полам Р-311 и Р-312

Микроскопы разработаны взамен выпускавшихся ранее рудных микроскопов МИН-9.

Оба микроскопа базируются на стандартном штативе, имеющем современную форму, повышенную жесткость и обеспечивающем удобство в работе.

Для наблюдений объекта микроскоп Полам Р-311 снабжен монокулярной, а Полам Р-312 (рис. 48) — тринокулярной насадкой. Оба микроскопа оснащены усовершенствованным осветителем отраженного света ОПОС-1 с источником света повышенной яркости (лампа СЦ-61, 8 В, 20 Вт). Важной особенностью нового осветителя является то, что его апертурная и полевая диафрагмы выполнены в виде регулируемых ирисовых диафрагм, которые могут центрироваться, что обеспечивает удобство и легкость настройки освещения. Помимо этого, в плоскости апертурной диафрагмы могут быть установлены специальные кольцевые диафрагмы, позволяющие повысить контрастность изображения объектов с близкой интенсивностью отражения. В плоскости полевой диафрагмы осветителя может быть установлена точечная диафрагма, позволяющая повысить точность измерений интенсивности отражения при работе с фотометрической насадкой.

Обе модели микроскопа приспособлены для наблюдений объекта в проходящем свете при малых и средних увеличениях. С этой целью они снабжены упрощенным осветителем и конденсором с апертурой, равной 0,3.

При работе в проходящем свете светоделительная пластинка или призма опак-иллюминатора могут быть выведены из хода лучей с тем, чтобы они не мешали наблюдениям. Возможность совмещения на одном микроскопе наблюдений в проходящем и отраженном свете обеспечивает условия для более эффективного исследования прозрачно-полированных шлифов, широко используемых в последнее время в практике рудной микроскопии. Микроскоп Полам Р-312 впервые приспособлен для измерения видимых углов вращения плоскости поляризации в отраженном свете, значения которых могут быть успешно использованы в качестве дополнительных диагностических признаков рудных минералов. Получение указанной информации обеспечивается наличием в комплекте микроскопа пластинки Накамуры, возможностью вращения анализатора и отсчета угла его поворота с точностью до 6′ и, наконец, наличием линзы Бертрана для наблюдения выходных зрачков объективов.

Набор прилагаемых в комплект микроскопа объективов и окуляров обеспечивает возможность наблюдения объекта с увеличением от 47 до 950^{x} на микроскопе Полам Р-311 и с увеличением от 36 до 1180^{x} на микроскопе Полам Р-312.

Рудные микроскопы серии Полам превосходят по своим эксплуатационным качествам и техническим возможностям выпускавшиеся ранее рудные микроскопы МИН.

Поляризационные стереоскопические микроскопы

Отечественной оптической промышленностью выпускаются две модели поляризационных стереоскопических микроскопов — универсальная (МПС-2) и упрощенная (МПСУ-1). Обе модели представляют собой по существу новый тип поляризационного микроскопа, обладающего большим полем зрения, большим рабочим расстоянием и обеспечивающим получение объемного изображения объекта. Эти особенности стереоскопических микроскопов определяют и их область применения в геологической практике.

Микроскоп МПС-2 (рис. 49) предназначен для исследования объектов в проходящем и отраженном обыкновенном и поляризационном свете при освещении по методам светлого и темного поля. На микроскопе возможны исследования всех видов микропрепаратов: шлифов обычных и прозрачно-полированных, аншлифов, штуфов и шлихов с увеличением от 4 до 100^{x} при полях зрения соответственно от 44 до 2 мм (табл. 26).

Микроскоп состоит из следующих основных частей: основания *1*, шта-

тива *9*, оптической головки *6*, окулярной насадки *7* и предметного столика *2* с механизмом грубой подачи *3*.

Основание *1* одновременно является и осветительной подставкой. На задней стенке основания укреплен осветитель *11* с источником света повышенной яркости, а внутри основания расположены зеркала, позволяющие поочередно направлять свет от осветителя в осветительные системы для проходящего или отраженного света или одновременно в ту или другую системы (смешанное освещение). Управление упомянутыми зеркалами осуществляется при помощи рукоятки *13*. Внутри основания размещен также поворотный поляризатор, который может выключаться из хода лучей при помощи рукоятки *14*.

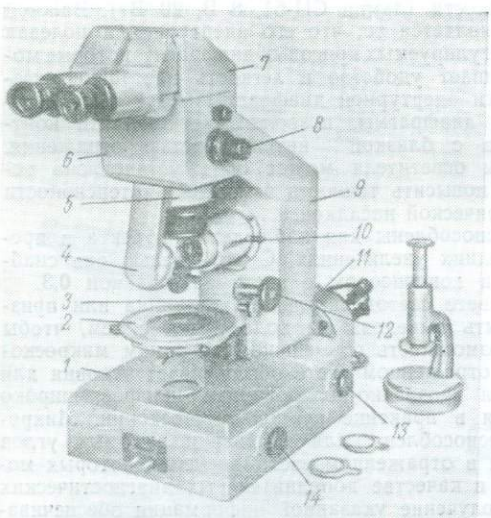


Рис. 49. Поляризационный стереоскопический микроскоп МПС-2

Таким образом, осветительная система микроскопа позволяет осуществлять быстрый переход от наблюдений объекта в проходящем свете к наблюдениям в отраженном свете или же одновременно наблюдать объект при том и другом освещении.

В нижней части штатива микроскопа установлен вращающийся и центрируемый предметный столик *2* с механизмом грубой подачи *3*, по обеим сторонам которого выведены рукоятки *12*, служащие для перемещения столика на высоте. В основании столика имеется паз, в котором помещается матовое стекло в оправе, служащее для равномерного освещения поля зрения микроскопа. В верхней части штатива укреплена оптическая головка 6, содержащая объектив *5* и расположенные над ним (внутри головки) сменные галилеевские системы различного увеличения, переключение которых и одновременно смена увеличений микроскопа осуществляются при помощи расположенных по обе стороны рукояток *8*. Внутри головки размещены также анализатор и компенсатор, которые могут выключаться из хода лучей.

Под объективом микроскопа в средней части штатива встроен опак-иллюминатор *10*, позволяющий направить на объект вертикально падающий поток света, а на самом объективе закреплено наклонное зеркало *4*, служащее при выключении опак-иллюминатора для освещения объекта косонаправленным светом (по методу темного поля).

В верхней части корпуса оптической головки установлена окулярная насадка *7*.

В комплект микроскопа входят три пары широкоугольных окуляров с увеличением 6,25, 12,4 и 25^{x}, а также окуляры 8^{x} со шкалой и перекрестием.

Для целей количественного минералогического анализа шлифов и шлихов в комплект микроскопа включен набор стеклянных предметных пластинок, на поверхности которых нанесены оцифрованные квадратные сетки различных размеров.

Конструкция микроскопа МПСУ-1 по сравнению с конструкцией МПС-2 упрощена. Его осветительная система не обеспечивает вертикального падения потока света на объект и, следовательно, мало пригодна для целей рудной микроскопии. В остальном же по своим техническим данным и эксплуа-

тационным качествам он не уступает микроскопу МПС-2. Кроме того, имея в два раза меньшую массу, чем последний, он более удобен в экспедиционных условиях.

Ниже приводятся примеры использования этих микроскопов при исследованиях различного рода минеральных объектов.

Исследование шлихов. В отличие от широко применяемых в геологической практике стереоскопических микроскопов типа МБС, поляризационные стереоскопические микроскопы дают возможность проводить исследования шлихов в проходящем поляризованном свете, что позволяет в дополнение к внешним признакам шлиховых минералов получать сведения об их кристаллооптических свойствах и на этой основе ускорить проведение и повысить качество шлихового анализа.

Таблица 26

Оптические данные микроскопа МПС-2

Увеличение оптической головки	Увеличение окуляра							
	6,25		8		12,4		25	
	Увеличение микроскопа	Поле зрения, мм	Увеличение микроскопа	Поле зрения, мм	Увеличение микроскопа	Поле зрения, мм	Увеличение микроскопа	Поле зрения, мм
0,64	4	44,0	5,2	31,2	8,1	29,6	16	10,3
1,0	6,25	28,0	8	20,0	12,6	19,0	25	6,6
1,6	10	17,5	12,81	2,5	20,2	11,9	40	4,2
2,56	16	11,0	20,5	7,8	32,3	7,4	64	2,6
4,0	25	7,0	32	5,0	50,4	4,8	100	1,6

Наличие в комплекте микроскопов специальных квадратных пластинчатых сеток облегчает проведение количественного анализа шлихов. При количественных подсчетах шлих равномерно распределяют на поверхности такой сетки и подсчитывают содержание того или иного минерала в каждом квадрате сетки, которые во избежание ошибок в подсчете оцифрованы.

Исследование петрографических шлихов. Методика исследования петрографических шлифов не отличается от таковой на обычных микроскопах в ортоскопическом ходе лучей. Однако ввиду того что поле зрения стереоскопических микроскопов почти в 10 раз может превышать максимальное поле зрения, доступное при работе с обычными микроскопами, открывается возможность для более детального исследования структурных и текстурных особенностей крупнозернистых и гибридных горных пород в шлифах увеличенных размеров (например, 60×90 мм). То же обстоятельство облегчает проведение количественного минералогического анализа в шлифах увеличенных размеров, в особенности при определениях процентного содержания акцессорных минералов в исследуемой горной породе. При количественном минералогическом анализе шлифов упомянутую квадратную и оцифрованную сетку закрепляют на поверхности шлифа. Анализ ведется по полям с помощью квадратной окулярной сетки. При этом подсчитывают число узлов окулярной сетки, приходящихся на тот или иной минерал в анализируемом квадрате наложенной на препарат пластинчатой квадратной сетки.

Исследование непрозрачных объектов. Исследование непрозрачных объектов может производиться при их освещении по методу как светлого, так и темного поля (МПС-2). Последнее дает возможность получить ряд дополнительных сведений об оптических свойствах непрозрачных минералов. Одновременно при этом могут быть точнее установлены

взаимоотношения прозрачных и непрозрачных минералов, степень их идиоморфизма и последовательность выделения, особенно если для перечисленных исследований используются прозрачно-полированные шлифы, позволяющие проводить исследование прозрачных и непрозрачных минералов в одном препарате.

Таким образом, поляризационные стереоскопические микроскопы являются более эффективным средством исследования минеральных объектов, чем обычные стереомикроскопы типа МБС, и их следует более широко внедрять в геологическую практику.

Поляризационный дорожный микроскоп МПД-1

Микроскоп предназначен для исследований в полевых условиях и особенно при работе в труднодоступных и отдаленных районах. Его главная отличительная особенность — портативность. Масса микроскопа в рабочем состоянии составляет всего 3,2 кг. Микроскоп упакован в небольшой металлический футляр, удобный для переноски.

Основание *1* микроскопа МПД-1 (рис. 50) представляет собой опору с круглым вырезом для зеркала. На основании укреплена коробка *11* с микромеханизмом, действующим на тубусодержатель *8*. С правой и левой сторон корпуса микрометренного механизма расположены рукоятки *10* тонкой подачи. Для грубой подачи тубуса служат рукоятки *9*. И те, и другие рукоятки находятся в нижней части тубусодержателя, что обеспечивает удобство работы с ними. Тубусодержатель *8* имеет форму дуги, в верхней части которой находится головка *5* с гнездом для крепления монокулярной наклонной насадки *7*. Внутри монокулярной насадки вмонтирована линза Бертрана, с которой жестко связана точечная диафрагма. Линза Бертрана постоянно находится внутри окулярной трубки и выключается из хода лучей поворотом рукоятки.

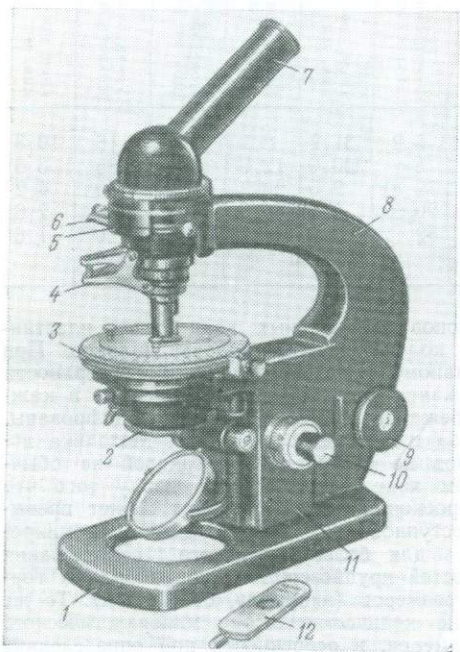


Рис. 50. Микроскоп поляризационный дорожный МПД-1

В нижнем торце головки тубусодержателя установлено щипцовое устройство *4* для крепления объективов. Кроме того, в головке имеются вырезы для помещения салазок анализатора *6* и компенсационных пластинок.

Микроскоп имеет вращающийся предметный столик *3* несколько уменьшенных размеров по сравнению с обычным. Столик снабжен по окружности градусными делениями с ценой деления 2°. Фиксируют столик в любом положении тормозной рукояткой. Предметный столик постоянно находится в горизонтальном положении, что обеспечивает удобство работы с иммерсионными препаратами. Осветительная система микроскопа состоит из конденсора *2* с апертурной диафрагмой, поляризатора и плосковогнутого зеркала. Конденсор двухлинзовый с апертурой равной 1,2.

Верхняя фронтальная линза конденсора может удаляться, при этом

апертура конденсора снижается до 0,5, что необходимо для работы с объективами малых увеличений. Микроскоп укомплектован планахроматическими (90^x) и ахроматическими (40^x, 60^x) объективами и широкоугольными окулярами 5^x и 8^x. Объектив 9^x снабжен регулируемой ирисовой диафрагмой, предназначенной для применения иммерсионного метода фокального экранирования. В окуляр 5^x могут вставляться шкала или квадратная сетка, а также специальная сетка А. А. Глаголева для гранулометрического анализа. Помимо упомянутых широкоугольных окуляров в комплекте микроскопа есть обычный окуляр 15^x. Прилагаемый к микроскопу набор объективов и окуляров обеспечивает увеличение от 45 до 900^x.

Конструкция микроскопа МПД-1 обеспечивает возможность применения всех основных методов микроскопических, кристаллооптических исследований прозрачных объектов в шлифах и препаратах, при этом допускает проведение этих исследований в полевых условиях, что значительно облегчит работу геолога и повысит эффективность исследований.

Инфракрасные микроскопы

Инфракрасные микроскопы предназначены для исследования объектов, прозрачных в ближней инфракрасной области спектра. В связи с тем что многие минеральные объекты, непрозрачные в видимой области спектра, оказываются прозрачными в ближней инфракрасной (антимонит, молибденит, тетраэдрит, вольфрамит, гематит, колумбит, танталит и др.), инфракрасный микроскоп открывает новые возможности для исследования оптических свойств и внутреннего строения ряда рудных минералов.

В СССР выпускается ряд моделей инфракрасных микроскопов, в том числе и Инфрам ЛС-211.

С помощью этого микроскопа проводится исследование объектов, прозрачных в инфракрасной области спектра в диапазоне длин волн от 0,75 до 1,2 мкм, возможно визуальное наблюдение изображения объектов и фотографирование их в инфракрасных поляризованных и неполяризованных лучах. Преобразование инфракрасного изображения в видимое осуществляется с помощью электронно-оптического преобразователя, фотографирование изображения — с помощью фотокамеры «Зенит Е».

Увеличение микроскопа при наблюдениях от 17^x до 272^x; при фотографировании — от 4,5^x до 72^x.

Оптическая схема микроскопа состоит из осветительной и наблюдательной систем. В качестве источника света в осветительной системе используется галогенная лампа накаливания КГМ (9 В, 75 Вт). Для выделения из источника света лучей инфракрасной области спектра применяется инфракрасный фильтр ИКС-1. Наблюдательная система состоит из сменных микрообъективов, инфракрасной насадки с электронно-оптическим преобразователем и телескопических луп 8-кратного увеличения, с помощью которых рассматривают изображение объекта на экранах электронно-оптических преобразователей.

При работе с микроскопом Инфрам ЛС-211 следует соблюдать меры безопасности, принимаемые при эксплуатации электроустановок с напряжением 1000 В.

С помощью микроскопа Инфрам ЛС-211 можно определять углы погасания, показатели преломления, выявлять внутреннее строение кристаллов (двойники, зональность), а также более эффективно изучать структуру руд, прозрачных в ближней ИК-области.

Для измерения показателей преломления кристаллов иммерсионным методом наиболее подходящим является метод «темного поля», при котором достигается высокая контрастность изображения объекта на экране электронно-оптического преобразователя микроскопа и, следовательно, высокая чувствительность. Таким образом, инфракрасный микроскоп позволяет получать информацию об оптических и других свойствах непрозрачных в видимом свете минералах, которая не может быть получена на обычных микроскопах, что важно для ряда руд и минералов, прозрачных в инфракрасной области спектра.

Люминесцентные микроскопы

В последнее время в практике минералогических исследований все шире используются люминесцентные свойства минералов, подробная характеристика которых приводится в специальном разделе. Там же изложены и основные задачи люминесцентных исследований минерального сырья. Эти же задачи могут решаться и на микроуровне с помощью люминесцентных микроскопов и спектрофотометров.

В настоящее время отечественной оптической промышленностью выпускается ряд моделей люминесцентных микроскопов, которые могут быть успешно использованы для исследований минерального сырья.

Стереоскопический микроскоп Люсам Р-1

Микроскоп предназначен для наблюдения объектов в свете их видимой люминесценции, возбуждаемой ультрафиолетовым (240—380 нм) или синефиолетовым (400—440 нм) участками спектра, при освещении объектов сверху косонаправленным светом. Микроскоп позволяет также наблюдать объекты в проходящем или падающем (косонаправленном) видимом свете. Для микрофотографии микроскоп снабжен фотоаппаратом.

Микроскоп Люсам Р-1 может применяться для просмотра керна буровых скважин, образцов руд и пород при геологической съемке, документации горных выработок, при минералогическом анализе шлиховых проб.

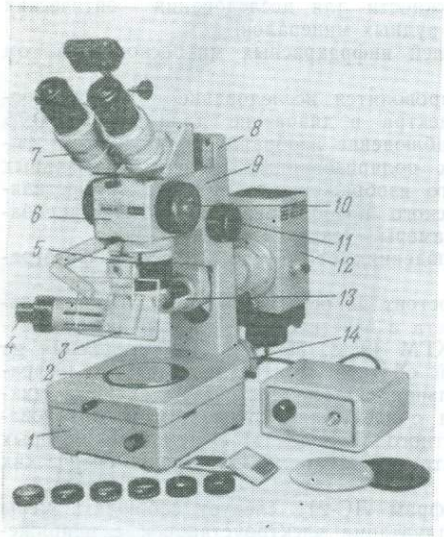


Рис. 51. Микроскоп люминесцентный стереоскопический «Люсам Р-1»

Основными частями микроскопа (рис. 51) являются оптическая головка *6*, объектив в оправе *5*, бинокулярная насадка *7*, тубусодержатель *8* с механизмом перемещения *9*, люминесцентный осветитель *12*, осветитель косого освещения *4*, основание *1* с осветителем проходящего света *14*. Внутри оптической головки закреплен барабан с системами Галилея, переключение которых для получения разных вариантов увеличения микроскопа осуществляется поворотом рукояток *10*. На рукоятках нанесены числа, соответствующие увеличениям оптической системы микроскопа до окуляров. На верхней части объектива установлено зеркало *3* люминесцентного осветителя. В корпусе люминесцентного осветителя имеются пазы *13* для установки светофильтров.

В основании микроскопа имеется гнездо *2*, в которое могут быть установлены прозрачная, черно-белая или матовая шайбы, служащие для помещения на них препарата. Рукоятки *11* служат для фокусировки микроскопа на объект.

Для выделения из общего излучения ртутно-кварцевой лампы определенного участка спектра, используемого для возбуждения люминесценции объекта, к микроскопу прилагается набор светофильтров из стекол УФС-1, УФС-6 и ФС-1. Для предохранения глаз наблюдателя от воздействия ультрафиолетового излучения в комплекте микроскопа имеются «запирающие» светофильтры из стекол ЖС-3 и БС-8, которые надеваются на окуляры микроскопа. Увеличение микроскопа от 3,3^{x} до 60^{x}. Поле зрения от 44 до 3,7 мм. Рабочее расстояние при всех увеличениях 109 мм.

Рабочий микроскоп Люмам-Р1

Микроскоп Люмам-Р1 предназначен для исследования объектов в свете люминесценции, возбуждаемой сине-фиолетовым участком спектра, а также ультрафиолетовыми лучами с длиной волны до 360 нм. Он позволяет наблюдать и фотографировать изображение объекта в свете люминесценции при освещении светом сверху, через опак-иллюминатор и объектив по методу светлого и темного поля.

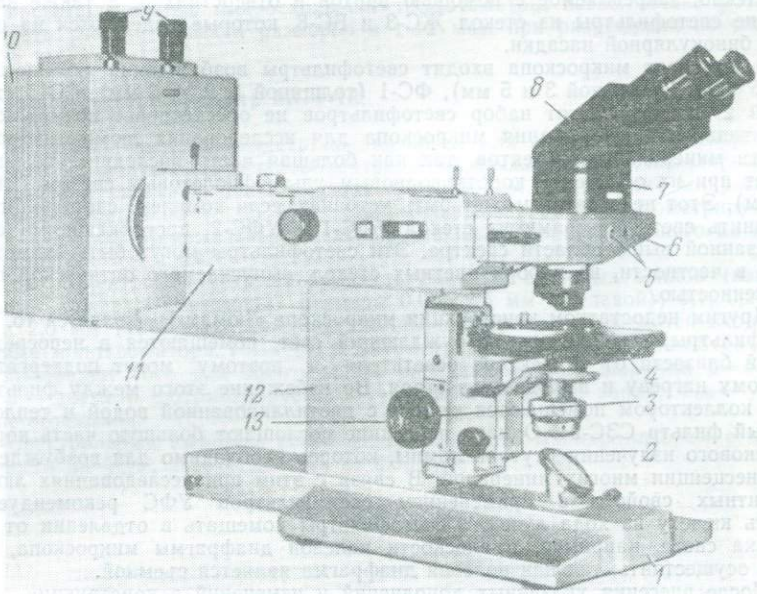


Рис. 52. Микроскоп люминесцентный Люмам Р-1

Микроскоп имеет следующие технические данные. Спектральная область возбуждения люминесценции от 360 до 550 нм. Спектральная область исследуемой люминесценции от 400 до 700 нм. Увеличение при наблюдении — от 50 до 1125, при фотографировании — от 17 до 450. Источником света является ртутная лампа ДРШ-250-3.

Основными частями микроскопа (рис. 52) являются: основание *1*, корпус *12* с механизмом *2* вертикального перемещения предметного столика *4*, корпус *11*, предназначенный для размещения линз осветительной системы, светофильтров возбуждения, теплопоглотительной кюветы, полевой и апертурной диафрагм, головки *6* с револьвером для объективов, бинокулярной насадки *8* и осветителя *10*.

Основание *1* жестко соединено с корпусом *12* и имеет гнездо для установки съемного зеркала или осветителя для работы в проходящем свете. Для устранения влияний внешних вибраций основание снабжено амортизаторами. Перемещение предметного столика *4* по высоте осуществляется при помощи выведенных по обе стороны корпуса *12* рукояток *3* (грубое перемещение) и *13* (тонкое перемещение). Перемещение объекта на предметном столике в двух взаимно перпендикулярных направлениях осуществляется с помощью препаратоводителя.

Бинокулярная насадка микроскопа имеет собственное сменное увеличение

1,1; 1,6; 2,5, а также специальную систему для рассматривания выходного зрачка объектива. Увеличение насадки регулируется вращением диска *7* за накатанную часть диска. Окуляры насадки устанавливаются по расстоянию между глазами наблюдателя параллельным перемещением окулярных трубок.

В осветитель *10* устанавливается лампа ДРШ-250-3, которая центрируется винтами *9*. В случае необходимости осветитель может быть снят и заменен на другой.

Для предохранения глаз исследователя от возбуждающего света, особенно при работе со светофильтрами возбуждения типа УФС, служат защитное стекло, закрепляемое с помощью винтов в отверстиях *5*, а также запирающие светофильтры из стекол ЖС-3 и БС-8, которые надеваются на окуляры бинокулярной насадки.

В комплект микроскопа входят светофильтры возбуждения люминесценции: УФС-6 (толщиной 3 и 5 мм), ФС-1 (толщиной 1, 2, 4, 6 мм), СС15 (толщиной 2 и 4 мм). Этот набор светофильтров не обеспечивает возможность эффективного использования микроскопа для исследования люминесцентных свойств минеральных объектов, так как большая часть последних люминесцирует при их облучении коротковолновым ультрафиолетовым светом (240—300 нм). Этот недостаток может быть устранен, если комплект светофильтров дополнить светофильтрами из стекол УФС-1 и УФС-2, пропускающими свет в указанной выше области спектра. Эти светофильтры могут быть заимствованы, в частности, из набора цветных стекол, выпускаемого оптической промышленностью.

Другим недостатком конструкции микроскопа Люмам-Р1 является то, что светофильтры, выделяющие возбуждающий свет, помещаются в непосредственной близости от коллектора осветителя и поэтому могут подвергаться сильному нагреву и выходить из строя. Во избежание этого между фильтрами и коллектором помещаются кювета с дистиллированной водой и теплозащитный фильтр СЗС-24. Однако последние поглощают большую часть коротковолнового излучения ртутной лампы, которое необходимо для возбуждения люминесценции многих минералов. В связи с этим при исследованиях люминесцентных свойств с применением светофильтров УФС рекомендуется изъять кювету из хода лучей, а светофильтры помещать в отдалении от источника света, например, в плоскости полевой диафрагмы микроскопа, что легко осуществить, так как полевая диафрагма является съемной.

После внесения указанных дополнений и изменений в конструкцию микроскопа Люмам-Р его можно успешно использовать для люминесцентной микроскопии. Это обеспечивается наличием в комплекте микроскопа эпиобъективов, допускающих применение для возбуждения люминесценции коротковолнового ультрафиолетового излучения.

Люминесцентные микроскопы Люсам-Р1 и Люмам-Р позволяют использовать люминесцентные свойства для диагностики и определения количественных соотношений минералов в пробах. Комплексирование обычных оптических методов исследования с люминесцентными облегчает диагностику минералов. Например, во многих случаях в сподуменовых пегматитах появляются мелкие зерна эвкриптита, которые очень легко могут быть в шлифах пропущены. Применение люминесцентных микроскопов в данном случае позволяет очень быстро распознать эвкриптит по характерному карминово-красному люминесцентному свечению. Точно также при изучении карбонатитов или других карбонатных пород крайне сложно выявить присутствие среди кальцита мельчайших пластинок и зерен доломита. Эта задача решается обычно методом прокрашивания шлифов, но гораздо быстрее кальцит можно отличить от доломита по характерному люминесцентному свечению. Благодаря последнему в некоторых случаях может быть выявлена зональность в строении зерен минералов, весьма быстро дана полуколичественная оценка содержаний ряда полезных минералов в тех случаях, когда размер их зерен весьма мелкий (например, определено содержание апатита в карбонатитах, шеелита или молибдошеелита в скарнах и т. д.). Кроме того, при исследованиях с использованием люминесцентных микроскопов удается сразу же выявить закономерности распределения рудных люминесцентных минералов в породе в тех случаях, когда они оптически плохо диагностируются.

Микроскопы-спектрофотометры

В последнее время показана высокая эффективность применения оптической спектроскопии для определения ряда особенностей минералов, решения проблем типоморфизма, задач технологической минералогии и многих других целей.

Особый интерес представляют технические средства, с помощью которых можно получать информацию с участков объекта микроскопических размеров. Такую возможность обеспечивают выпускаемые в последнее время отечественной промышленностью микроскопы-спектрофотометры, позволяющие фотометрировать участки объекта размеров в 1—2 мкм при разрешении по спектру до 0,5 нм.

Микроскоп-спектрофотометр МСФ-10

Микроскоп-спектрофотометр предназначен для определения спектров отражения и пропускания микрообъектов в поляризованном и неполяризованном свете в спектральном интервале 400—800 нм. Увеличение микроскопа-спектрофотометра от 48 до 950. Минимальный размер фотометрируемого участка 1 мкм. Минимальный спектральный интервал попадающего на фотоприемник света — 1 нм.

Микроспектрофотометр имеет шесть сменных световых зондов (измерительных диафрагм), имеющих размеры 0,05×2,5 мм (щелевой); 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 и 2,0 мм (точечные). Световые зонды одновременно являются входными щелями монохроматора. Размеры d фотометрируемого участка на объекте при использовании того или иного зонда определяются по формуле $d = a : V_{об}$, где d — диаметр фотометрируемого участка; a — размер зонда; $V_{об}$ — увеличение объектива.

Спектральный интервал света Δl, выделяемого монохроматором и поступающего на ФЭУ, рассчитывается по формуле

$$\Delta l = (dk + b)\, D,$$

где Δl — спектральный интервал света, поступающего на фотоприемник; d — диаметр зонда (ширина входной щели монохроматора); b — ширина выходной щели монохроматора; k — линейное увеличение монохроматора, равное $^1/_3$; D — обратная линейная дисперсия монохроматора, равная 30 нм/мм.

Общее увеличение Г микроскопа определяется по формуле $\Gamma = \beta_{об} \cdot \beta_{ок}$, где $\beta_{об}$ — увеличение объектива; $\beta_{ок}$ — увеличение окуляра.

Электрическая система микроспектрофотометра предназначена для преобразования световых потоков в электрический сигнал, для измерения этих сигналов и питания источника света и фотоэлектронного умножителя.

Общий вид микроскопа спектрофотометра показан на рис. 53.

На основании *13* микроспектрофотометра закреплен микроскоп *12* типа Полам Р-311 (без монокулярной насадки) с осветителем отраженного света *11*, в корпусе *2* которого установлены объектив сравнения 21^x и объект сравнения (эталон). На стойках *1* закреплена планка *10* с фланцем, на котором установлена спектрофотометрическая насадка *9*.

Включение в ход лучей одного из световых зондов (измерительных диафрагм) спектрофотометрической насадки осуществляется поворотом диска *3*. В корпусе *8* насадки расположен монохроматор. На передней поверхности корпуса имеется поворотная шкала *7* установки длин волн монохроматора. Оцифровка шкалы выполнена непосредственно в нанометрах с ценой деления 1 нм. Ширина выходной щели монохроматора регулируется при помощи рукоятки *6* от 0,01 до 4 мм. В металлическом цилиндре *5* насадки смонтирован фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79.

Световой поток, падающий на фотоумножитель, может перекрываться шторкой при помощи рукоятки *4*. На верхней части ФЭУ закреплены кабели, служащие для соединения с блоком питания ФЭУ и с переходной колодкой, к которой подсоединяется цифровой вольтметр.

Микроспектрофотометр МСФ-10 служит для измерения коэффициентов отражения и пропускания микрообъектов относительным методом, путем сравнения интенсивности светового потока, отраженного от объекта или прошедшего через объект, со световым потоком, отраженным от образца сравнения (эталона) или прошедшим через него.

Для измерения спектров отражения в комплекте микроскопа имеются стеклянные эталоны, коэффициенты отражения которых (в %) для различных длин волн приведены в табл. 27.

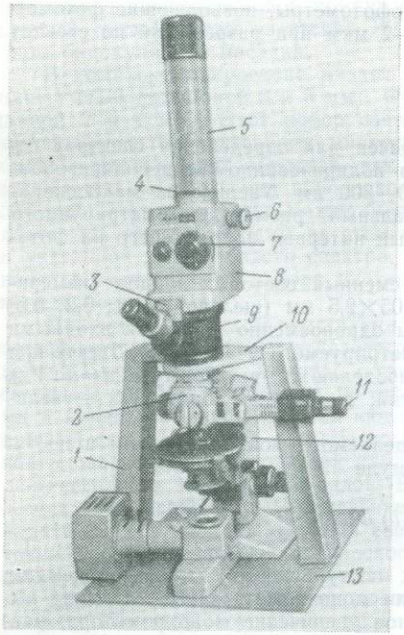


Рис. 53. Микроспектрофотометр МСФ-10

Для измерения более высоких (выше 20%) значений коэффициентов отражения служит эталон из металлического кремния.

Специальных образцов сравнения для измерения коэффициента пропускания в комплекте микроскопа спектрофотометра нет. В качестве образца сравнения (эталона) со 100% пропусканием может быть использовано или бесцветное предметное стекло или участок шлифа, свободный от минерала.

Коэффициент отражения R_λ объекта (в %) определяется по формуле

$$R_\lambda = \frac{I_{об}\kappa}{I_{эт}} R_{эт},$$

где $I_{об}$ — отсчет по шкале регистрирующего устройства, соответствующий интенсивности светового потока, отраженного от объекта; $I_{эт}$ — отсчет по шкале регистрирующего устройства, соответствующий интенсивности светового потока, отраженного от эталона; κ — отсчет по шкале регистрирующего устройства, соответствующий интенсивности рассеянного светового потока (в отсутствии объекта или эталона); $R_{эт}$ — коэффициент отражения эталона, взятый из паспортных данных на эталон.

Таблица 27

Коэффициенты отражения стеклянных эталонов

Марка стекла	Длина волны, в нм						
	404,7	434,5	486,1	546,1	589,3	656,3	700
К8	4,38	4,34	4,28	4,23	4,21	4,17	4,16
КВ	3,61	3,58	3,53	3,50	3,47	3,45	3,43
СТФ-3	—	—	14,35	13,86	13,62	13,34	13,05

Спектры отражения удобнее измерять с помощью ветви сравнения, которая позволяет сократить до минимума время между измерениями на объекте и на внутреннем эталоне.

При выборе эталона следует иметь в виду, что чем ближе коэффициенты отражения объекта и эталона, тем меньше возможные погрешности при измерениях.

Коэффициент пропускания Т объекта в процентах определяется по формуле

$$T = I_{об} : I_{эт} \cdot 100\%,$$

где $I_{об}$ — интенсивность светового потока, прошедшего через объект; $I_{эт}$ — интенсивность светового потока, прошедшего через эталон с пропусканием Т, принятым за 100%.

Точность измерений коэффициентов отражения и пропускания на микроспектрофотометре МСФ-10 составляет 2%.

Микроскоп-спектрофотометр МСФУ-10

Прибор предназначен для измерения коэффициентов отражения и пропускания микрообъектов в поляризованном и неполяризованном свете в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в спектральном интервале 250—750 нм.

Оптическая схема микроскопа-спектрофотометра МСФУ-10 принципиально не отличается от оптической схемы МСФ-10. Прибор собран на штативе люминесцентного микроскопа Люмам-Р и фотометрической насадки. Последняя, в отличие от насадки, применяемой на МСФ-10, снабжена дифракционным монохроматором, при котором минимальное значение спектрального интервала попадающего на фотокатод фотоэлектронного умножителя, составляет 0,5 нм (при щелевом зонде).

В качестве источника света в фонаре микроскопа-спектрофотометра установлена ксеноновая лампа ДКСШ-150, блок питания которой подключается к сети через стабилизатор напряжения.

Для измерений в ультрафиолетовой области спектра (от 250 нм) в комплекте микроскопа-спектрофотометра имеются кварц-флюоритовые ахроматические объективы (табл. 28), рассчитанные на длину тубуса 160 мм.

Таблица 28

Технические данные ахроматических объективов

Марка объектива	Собственное увеличение	Числовая апертура	Свободное расстояние, мм	Фокусное расстояние, мм
ОК-5	5	0,08	17,00	24,89
ОК-10	10	0,20	6,61	15,29
ОК-20	20	0,40	0,22	8,30

Для измерения в поляризованном ультрафиолетовом свете (250—400 нм) микроскоп-спектрофотометр снабжен специальной призмой-поляризатором с интерференционным покрытием.

Ультрафиолетовый микроскоп-спектрофотометр МСФУ-10 является оригинальной моделью. Его использование в геологической практике позволяет расширить объем получаемой с его помощью информации о спектрах отражения минералов.

Регистрирующий микроскоп-спектрофотометр МСФУ Л-311

Микроскоп спектрофотометр МСФУ Л-311 так же, как и микроскоп-спектрофотометр МСФУ-10, позволяет проводить исследования минералов в видимой области спектра в поляризованном и естественном отраженном и проходящем свете и спектрофотометрические исследования в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в диапазоне длин волн от 250 до 750 нм. В отличие от МСФУ-10, измерение спектров отражения (пропускания) минералов осуществляется по двухлучевому методу с автоматической регистрацией спектров на ленте самопишущего потенциометра. Кроме того, двухлучевой микроскоп-спектрофотометр МСФУ Л-311 обеспечивает возможность изме-

рять спектры люминесценции микрообъектов при освещении возбуждающим коротковолновым излучением в диапазоне длин волн от 250 до 400 нм сверху через объектив. В качестве источника ультрафиолетового излучения в этом случае используется ртутная лампа типа ДРШ, а возбуждающее люминесценцию излучение выделяется из общего излучения источника света с помощью светофильтров типа УФС.

Таким образом, микроскоп-спектрофотометр МСФУ Л-311 представляет интерес для дальнейшего развития и более широкого использования при ми-

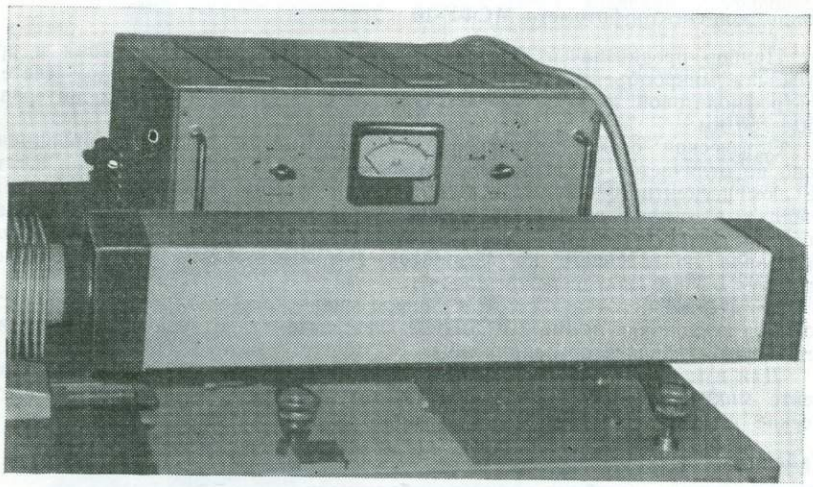


Рис. 54. Ультрафиолетовый лазер ЛГИ-21

нералогических исследованиях люминесцентной спектроскопии, дающей ценную информацию об особенностях химического состава, строения и условий образования минералов [35, 62, 14].

Микроскоп-спектрофотометр МСФУ Л-311 имеет более широкие возможности и обеспечивает более высокую производительность работы исследователя в сравнении с отечественными и зарубежными микроскопами-спектрофотометрами однолучевого типа. Его внедрение в геологическую практику позволит повысить эффективность исследования руд и минералов.

Люминесцентный микроскоп-спектрофотометр с лазерным источником возбуждения люминесценции

Недостатком люминесцентных микроскопов-спектрофотометров, например МСФУ Л-311, с ламповыми источниками света, при которых для выделения возбуждающего ультрафиолетового излучения используются светофильтры типа УФС, является то, что в случае слабой люминесценции получаемые результаты нельзя считать надежными в красной и синей областях спектра. Это объясняется тем, что упомянутые фильтры обладают существенным пропусканием в отмеченных областях спектра. В связи с этим представляет интерес использование для возбуждения люминесценции высокомонохроматических и мощных лазерных источников света, излучающих в ультрафиолетовой области спектра. В качестве такого источника может быть использован, например, серийно выпускаемый промышленностью и доступный для приобретения ультрафиолетовый лазер ЛГИ-21 (рис. 54), излучающий свет с длиной волны 337 нм.

В качестве установки для регистрации спектров люминесценции может быть использован, например, микроскоп-спектрофотометр МСФУ Л-311, в котором ртутная лампа заменена лазерным источником света ЛГИ-21. Аналогичная установка может быть собрана на базе выпускаемых промышленностью микроскопа Люмам и фотометрической насадки СФН-10.

Испытания люминесцентного микроспектрофотометра с упомянутым источником возбуждения люминесценции показали, что при нем помимо основного излучения лазера (λ 337 нм) на объект попадает интенсивное люминесцентное излучение молекулярного азота, находящегося в газоразрядной трубке лазера. Это излучение в случае слабой люминесценции исследуемых объ-

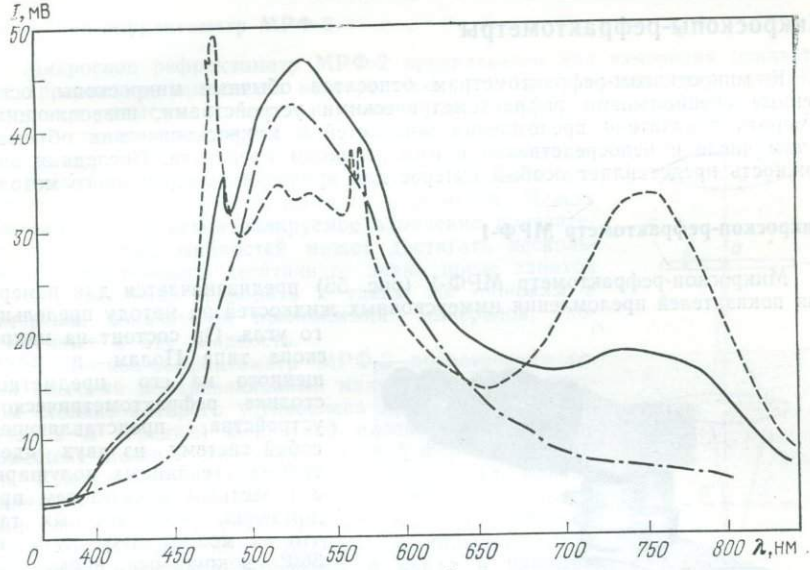


Рис. 55. Спектры люминесценции различных участков микрозерна циркона

ектов может «загрязнять» их спектр люминесценции и приводить к ошибкам при интерпретации последних. Таким образом, излучение азотного лазера ЛГИ-21 не является стерильным и содержит помимо длины волны света, равной 337 нм, также и компоненту видимого света, обязанную люминесценции азота. Это «вредное» излучение может быть отсечено, например, при помощи светофильтра УФС-2, помещенного в ветви возбуждения. Хорошие результаты дает светофильтр УФС-2 толщиной 5 мм, отсекающий практически полностью сине-фиолетовое люминесцентное излучение азота и гарантирующий получение стерильных спектров люминесценции при любых режимах работы микроспектрофотометра.

Кроме того, установлено, что при работе с лазером ЛГИ-21 надо иметь в виду, что в случае нахождения объекта в фокусной плоскости микрообъектива возможно появление в спектре люминесценции линий эмиссионного спектра в результате испарения объекта и возбуждения испарившегося облака сфокусированным пучком лазера. Для того чтобы избежать этого, необходимо объект несколько расфокусировать, т. е. опустить ниже фокусной плоскости объектива. С целью исключения попадания на фотоприемник основного излучения лазера в результате отражения от объекта, за объективом микроскопа-спектрофотометра устанавливают запирающие фильтры из стекол БС-8 и ЖС-3, срезающие ультрафиолетовую область спектра. Очевидно, что при использовании лазера и соблюдении указанных выше мер предосторожности обеспечивается возможность получения чистых спектров люминесцен-

ции, не «загрязненных» фильтрованным возбуждающим светом, как это может быть в случае применения ртутной лампы совместно со светофильтрами типа УФС.

Опыт применения ультрафиолетового лазера для возбуждения люминесценции показал эффективность его использования для указанной цели. Очевидно, что еще большей эффективности можно достичь в случае применения ультрафиолетовых лазеров с перестраиваемой частотой, обеспечивающих возможность выбора длины волны возбуждающего света. В заключение на рис. 55 показаны спектры люминесценции, снятые с различных участков зерен циркона микроскопических размеров при лазерном возбуждении.

Микроскопы-рефрактометры

К микроскопам-рефрактометрам относятся обычные микроскопы, оснащенные специальными рефрактометрическими устройствами, позволяющими измерять показатели преломления жидкостей в микроскопических объемах, в том числе и непосредственно в иммерсионном препарате. Последняя возможность представляет особый интерес для практики иммерсионного метода.

Микроскоп-рефрактометр МРФ-1

Микроскоп-рефрактометр МРФ-1 (рис. 56) предназначается для измерения показателей преломления иммерсионных жидкостей по методу предельного угла. Он состоит из микроскопа типа Полам и помещенного на его предметном столике рефрактометрического устройства, представляющего собой систему из двух идентичных стеклянных полушарий с известным показателем преломления, установленных так, что их можно повернуть на 360° вокруг оси нормальной плоскости симметрии микроскопа. Угол поворота системы полусфер определяется с помощью отсчетного устройства с круговой шкалой. Измеряемая жидкость помещается между плоскими поверхностями полушарий, которые для этой цели выполнены съемными.

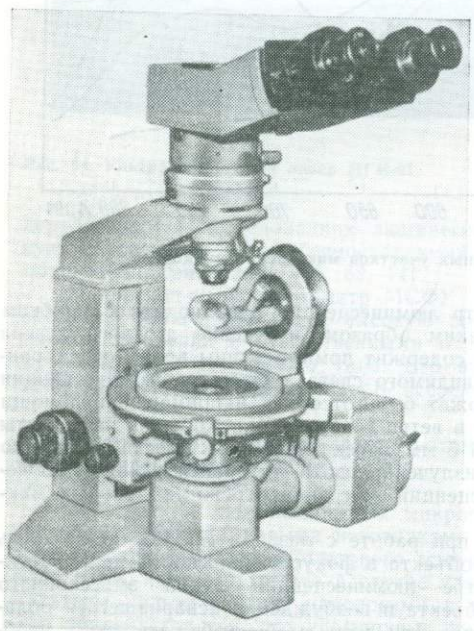


Рис. 56. Микрорефрактометр МРФ-1

Предельный угол преломления определяется по углу наклона системы полушарий, при котором наблюдаемая в выходном зрачке микрообъектива (при включенной линзе Бертрана) граница светотени оказывается совмещенной с центром перекрестия окуляра микроскопа.

Величина показателя преломления жидкости из найденного значения предельного угла определяется по формуле $n = N \sin \alpha$, где N — показатель преломления стеклянных полушарий; n — показатель преломления измеряемой жидкости; α — предельный угол преломления.

В комплект микроскопа-рефрактометра входят объектив 7^x; стеклянные полушария с показателями преломления 1,5163; 1,6725; 1,806 и 2,1725 и конденсор длиннофокусный с апертурой А=0,22.

Для измерения дисперсии показателей преломления жидкостей в комплект микрорефрактометра придается набор интерференционных светофильтров с λ равной 486, 554, 589 и 663 нм.

Технические данные: диапазон измеряемых величин показателей преломления жидкостей 1,2—2,15; точность измерений показателей преломления 0,0005; габариты рефрактометрического устройства 140×105×90 мм; масса рефрактометрического устройства 0,5 кг.

Микроскоп-рефрактометр МРФ-2

Микроскоп рефрактометр МРФ-2 предназначен для измерения показателей преломления жидкостей непосредственно в иммерсионном препарате. Это позволяет повысить точность измерений показателей преломления минералов иммерсионным методом, так как в данном случае исключаются ошибки измерений, связанные с изменением показателя преломления жидкостей в результате нагрева препарата пучком света от осветителя. Между тем это обычно неконтролируемое изменение показателя преломления жидкостей может достигать нескольких единиц третьего десятичного знака после запятой и, следовательно, приводить к таким же ошибкам в измерении показателей преломления минералов, погруженных в эту жидкость.

Микроскоп-рефрактометр МРФ-2 представляет собой обычный поляризационный микроскоп, на предметном столике которого установлена призматическая кювета, а в передней фокальной плоскости конденсора помещена щелевая, точечная или иной формы диафрагма. Кювета представляет собой узкий канал, образованный между наклонными гранями стеклянных призм, закрепленных на предметном стекле стандартной толщины. Иммерсионная жидкость и порошок анализируемого материала помещают в канал и накрывают сверху покровным стеклом. Свет, выходящий из отверстия диафрагмы *1* (рис. 57) формируется конденсором *2* микроскопа в параллельный пучок лучей. Лучи этого пучка, падающие на плоскопараллельные участки кюветы (например, луч *а*), проходят через нее без изменения направления и собираются в заднем фокусе объектива *3*, где создают изображение диафрагмы *1*. Лучи того же пучка, падающие на преломляющую грань призмы (например, луч *б*), преломляются на границе раздела двух сред и выходят из кюветы под тем или иным углом к оси микроскопа в зависимости от величины разности показателей преломления этих сред (стекла призмы и жидкости). Эти лучи, пройдя через объектив микроскопа, создают в его задней фокальной плоскости второе, отклоненное от первого изображение диафрагмы *1*. Линза Бертрана *4* переносит эти изображения в фокальную плоскость окуляра *6*, в которой расположена сетка *5* винтового окулярного микрометра. Измерив с помощью винтового окулярного микрометра микроскопа расстояние между двумя изображениями диафрагмы, можно определить разность $N—n$ показателей преломления эталонной стеклянной призмы и взятой жидкости, а следовательно, и показатель преломления жидкости. Очевидно, что в случае равенства показателей преломления двух сред второго, смещенного изображения диафрагмы не возникает. Таким образом, работа с микроскопом-рефрактометром сводится к измерению с помощью винтового

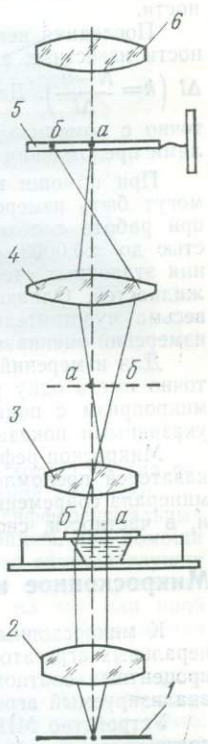


Рис. 57. Схема хода лучей в микроскопе рефрактометре МРФ-2

окулярного микрометра расстояния между двумя наблюдаемыми в окуляр микроскопа изображениями диафрагмы конденсатора, по величине которого определяют показатель преломления жидкости, пользуясь предварительно построенным градуировочным графиком. Для построения последнего используют эталонные иммерсионные жидкости, с помощью которых определяют расстояние Δl между двумя изображениями точечной диафрагмы соответствующее данной разности $N—n$ показателей преломления стекла рефрактометрической кюветы и взятой жидкости. По полученным значениям Δl строят график зависимости Δl от разности $N — n$, который используют для решения обратной задачи и определения показателей преломления n жидкости. Этот график может быть выражен в аналитической форме:

$$n_\lambda = N_\lambda \pm k\Delta l,$$

где n_λ — показатель преломления измеряемой жидкости; N_λ — показатель преломления эталонной призмы; Δl — измеряемая величина смещения изображения точечной диафрагмы конденсатора; k — коэффициент пропорциональности.

Последняя величина является константой и находится из отношения разности известных значений N и n к измеряемой при этой разности величине Δl $\left(k = \frac{N—n}{\Delta l}\right)$. Для определения коэффициента пропорциональности k достаточно с помощью нескольких жидкостей с известными значениями показателями преломления (n_λ) измерить отвечающие им величины Δl.

При помощи винтового окулярного микрометра МОВ 15^x эти величины могут быть измерены с точностью до 0,01 мм, что обеспечивает, например, при работе с объективами 9^x измерение показателей преломления с точностью до $\pm 0{,}0003$, если с такой же точностью известны показатели преломления эталонных стеклянных призм кюветы и используемых для определения n жидкостей. Однако в связи с тем, что показатели преломления жидкостей весьма чувствительны к изменению температуры, практически точность их измерений оценивается величиной $\pm 0{,}001$.

Для измерений показателей преломления в интервале от 1,3 до 2,0 достаточно иметь одну рефрактометрическую кювету, составленную из стеклянных микропризм с показателями преломления, равными 1,500 и 1,800. Стекла с указанными показателями преломления выпускаются промышленностью.

Микроскоп-рефрактометр МРФ-2 позволяет применять для сравнения показателей преломления иммерсионной жидкости и погруженных в нее зерен минерала современные способы сравнения показателей преломления двух сред и, в частности, способы «фокального экранирования» и фазового контраста.

Микроскопное интеграционное устройство МИУ-3

К микроскопным устройствам для количественного анализа структур минеральных агрегатов относятся устройства, предназначенные для определения процентных соотношений размерного распределения и формы составляющих анализируемый агрегат компонентов.

Устройство МИУ-3 (рис. 58) предназначено для количественного минералогического и гранулометрического анализа горных пород и руд оптико-геометрическим методом в проходящем и отраженном свете при визуальном наблюдении.

Устройство состоит из лабораторного поляризационного микроскопа *1*, которому приданы осветители проходящего и отраженного света, сканирующего предметного столика *2*, пульта управления и регистрации *3*. Сканирующий предметный столик предназначен для автоматического перемещения анализируемого объекта (шлифа) в двух взаимно перпендикулярных направлениях, по принципу строчной развертки, при помощи шаговых двигателей. Размеры развертываемой (сканируемой) площади можно регулировать при помощи специальных движков, ограничивающих перемещение стола. Максимальный размер анализируемой площади составляет 60×35 мм.

Пульт управления служит для выбора параметров аналитической сети и управления процессом сканирования. Для проведения гранулометрического и количественного фазового анализа объектов с различной крупностью зерен точечным методом пульт управления снабжен кнопочными переключателями, обеспечивающими возможность выбора шага сканирования (от 1 мкм до 0,8 мм) и скорости перемещения сканирующего столика от 1,5 до 400 мкм/с. Для предварительного просмотра анализируемого объекта и выбора участка для анализа, а также свободного перемещения объекта при гранулометриче-

Рис. 58. Микроскопное интеграционное устройство МИУ-3

ском анализе пульт управления обеспечивает возможность холостого (не регистрируемого) перемещения столика при помощи специальной рукоятки.

Регистрирующая система содержит один общий и 10 дифференциальных счетчиков импульсов. Каждый счетчик связан со своей клавишей, при помощи которой проводится фазовый анализ. Та же регистрирующая система служит и для проведения гранулометрического анализа. Однако в этом случае информация о размерах измеряемых параметров поступает на тот или иной дифференциальный счетчик с помощью кнопки, служащей для перемещения столика при гранулометрическом анализе.

Для вывода информации с дифференциальных счетчиков на индикаторное табло на пульте регистрации имеется клавиатура, при помощи которой каждый из упомянутых счетчиков может быть подключен к индикаторному табло.

Фазовый анализ с помощью устройства МИУ-3 может осуществляться точечным или линейно-дискретным методами. При точечном методе анализируемый объект перемещают шагами, размер которых выбирают равным половине размера среднего поперечника зерен в анализируемом агрегате. Объект перемещают путем нажатия кнопки, связанной со счетчиком минерала, находящегося в данный момент в центре перекрестия окуляра. Процентное содержание того или иного минерала в анализируемом препарате находят из отношения числа точек наблюдения (нажатий кнопки), отвечающих данному минералу (фазе), к общему числу точек наблюдений (нажатий кнопки), зарегистрированных на общем счетчике в пределах анализируемой площади препарата.

При линейно-дискретном методе анализируемый объект с помощью тех же кнопок непрерывно перемещают и измеряют длины случайных пересечений

зерен минералов линиями сканирования (совпадающими с горизонтальной линией перекрестия в окуляре). Процентное содержание того или иного минерала на анализируемой площади шлифа или препарата определяют по отношению счетчика данного минерала к показаниям общего счетчика, принимаемым за 100%.

При гранулометрическом анализе осуществляется непрерывное перемещение шлифа в пределах измеряемого геометрического параметра.

Устройство МИУ-3 позволяет измерять и группировать по размерам различные статистические параметры зерен в шлифах, принятые в гранулометрии:

а) статистический диаметр Мартина (рис. 59, *а*), представляющий длину линии, параллельной направлению движения сканирующего столика, которая делит площадь проекции зерен на две равные части (на-глаз);

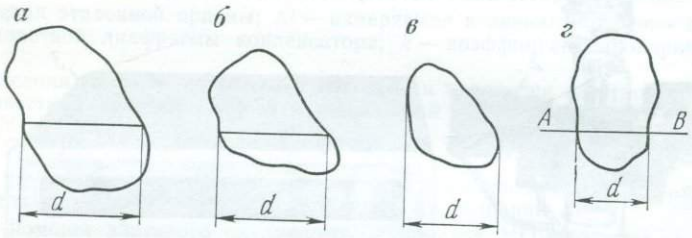


Рис. 59. Гранулометрические параметры, измеряемые на устройстве МИУ-3

б) максимальный горизонтальный отрезок, отсекаемый в пределах контура зерна по направлению движения столика (рис. 59, *б*);

в) статистический диаметр Фере (случайный поперечник) максимальная спроектированная длина зерна на направление движения столика (рис. 59, *в*);

г) горизонтальный отсекаемый отрезок (случайная хорда) — отрезок, образуемый пересечением зерна постоянной линией $A — B$, параллельной направлению движения столика (рис. 59, *г*).

Из перечисленных параметров наиболее простыми, быстрыми и наименее утомительными для измерений являются диаметр Фере и случайная хорда. Ниже приведены размерные группы, доступные для определения на устройстве МИУ-3 при различных размерах шага, при помощи которого проводятся измерения.

Величина шага, мм	Размерная группа, мм	Величина шага, мм	Размерная группа, мм
0,001	0,001—0,010	0,020	0,020—0,200
0,002	0,002—0,020	0,040	0,040—0,400
0,004	0,004—0,040	0,060	0,060—0,600
0,006	0,006—0,060	0,080	0,080—0,800
0,008	0,008—0,080	0,100	0,100—1,000
0,010	0,010—0,100	0,200	0,200—2,00

Микроскопное интеграционное устройство МИУ-3 является первым у нас в стране промышленным полуавтоматическим устройством, позволяющим осуществлять не только фазовый, но и гранулометрический анализ горных пород и других объектов. Применение устройства МИУ-3 в геологической практике позволит резко повысить качество исследований и производительность труда при проведении упомянутых видов анализа.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОЗРАЧНЫХ МИНЕРАЛОВ

Исследование поглощения света кристаллами

Количественное исследование спектров поглощения кристаллов представляет большой теоретический и практический интерес (см. раздел 13). Однако эти исследования до последнего времени не получили широкого распрост-

ранения в практике минералогических работ вследствие отсутствия аппаратуры, пригодной для проведения таких исследований на микроскопических объектах. В настоящее время отечественной промышленностью выпускаются микроскопы-спектрофотометры МСФ-10 и МСФУ-10, позволяющие решать задачу количественного исследования спектров поглощения минералов в широком спектральном диапазоне и на участках объекта размером в несколько микрометров.

Окраска минерала обусловлена различной степенью поглощения (абсорбции) проходящего через него света разной длины волны. В основе этого явления лежит закон поглощения света. Амплитуда луча, прошедшего через слой поглощающего вещества толщиной d, определяется формулой

$$A = A_0 e^{-\frac{2\pi k d}{\lambda}},$$

где λ — длина волны света в воздухе; A — амплитуда прошедшего света; A_0 — амплитуда падающего света; k — коэффициент поглощения.

Поскольку интенсивность света I пропорциональна квадрату амплитуды, можно записать

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}}, \tag{10}$$

где I — интенсивность света, прошедшего через объект; I_0 — интенсивность света, падающего на объект.

Разделив правую и левую части уравнения (10) на I_0, получают

$$I/I_0 = e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}},$$

откуда

$$I/I_0 = 4\pi k d \log e/\lambda = D. \tag{11}$$

Полученное выражение представляет собой количественную характеристику поглощения, отнесенного ко всей толщине исследуемого объекта, и называется его оптической плотностью (D).

Пользуясь формулой (11), получают для коэффициента поглощения следующее выражение:

$$k = \frac{D}{d} \cdot \frac{\lambda}{4\pi \log e}. \tag{12}$$

Формулу (12) можно переписать в следующем виде:

$$k = \frac{D}{d} \frac{\lambda}{c}, \tag{13}$$

где c — постоянная, равная $4\pi \log e$.

Коэффициент поглощения k является основной константой, характеризующей поглощение света веществом. В кристаллооптике наряду с коэффициентом поглощения в качестве величины, характеризующей поглощение, употребляют также коэффициент погашения m, равный

$$m = D/d. \tag{14}$$

Формулы (13) и (14) связаны между собой следующими соотношениями:

$$k = m\frac{\lambda}{c} \quad \text{или} \quad m = k\frac{c}{\lambda}.$$

Таким образом, оба коэффициента могут быть легко вычислены один из другого.

Графики зависимости оптической плотности, коэффициентов поглощения k или коэффициентов погашения m от длины волны называются кривыми спектрального поглощения. Кривые, построенные по данным измерений оптической плотности, и кривые поглощения того же объекта, построенные по данным коэффициента погашения, отличаются масштабом, а формы обеих кривых совпадают.

У анизотропных кристаллов способность к поглощению света какой-либо длины волны слоем единичной толщины зависит от ориентировки направления колебаний луча в кристалле. Это явление называется *плеохроизмом*. Различно ориентированные сечения одного и того же кристалла обладают различными коэффициентами поглощения. Отсюда следует, что измерение поглощения анизотропных кристаллов имеет смысл лишь в оптически ориентированных сечениях. В качестве таковых, как и в случае измерения показателей преломления, используют главные сечения оптической индикатрисы, хотя максимумы и минимумы поглощения не всегда приурочены к этим сечениям, в особенности у кристаллов низкой симметрии.

Помимо поглощения, у анизотропных кристаллов в качестве количественной характеристики их окраски используют также *дихроизм*. Последний характеризуется для какой-нибудь определенной длины волны разностью коэффициентов поглощения двух поляризованных лучей данного сечения оптической индикатрисы. Для дихроизма главными являются значения, измеренные в сечениях, перпендикулярных к оптической нормали, а также в сечениях, перпендикулярных к тупой и острой биссектрисам оптической индикатрисы.

Если коэффициенты погашения в данном сечении m_1 и m_2, то, согласно формуле (14), можно записать:

$$m_1 = D_1/d;$$

$$m_2 = D_2/d,$$

откуда

$$m_1 - m_2 = \frac{D_1 - D_2}{d}. \qquad (15)$$

Дихроизм может быть также охарактеризован количественно как разность оптических плотностей:

$$(m_1 - m_2)\, d = D_1 - D_2.$$

При последнем способе количественной характеристики дихроизма изменяется лишь масштаб кривой дихроизма, а характер ее полностью сохраняется. В качестве количественной характеристики дихроизма пользуются также величиной P:

$$P = (I_1 - I_2)/(I_1 + I_2),$$

где I_1 и I_2 — интенсивность обеих линейно поляризованных составляющих при выходе из кристалла.

Величина P представляет собой степень поляризации света кристаллом. По значениям P также можно построить кривую дихроизма кристаллов.

Из всего сказанного следует, что практически все оптические характеристики могут быть получены путем измерения и сравнения интенсивностей световых потоков, падающих на объект и прошедших через него. Эта задача легко решается методом фотометрии.

Измерение оптической плотности

Для определения оптической плотности для какой-либо длины волны света необходимо измерить интенсивности падающего на объект (I_0) и прошедшего через него (I) света данной длины волны.

Эти измерения в прозрачно полированных шлифах не могут быть проведены непосредственно, так как световой поток при прохождении через такой

препарат, помимо поглощения, испытывает частичное отражение на границах раздела различных сред в препарате.

Чтобы исключить влияние этого фактора, Ю. А. Черкасов предложил применять при измерениях соответствующие эталоны.

Если в качестве эталона использовать кристалл, показатель преломления которого близок к показателю преломления исследуемого поглощающего объекта, и если оба они приготовлены одинаковым способом, т. е. в виде прозрачно-полированных шлифов, то оптическая плотность (D) изучаемого минерала может быть вычислена по формуле

$$D = \log \frac{I_{эт}}{I_{обр}},$$

где $I_{эт}$ и $I_{обр}$ — соответственно интенсивности света, прошедшего через эталон и объект (минерал).

$I_{эт}$ и $I_{обр}$ — легко могут быть измерены экспериментально.

Расчеты показывают, что при различии показателей преломления эталона и минерала порядка 0,1 систематическая ошибка в определении оптической плотности описанным способом не превысит нескольких единиц третьего после запятой десятичного знака. Однако при разности показателей преломления минерала и эталонов равной 0,2 и больше, ошибка измерений возрастает до нескольких единиц первого после запятой знака. Это определяет требование к соотношению показателей преломления эталона и исследуемого минерала, которое необходимо для соответствующей точности измерений оптической плотности при данном способе. Точность ее измерений зависит также от точности измерений интенсивностей света ($I_{эт}$ и $I_{обр}$), которая в свою очередь определяется качеством измерительных приборов.

Точность измерения оптической плотности (D) по бесцветному эталону быстро падает при оптической плотности исследуемого объекта, большей 1:

D	Точность измерений, %
0,1	3,5
0,5	3,5
1,0	4,5
1,5	11
2,0	15

В этом случае лучшие результаты дают измерения, основанные на использовании поглощающего эталона.

В данном случае оптическую плотность определяют по формуле

$$D_{обр} = D_{эт} + \log \frac{I_{эт}}{I_{обр}},$$

где $D_{обр}$ и $D_{эт}$ — соответственно оптические плотности объекта и эталона; $I_{обр}$ и $I_{эт}$ — соответственно интенсивности света, прошедшего через объект и эталон.

Ниже приведена точность измерений оптической плотности для различных величин по поглощающему эталону при измерениях интенсивности света с точностью 1%.

D	Точность измерений, %
0,1	4,0
0,5	1,0
1,0	0,5
1,5	0,3
2,0	0,2

В целях обеспечения точности измерений эталоны и прозрачно-полированные шлифы должны быть идентичны по характеристикам, определяющим потери света при отражении, и при одинаковых оптических плотностях отличаться между собой по коэффициенту преломления не более чем на 0,1.

Изготовление такого набора эталонов позволит существенно повысить точность измерений оптической плотности и других констант поглощения, которые из нее могут быть получены.

Измерение коэффициентов погашения и поглощения

Для получения коэффициентов погашения и поглощения, помимо измерений оптической плотности, необходимо измерить также толщину объекта на исследуемом участке прозрачно-полированного шлифа.

Это может быть выполнено под микроскопом при помощи метода пылинок. При работе с объективом 60^x этот метод позволяет измерить толщину объекта с точностью до ± 2 мкм. Отсюда минимальная ошибка измерений толщины объекта в прозрачно-полированных шлифах (0,03 мм) составляет 6% от измеряемой величины. С такой же точностью определяют и абсолютный коэффициент погашения и поглощения.

Однако ошибки измерений коэффициента погашения и поглощения, связанные с ошибками измерений толщины, не отражаются на форме соответствующих кривых поглощения, так как толщину объекта измеряют только один раз, и в дальнейшем по ней рассчитывают значения k и m для различных длин волн. Для вычисления k необходимо, чтобы длина волны и толщина объекта были выражены в одинаковых единицах.

Коэффициент поглощения и показатель преломления являются основными константами, характеризующими оптическое поведение абсорбирующих кристаллов.

Измерение относительных коэффициентов погашения и поглощения

В связи с малой точностью измерений толщины объекта под микроскопом целесообразно измерять не абсолютные, а относительные коэффициенты погашения и поглощения.

Под относительными коэффициентами понимают отношение их абсолютных значений для какой-либо длины волны (m, k) к таковым для длины волны, принятой за стандартную (m_0, k_0).

По сложившимся в кристаллооптике традициям в качестве стандартной рекомендуется длина волны натрового света (589 нм).

В соответствии с изложенным для относительных коэффициентов погашения M и поглощения K получают

$$M = m:m_0; \tag{16}$$

$$K = k:k_0. \tag{17}$$

Относительные коэффициенты погашения могут быть получены из данных измерений оптической плотности как частное от деления оптической плотности D для какой-либо длины волны на оптическую плотность D_0 для длины волны света, принятой за стандартную:

$$M = D:D_0 = md:m_0d = m:m_0.$$

Относительный коэффициент поглощения K также может быть получен из данных измерений оптической плотности. Действительно, заменяя K в формуле (17), его выражением согласно формуле (13), получают

$$K = k:k_0 = D\lambda:D_0\lambda_0.$$

Таким образом, чтобы получить относительный коэффициент поглощения для какой-либо длины волны, необходимо найти отношение оптической плотности для данной длины волны к оптической плотности длины волны, принятой за стандартную, и умножить полученный результат на отношение этих длин волн.

Кривая относительного коэффициента поглощения может быть выведена из кривой оптической плотности путем перенесения начала координат в точку, соответствующую оптической плотности стандартной волны. Аналогичным образом строится кривая относительного коэффициента поглощения. Однако в этом случае положение точек на кривой определяют путем умножения значений M для этих точек на отношение соответствующих им волн к длине стандартной волны.

В отличие от оптической плотности, величины относительных коэффициентов поглощения и погашения не зависят от толщины объекта и, следовательно, могут быть измерены с достаточно высокой точностью и служить константой для данного объекта.

Кривая поглощения, построенная по данным относительных коэффициентов погашения и поглощения для различных длин волн, в отличие от кривой поглощения, построенной по данным оптической плотности, дает однозначную количественную характеристику относительного поглощения света объектом.

Измерение дихроизма

Измерения дихроизма проводятся как в прозрачно-полированных, так и в обычных петрографических шлифах.

Количественная характеристика дихроизма для какой-либо длины волны может быть получена путем измерения интенсивностей света для двух поляризованных лучей, прошедших через оптически ориентированные сечения кристалла, что вытекает из формул (10) и (11).

В частности, в случае сечения, параллельного плоскости $n_g n_p$ оптической индикатрисы, дихроизм вычисляется по формуле

$$m_{n_g} - m_{n_p} = \frac{D_{n_g} - D_{n_p}}{d} = \frac{1}{d} \lg \frac{I_{n_p}}{I_{n_g}},$$

где I_{n_g} и I_{n_p} — интенсивности света для волн, совершающих колебания вдоль оси n_g и n_p; d — толщина объекта.

Ввиду малой точности измерений толщины удобнее измерять дихроизм, отнесенный ко всей толщине объекта.

В этом случае в том же сечении индикатрисы его определяют как $\lg(I_{n_p}/I_{n_g})$.

Для успешного и широкого внедрения в лабораторную практику количественных исследований поглощения света кристаллами необходимы двулучевые автоматические поляризационные микроспектрофотометры, обеспечивающие необходимую точность измерений и высокую производительность.

Иммерсионный метод

Иммерсионный метод представляет собой микроскопический метод исследования минералов в зернах, погружаемых в каплю жидкости с известным показателем преломления, помещенную на предметном стекле. В таком препарате могут быть определены все те свойства кристаллов, которые определяются в шлифах и, кроме того, обеспечивается возможность со значительной точностью (+0,001) определять важнейшую и в высшей степени индивидуальную оптическую характеристику вещества — показатель преломления. Показатели преломления обычно определяются как для диагностики минералов, так и для выявления вариаций их химического состава.

Достоинствами иммерсионного метода являются его простота и возможность использования для работы с весьма малым количеством вещества, вплоть до единичных зерен размером в несколько мкм.

При современном состоянии развития иммерсионный метод представляет собой мощное орудие для микроскопических исследований осадочных пород и по существу является единственным методом оптического исследования рыхлых образований.

Для определения показателей преломления иммерсионным методом слу-

жат эталонные жидкости и твердые среды (сплавы с различными показателями преломления). Стандартный набор иммерсионных жидкостей состоит из 98 жидкостей с показателями от 1,408 до 1,780.

Для измерения более высоких показателей преломления употребляются так называемые высокопреломляющие иммерсионные жидкости (ВИЖ), изготовляемые на основе сернистого мышьяка (n=1,785—2,05), или сплавы галогенидов таллия (n=2,25—2,78).

Определение показателей преломления иммерсионных сред производится на специальных приборах — рефрактометрах.

Наиболее распространенными типами рефрактометров из применяемых в практике минералого-петрографических исследований являются рефрактометры ИРФ-22 и ИРФ-23. Первый обеспечивает измерение показателей преломления иммерсионных жидкостей в пределах 1,3—1,7, а второй — в интервале 1,33—1,780.

В последнее время отечественной промышленностью создан описанный выше микрорефрактометр МРФ-1, допускающий измерение показателей преломления жидкостей в широком диапазоне величин (1,00—2,2) непосредственно под микроскопом. Определение показателей преломления иммерсионным методом основано на сравнении показателей преломления исследуемого объекта и окружающей его среды (жидкой или твердой) и подборе среды с показателем преломления равным таковому объекта.

Для этой цели исследуемый объект в раздробленном виде помещают в иммерсионную среду с тем или иным показателем преломления и рассматривают под микроскопом. При этом в зависимости от применяемого способа наблюдения иммерсионного препарата на границе раздела двух сред наблюдают тот или иной оптический эффект, позволяющий судить о соотношении показателей преломления этих сред.

Существует несколько способов сравнения показателей преломления объектов в иммерсионном препарате. Так как ни один из них не является универсальным и каждый обладает своими преимуществами и недостатками, ниже приводится их описание. Комплекс этих способов обеспечивает эффективное решение задач, возникающих в практике иммерсионного метода.

Способ Бекке. Основан на наблюдении подвижной световой полоски, возникающей вблизи границы раздела двух сред с различными показателями преломления при дефокусировке микроскопа [56].

При поднятии тубуса (или опускании предметного столика микроскопа) полоска перемещается в сторону более высокопреломляющей среды с бо́льшим коэффициентом преломления, а при опускании тубуса (или подъеме столика) микроскопа — в сторону среды с меньшим коэффициентом преломления.

В случае равенства показателей преломления двух сред полоска Бекке исчезает, так как не происходит преломления света на границе двух сред. Однако исчезновение полоски Бекке может быть достигнуто только при работе в монохроматическом свете. При освещении препарата белым светом вследствие различий в величинах дисперсии показателей преломления жидких и твердых сред, равенство их, а следовательно, и исчезновение полоски Бекке, может наступить только для лучей какой-либо одной длины волны видимого света. Это приводит к образованию цветных полос Бекке. Характер их окраски зависит от того, в какой части спектра происходит пересечение кривых дисперсий двух сред:

Спектральная область совпадения показателей преломления кристалла и жидкости	Наблюдаемые цветные полоски
Красная	Темно-красная и бледно-зеленовато-голубоватая
Желтая	Оранжево-красная и светло-зеленовато-голубая
Зеленая	Оранжевая и синевато-голубая
Голубая	Канареечно-желтая и синяя
Синяя	Желтая и сине-фиолетовая
Фиолетовая	Бледно-желтая и фиолетовая

Точность измерений показателей преломления данным способом достигает ±0,0005 в монохроматическом свете и снижается до ±0,001—0,002 при использовании дисперсионных окрасок.

Оптимальный размер зерен исследуемого вещества в препарате 0,05—0,1 мм. При очень мелких размерах зерен эффект Бекке видоизменяется. В этом случае при подъеме тубуса микроскопа зерно целиком просветляется, если его показатель преломления больше, чем у окружающей среды, и темнеет при обратном соотношении. При малых различиях показателей преломления двух сред описанный эффект становится неразборчивым и пользоваться им трудно.

Световую полоску обычно наблюдают с микрообъективами средних увеличений 20^x—40^x, а препарат освещают параллельным пучком лучей, направленным вдоль оси микроскопа.

Способ кольцевого экранирования. Способ основан на наблюдении оптического эффекта, возникающего в иммерсионном препарате на краях зерен при экранировании лучей, преломленных объектом [56]. Если в фокальной плоскости объектива микроскопа поместить непрозрачный экран так, чтобы он закрыл точки фокальной плоскости, в которых собираются лучи, преломленные краями зерен, то в изображении на его краях будет наблюдается резкая темная кайма.

При равенстве показателей преломления двух сред указанная темная кайма исчезает и кристалл становится невидимым.

Последнее явление имеет место только при работе в монохроматическом свете. При применении белого света в том же случае на краях зерна возникает цветной эффект. При этом наблюдаемая окраска выражена непосредственно тем узким участком спектра, в котором уравниваются показатели преломления двух сред.

Эффект кольцевого экранирования наблюдается одновременно на всех зернах препарата, находящихся в поле зрения микроскопа при фокусировании последнего на объект. Это обстоятельство существенно облегчает определение главных показателей преломления анизотропных минералов статистическим методом.

Высокая яркость и четкость цветного эффекта, наблюдаемого при кольцевом экранировании, обеспечивают более точные и надежные результаты определения показателей преломления, чем дисперсионный эффект способа Бекке. Оптимальный размер зерен в препарате 0,1 мм и больше. При меньших их размерах цветной эффект на краях зерен слабо заметен.

Способ кольцевого экранирования может быть применен при работе с микроскопами МИН-8 и современными поляризационными микроскопами серии Полам, оснащенными для этой цели специальными приспособлениями.

Способ темного поля. В отличие от метода кольцевого экранирования данный способ основан на наблюдении оптического эффекта, возникающего на краях зерен при экранировании лучей, прошедших через объект без преломления [56]. В образовании изображения объекта в этом случае принимают участие лишь лучи, отклоненные краевыми частями зерна. Вследствие этого края зерна при различии в показателях преломления сред ярко освещены и резко выделяются на темном фоне поля зрения. При равенстве показателей преломления двух сред и при освещении препарата монохроматическим светом изображение контуров кристалла исчезает. Если же препарат освещается белым светом, то, как и в случае кольцевого экранирования, на краях кристаллических зерен возникает цветной эффект. При этом наблюдаемые окраски являются дополнительными к той длине волны (практически узкой части спектра), для которой уравниваются показатели преломления двух сред.

Благодаря тому что цветной эффект наблюдается на темном фоне поля зрения, его контрастность чрезвычайно высока. Этот фактор позволяет наблюдать цветной эффект на более мелких объектах, чем способ кольцевого экранирования, а также на объектах, обладающих сравнительно интенсивной собственной окраской, исследование которых предыдущими способами затруднено. Точность измерений показателей преломления в монохроматическом свете ±0,001.

Ниже приведены дисперсионные окраски каемок в разных спектральных областях.

Спектральная область совпадения показателей преломления	Наблюдаемые окраски каемок	
	при наведении на фокус	при расфокусировке микроскопа
Красная	Зеленовато-голубая	Зеленовато-голубая
Желтая	Разбавленная фиолетовая	Красная и сине-голубая
Зеленая	Малиновая	Оранжево-красная и сине-фиолетовая
Синяя	Разбавленная оранжевая	Желтая и фиолетовая
Фиолетовая	Бледно-желтая	Бледно-желтая

Способ может быть применен при работе с поляризационными микроскопами серии Полам, в комплекте которых имеются необходимые для этого приспособления, а также на микроскопах МИН-8 с помощью устройства Радуга-2 или фазового контрастного конденсора КФ-4 или КФ-5 (в комплект микроскопа не входят).

Размер зерен исследуемого вещества в препарате должен быть значительно меньше, чем при кольцевом экранировании. Оптимальный размер 0,01—0,05 мм. При уменьшении размеров зерен ослабляется яркость цветного эффекта, а при увеличении происходит расчленение однородных окрасок на двухцветные, вследствие того что отдельные участки кристаллов оказываются за пределами плоскости установки микроскопа.

Способ косого освещения. Способ основан на наблюдении оптического эффекта, возникающего в препарате при частичном экранировании лучей, преломленных объектом [56]. Такое экранирование в случае различия показателей преломления двух сред приводит к неравномерному распределению света в изображении объекта. Последнее выражается в том, что одна из сторон кристалла оказывается освещенной значительно ярче другой. При равенстве показателей преломления в монохроматическом свете эффект неравномерного распределения света не возникает, и изображение кристалла становится невидимым на фоне окружающей среды. При освещении препарата белым светом в том же случае возникает цветной эффект. Он выражается в появлении на противоположных сторонах изображения кристалла различных окрасок.

Спектральная область совпадения показателей преломления	Наблюдаемые окраски
Красная	Темно-красная и бледно-зеленовато-голубая
Желтая	Красная и зеленая
Зеленая	Оранжевая и синевато-голубая
Голубая	Канареечно-желтая и синяя
Синяя	Желтая и сине-фиолетовая
Фиолетовая	Бледно-желтая и темно-фиолетовая

Приведенные окраски отчетливо наблюдаются не только на краях кристалла, но и на участках, удаленных от краев, т. е. носят более или менее площадный характер.

Способ одностороннего экранирования более чувствителен, чем предыдущие способы. Он может быть реализован при работе с микроскопами МИН-8 и Полам, снабженными для этой цели специальными приспособлениями.

Способ фазового контраста. Способ основан на искусственном вмешательстве в фазовые соотношения лучей, участвующих в образовании изображения бесцветных прозрачных объектов.

Установлено, что если прозрачный объект незначительно отличается по показателю преломления от окружающей его среды, то фаза колебания дифрагированного (отклоненного объектом) света отличается приблизительно на $\pm\pi/2$ от фазы колебания света, прошедшего через объект без отклонения. Если в этом случае изменить фазу колебания прямого света на $\pm\pi/2$, то в зависимости от соотношения показателей преломления двух сред изображение объекта окажется светлее или темнее фона.

Соотношение показателей преломления двух сред	Отрицательный (негативный) фазовый контраст	Положительный (позитивный) фазовый контраст
$n_к > n_ж$	Кристалл светлее, а окружающий его ореол темнее фона поля зрения	Кристалл темнее, а ореол светлее фона поля зрения
$n_к < n_ж$	Кристалл темнее, а окружающий его ореол светлее фона поля зрения	Кристалл светлее, а ореол темнее фона поля зрения

Если препарат освещают монохроматическим светом, то при равенстве показателей преломления двух сред эффект фазового контраста не возникает и изображение объекта становится невидимым. В белом свете в том же случае в препарате возникает цветной эффект [56], показанный ниже.

Спектральная область совпадения показателей преломления	Наблюдаемые окраски	
	на зерне	вокруг зерна (ореол)
Красная	Бледно-зелено-голубая	Темно-красная
Желтая	Зелено-голубая	Красная
Желто-зеленая	Голубая	Оранжево-красная
Зеленая	Голубовато-синяя	Оранжевая
Голубая	Сине-фиолетовая	Канареечно-желтая
Синяя	Фиолетовая	Желтая
Фиолетовая	Темно-фиолетовая	Бледно-желтая

Точность метода в монохроматическом свете $\pm 0{,}0002$, в белом свете 0,001—0,002.

Для практического применения метода фазового контраста отечественной промышленностью выпускаются фазово-контрастные устройства КФ-4 и КФ-5, рассчитанные на позитивный фазовый контраст.

Они могут быть применены на микроскопах МИН-8 и МПД. Этот способ может быть также применен при работе с лабораторным микроскопом Полам Л-211, в комплект которого введены необходимые приспособления.

Оптимальный размер зерен в препарате при употреблении объектива 40^x 0,008—0,012 мм, а при объективе 90^x 0,004—0,006 мм.

Среди рассмотренных способов сравнения показателей преломления двух сред ни один не является универсальным. Рациональность выбора для работы того или иного способа определяется характером исследуемого материала: при исследованиях крупно- и среднезернистых препаратов, приготовленных из бесцветных минералов, удобнее пользоваться кольцевым и односторонним экранированием, а также методом Бекке; при исследовании мелко- и тонкозернистых препаратов, а также в случае окрашенных минералов — центральным экранированием (метод темного поля), особо тонкодисперсных объектов — методом фазового контраста.

Измерение главных показателей преломления кристаллов. У изотропных кристаллов показатель преломления не зависит от направления распространения света в кристалле и может быть измерен в любом сечении (т. е. в любом зерне).

Одноосные кристаллы характеризуются двумя показателями преломления n_o и n_e. Показатель преломления для обыкновенной волны (n_o) во всех разрезах имеет одну и ту же величину, поэтому он может быть измерен в любом разрезе зерна одноосного кристалла. Показатель преломления для необыкновенной волны имеет свое главное значение только в разрезе, параллельном оси. Во всех же косых разрезах он имеет величину (n'_e), промежуточную между n_o и n_e. Двуосные кристаллы характеризуются тремя главными показателями преломления: максимальным, средним и минимальным (n_g), (n_m) и (n_p). Они могут быть определены только в частных сечениях оптической индикатрисы.

При исследовании анизотропных кристаллов, не имеющих заметной спайности, может успешно применяться статистический метод определения показателей преломления. Последний базируется на положении теории вероятности, согласно которому при достаточном числе зерен минерала в иммерсионном препарате всегда найдутся такие сечения, в которых могут быть определены главные показатели преломления.

Определение главных показателей преломления основано на дисперсионном эффекте, наблюдаемом на различных зернах иммерсионного препарата. Если считать, что дисперсионные окраски повышаются в направлении от окрасок, отвечающих совпадению показателей преломления в красной части спектра, то можно сформулировать следующее правило для определения n_g и n_p статистическим методом. Минимальный показатель преломления определяют по наиболее низкой, а максимальный — по наиболее высокой из окрасок, наблюдаемых на различных зернах в препарате. Определение среднего показателя преломления n_m двуосных кристаллов основано на анализе цветного выражения значений n'_p и n'_g на различных зернах препарата. В результате такого анализа n_m определяют по высшей окраске в ряду окрасок, наблюдаемых для различных значений n'_p, или по низшей окраске из наблюдаемых для различных значений n'_g. Обе указанные окраски должны совпадать. Пользуясь цветным эффектом, n_m можно определить также по окраскам, которые не изменяются на зернах препарата при вращении поляризатора (или предметного столика) микроскопа, т. е. на изотропных сечениях. Этот способ проще, но такие сечения в препарате встречаются реже. Статистический метод не обеспечивает надежных результатов при малых количествах вещества, при исследовании минералов, переменного состава, а также при работе со смесями минералов с перекрывающимися показателями преломления. В этом случае применяют теодолитный метод [61, 66]. Существуют два варианта теодолитного метода. Один из них связан с применением столика Федорова [61], а другой (наиболее простой) основан на применении вращающейся иглы. Для практического применения этого способа служит специальное приспособление к микроскопу, ППМ-1, ППМ-2 [66].

При исследовании минерала иммерсионным методом помимо главных показателей преломления и констант, связанных с ними функциональной зависимостью, может быть определен ряд других оптических свойств минералов. Так, в иммерсионных препаратах могут наблюдаться окраска и характер плеохроизма минералов. Однако при наблюдении этих свойств следует учитывать различие в толщине зерен минерала в препарате. Интенсивность окраски и степень резкости плеохроизма возрастают у более толстых зерен, что может искажать эффекты.

В иммерсионных препаратах могут исследоваться характер и направление спайности. Широкое применение находит метод для количественного минералогического анализа рыхлых агрегатов.

Для этой цели из рыхлого или специального измельченного до 0,15 мм материала изготовляются иммерсионные препараты. Зерна в препаратах, используемых для количественных подсчетов, обязательно должны быть закреплены. При изготовлении препаратов для количественных подсчетов следует употреблять большие, неразрезанные стекла (18×18 мм). Минеральные

зерна, используемые для количественного анализа, по возможности должны быть распределены равномерно, препарат не должен содержать пустых участков и воздушных пузырей. Следует также избегать наложения зерен друг на друга. При указанных размерах покровных стекол жидкость вводится с помощью пипетки с очень тонко оттянутым концом или стеклянной палочки.

Жидкость, употребляемая для изготовления препаратов при количественных подсчетах, выбирается в зависимости от состава исследуемых агрегатов.

Весьма эффективно использование для количественного подсчета цветных дисперсионных окрасок, возникающих под микроскопом в минеральных зернах при погружении их в иммерсионные жидкости, близкие по показателю преломления к исследуемому минералу. Соответствующим подбором жидкости достигается появление различных цветных окрасок для разных минералов, находящихся в смеси. Выбор жидкости в подобных случаях зависит от числа минералов смеси и соотношения их показателей преломления. Этот способ особенно эффективен при количественном анализе минералов легкой фракции.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕПРОЗРАЧНЫХ МИНЕРАЛОВ

Метод микроскопического исследования рудных минералов (минераграфия), широко применяемый при изучении руд, заимствован из металлографии и представляет собой важное направление минералогических исследований. Краткая история развития этого метода изложена в [43]. Особую роль в становлении минераграфии сыграли работы Х. Шнейдерхена, П. Рамдора, М. Шорта, М. Грея, А. Мильмана, В. Янга, С. Бауи, К. Тейлора и Х. Пиллера. Большой вклад в развитие этого метода внесли И. С. Волынский, Т. Н. Шадлун, С. А. Юшко, И. А. Пудовкина, М. С. Безсмертная, Т. Н. Чвилева, В. Е. Клейнбок, Н. И. Шумская, А. Д. Генкин, П. С. Бернштейн и др. Визуальные методы диагностики рудных минералов в полированных шлифах и определение в некоторых случаях их основного состава детально изложены в известных руководствах И. С. Волынского и С. А. Юшко.

Создание и внедрение высокоточной локальной аппаратуры для определения оптических свойств рудных минералов позволило перевести минераграфию на точную количественную основу. На основе измеренных спектров отражения составлены новые определители рудных минералов [70, 74]. Важнейшими характеристиками оптических свойств рудных минералов становятся спектры отражения и поглощения, дисперсия видимого угла вращения. По измеренным спектрам отражения рассчитываются интенсивность двуотражения, частная дисперсия отражения, показатели преломления, цвет и цветность минералов.

Краткие основы оптики отраженного света

Фундаментальными законами оптики являются уравнения поля Максвелла для электромагнитных волн. Из них следует, что для всех сред отражение, преломление и поляризация излучения зависят от геометрии и показателей преломления исследуемой и прилегающей сред. Показатель преломления определяется по формуле $N=n+ik$, где n — относительный показатель преломления, или отношение скорости света в двух прилегающих средах; k — показатель поглощения; i — комплексное число (корень из отрицательной единицы).

Оптические константы n и k связаны с коэффициентом отражения R уравнением

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2},$$

R, равное *1*, принимается за 100%. Уравнение показывает, что высокоотражающие вещества должны иметь как высокий показатель преломления, так и высокий коэффициент поглощения.

Оптические свойства веществ определяются характером взаимодействия световой волны с электронами атомов, слагающих твердое тело. В основу объяснения этого взаимодействия положены три теории твердого тела — зонная теория кристаллов, теория кристаллического поля и теория молекулярных орбиталей. Основным механизмом, ответственным за отражение (поглощение) энергии в диапазоне видимого излучения и на более высоких частотах, являются межзонные переходы, рассматриваемые в рамках зонной теории кристаллов.

В основу зонной теории положены представления о взаимодействии энергетических уровней электронов, происходящем в процессе образования кристалла.

В результате этого при достаточно сильном сближении симметрия электронных состояний, существовавших в изолированных атомах, нарушается и уровни расщепляются. Полосы энергетических уровней объединяются и образуют зоны. Движение электронов между зонами ограничено — в области длин волн, равных половине расстояния между атомами, возникают запрещенные зоны. Границей между заполненными и незаполненными зонами является уровень Ферми, положением которого определяется возможность возбуждения электронов. Если этот уровень расположен высоко и ширина запрещенной зоны большая (больше 4 эВ), электроны не возбуждаются и свет почти не поглощается. В этом случае показатель преломления является главной оптической характеристикой вещества. Такое явление характерно для прозрачных веществ (большая часть бесцветных силикатов, фосфаты, бораты и др.), в которых показатель преломления определяется главным образом взаимодействием света с зонными электронами, окружающими атомы или образующими химические связи.

Если уровень Ферми расположен низко и ширина запрещенной зоны небольшая (меньше 3 эВ), электроны под воздействием электромагнитных волн могут быть возбуждены и переведены на более высокие энергетические уровни. Возбуждение электронов сопровождается поглощением световой волны, при высоком показателе поглощения наблюдается и высокое отражение вследствие возвращения и перевозбуждения электронов в исходном состоянии. Для металлов характерно перекрывание зон, образуемых *s*-, *p*-, *d*-электронными уровнями, что облегчает возбуждение и перемещение электронов.

Ширина запрещенной зоны вещества не является неизменной характеристикой, она уменьшается при появлении в нем металлических примесей и увеличивается при появлении диэлектрических компонентов. В качестве примера можно привести сфалерит, в котором наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны от 3,7 до 2,3 эВ с увеличением содержания железа (сопровождается уменьшением прозрачности). Увеличение ширины запрещенной зоны наблюдается при появлении в структуре минерала воды (гидратации), которое сопровождается увеличением прозрачности (наблюдается появление и увеличение интенсивности внутренних рефлексов). Общая характеристика оптических свойств веществ (минералов) с разной шириной запрещенной зоны приводится в табл. 29.

Оптические константы связаны с различными типами взаимодействия электромагнитного излучения с электронами в соответствии с уравнением Мотта и Джонса:

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{4\pi n_{эфф}}{m\,(\omega_0{}^2 - \omega^2)} + (\varepsilon - 1)_1 + (\varepsilon - 1)_2,$$

где n — показатель преломления; k — показатель поглощения; m, ω — соответственно масса и угловая частота электрона (ω_0 — исходная); ε — диэлектрическая константа среды; $n_{эфф}$ — эффективное количество свободных электронов в атоме или молекуле.

В этом уравнении второй член правой части соответствует вкладу свободного электрона, который преобладает в металле; $(\varepsilon-1)_1$ соответствует взаимодействию центральных электронов, таких, как окружающие ионы в ионных кристаллах или формирующие ковалентные связи в молекулярных кристаллах; $(\varepsilon-1)_2$ рассматривает межзонные переходы, такие, как явления кри-

сталлического поля в переходных элементах, и включает внутренний фотоэффект металла.

Оптическая непрозрачность подразумевает, что ширина энергетического зазора в кристалле меньше, чем энергия светового кванта. Чем больше длина волны, тем меньше квант энергии, который определяется как частное от деления величины 1,2936 на длину волны (в мкм) [75]. Полная непрозрачность наблюдается при ширине энергетического зазора меньше 1,8 эВ.

Таблица 29

Общая характеристика минералов

Ширина запрещенной зоны, эВ	Интенсивность отражения (589 нм) R	Внешний вид	Характер спектра отражения	Интенсивность и цвет внутренних рефлексов	Эллиптическая поляризация
Более 4	До 10	Прозрачный	Нормальный	Интенсивные белые и бесцветные	Нет
3—4	До 20	Алмазный блеск	Нормальный	Интенсивные бесцветные, коричневые красные	Нет
1—3	До 30	Интенсивная окраска	Нормальный и аномальный	Интенсивные красные	Нет
0,3—1	30—45	Металлический блеск	То же	Слабоинтенсивные красные (видны в иммерсии и порошке)	Наблюдается редко
Менее 0,3	45—95	Полная непрозрачность, металлический блеск	Аномальный	Нет	Наблюдается часто (для металлов — диагностический признак)

Как видно из уравнения Мотта и Джонса, $n^2 - k^2$ находятся в прямой зависимости от эффективного количества свободных (делокализованных) электронов атома или молекулы. Это эффективное число зависит от характера и типа связей в минерале, от его зонной структуры. В твердом теле с теоретически чисто ионной связью каждый электрон считается локализованным около одного атома. В тех случаях, когда межъядерные расстояния меньше суммы эмпирических ионных радиусов на 10 нм и более, можно предположить, что имеется обобществление электронов (ковалентность) и перекрытие их электронных орбиталей. Если степень ковалентности велика, электроны обобществляются всеми атомами — это делокализованные электроны.

В кристалле образуется огромное число молекулярных орбиталей, каждая из которых имеет свою энергию и является линейной комбинацией всех орбиталей. В результате прогрессирующего разделения электронов в кристалле дискретный энергетический уровень атома расщепляется в энергетическую зону конечной ширины. При минимальном значении полной электронной энергии, которое наблюдается при температуре 0 К, орбитали заполнены вплоть до некоторого состояния энергии — уровня Ферми, а все вышележащие слои свободны. Положение уровня Ферми относительно энергетических зон позволяет дифференцировать различные типы твердых тел. В металлах уровень Ферми лежит в пределах разрешенной зоны, в полупроводниках он расположен в пределах энергетического зазора, отделяющего заполненную валентную

зону от пустой зоны проводимости. Если зона проводимости и валентная зона перекрываются, вещество рассматривается как полуметалл [75].

Ширина энергетических зон и расстояния между ними могут быть связаны с динамикой возбуждения электронов. Так, энергетическая зона с несколькими заполненными состояниями редко имеет ширину больше 10 эВ. Это можно объяснить тем, что расщепление энергетических уровней обусловлено перекрытием атомных орбиталей, которое ограничено из-за взаимного электростатического отталкивания электронов. Взаимодействие между движением

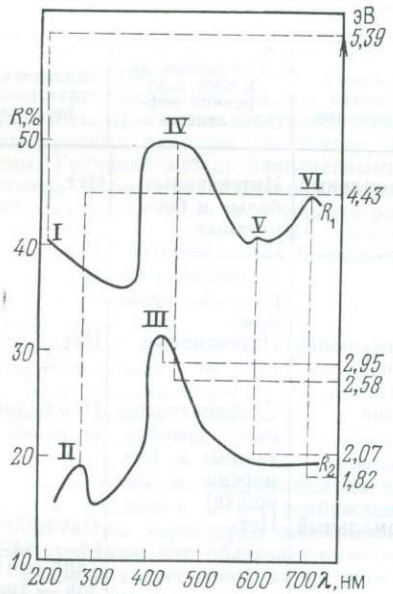


Рис. 60. Построение схемы энергетических уровней по спектрам отражения на примере молибденита:

R_1 и R_2 — спектры наибольшего и наименьшего отражения. Максимумам отражения соответствуют энергетические уровни: I — 240 нм — 5,39 эВ; II — 280 нм — 4,43 эВ; III — 420 нм — 2,95 эВ; IV — 480 нм — 2,58 эВ; V — 600 нм — 2,07 эВ; VI — 600 нм — 1,82 эВ. Чем больше длина волны максимума отражения, тем ниже его энергетический уровень

электронов и движением атомов ведет к локализации электронов. Минимальная ширина зоны для делокализованных электронов составляет примерно 0,1 эВ.

Эффективная масса электронов велика при малой ширине запрещенной зоны, т. е. у таких веществ, как металлы и полуметаллы. В прямой связи с этой величиной находится интенсивность отражения. Для минералов группы пирита установлена прямая корреляция интенсивности отражения с числом свободных электронов. Число свободных электронов возрастает в ряду $NiS_2 — CoS_2 — FeS_2$, в этом же ряду возрастает интенсивность отражения.

Для минералов, характеризующихся высоким поглощением, в частности серебра и его сплавов, отмечается изменение состояния поверхности вследствие воздействия света (светотравление).

Полное объяснение оптических свойств рудных минералов может быть дано исходя из их электронных структурных моделей, расчет которых очень сложен.

Поглощение излучения за счет колебаний кристаллической решетки наблюдается в том случае, когда при движении атомов решетки возникает электрический дипольный момент, который взаимодействует с полем падающей электромагнитной волны. Этот вид поглощения наиболее характерен для кристаллов с ионной или полярной связью решетки и проявляется в далекой инфракрасной части спектра. В области собственного поглощения максимумам отражения и поглощения соответствуют вертикальные переходы между экстремальными точками энергетических состояний зон кристалла, в которых имеются максимумы плотности состояний электронов, т. е. профиль кривой отра-

жения (поглощения) в этой области выражает энергетическую структуру зон, являющуюся индивидуальной для каждого вещества. Так, на рис. 60 показано построение схемы энергетических уровней молибденита по спектру отражения.

Структура спектра в области собственного поглощения практически не зависит от содержащихся в кристалле элементов-примесей. Начало резкого возрастания коэффициента поглощения характеризует длинноволновую границу области собственного поглощения (край собственного поглощения, соответствующий ширине запрещенной зоны). У большей части минералов край собственного поглощения находится в видимой или близкой инфракрасной области. Идентификацию минералов лучше проводить в области собственного поглощения, т. е. в ближнем ультрафиолете.

Определение спектральной интенсивности отражения

Определение интенсивности отражения при помощи микроскопа-спектрофотометра состоит в сравнении потоков излучения от измеряемого объекта и объекта сравнения (эталона). Поток излучения от источника проходит через оптическую систему на столик микроскопа, где устанавливаются поочередно измеряемый объект и объект сравнения. Измерение ведется последовательно по длинам волн, в результате получается спектр отражения. После отражения от объекта световой поток попадает на фотокатод ФЭУ, где преобразается в электрический ток. Оптико-электронная система настраивается так, чтобы полезный сигнал значительно превышал шум (рассеянный свет). Световой поток, действующий на фотокатод, определяется следующими факторами [84]: исходной мощностью лампы (спектральная полоса излучения) β_λ; спектральной шириной полосы Δ_λ; объемом оптической системы, через которую проходит оптический поток OF; общим пропусканием оптической системы τ_0; взаимодействием света и объекта на столике IF. Фундаментальный закон фотометрии при микроскопических исследованиях следующий:

$$\Phi = \beta_\lambda \Delta_\lambda OF \tau_0 IF.$$

Измерительная процедура состоит в сравнении интенсивностей световых потоков от объекта R_λ и объекта сравнения:

$$R_\lambda = \frac{b - c}{a - c} R_{\lambda\,эт},$$

где b — отсчет по шкале регистрирующего прибора, соответствующий интенсивности светового потока, отраженного от объекта; a — отсчет, соответствующий интенсивности светового потока, отраженного от объекта сравнения (эталона); c — отсчет, соответствующий интенсивности рассеянного света; $R_{\lambda\,эт}$ — отражение эталона — паспортные данные. Обязательным условием измерений должно быть строгое постоянство оптической и электрической систем в обеих сериях измерений. При этом, поскольку измерения зеркального отражения ведутся при нормальном падении света, необходимо максимально приблизиться к этому условию. В микроскопической системе угол падения лучей на объект определяется апертурой объектива и апертурной диафрагмой; поскольку апертура объектива не изменяется, необходимо при измерениях прикрывать апертурную диафрагму.

Для измерений интенсивности спектрального отражения И. С. Волынским был предложен и широко внедрен фотометрический окуляр (клин). Первые объективные фотометрические измерения отражения были проведены в СССР И. А. Пудовкиной в 1956 г. В последующие годы были изготовлены различные кустарные приборы (ВИМС — ПМТОС, ПМТКО, ЯШМА; Донецкий политехнический институт — установка М. Н. Пономаревой, ИГЕМ — ПИОР), а затем был налажен выпуск серийных приборов — ФМЭ-1 (ЛОМО), ПООС-1 (Геологоразведка).

Оптическая промышленность СССР (ЛОМО) в последние годы стала выпускать несколько моделей микроскопов-спектрофотометров. Среди них

универсальный микроскоп-спектрофотометр для видимой области МСФ-10, двухлучевой микроскоп-спектрофотометр с автоматической регистрацией МСФП-1 и ультрафиолетовый микроскоп-спектрофотометр МСФУ-10, подробно охарактеризованные в разделе «Световая микроскопия».

Из зарубежных приборов, предназначенных для измерения спектров отражения, следует отметить микроскопы-спектрофотометры МРМ-03 фирмы «Оптон» и МПФ-2 фирмы «Лейц». Микроскоп-спектрофотометр МРМ-03 монтируется на базе микроскопов «Универсаль» и Фотомикроскоп-III, оборудованных для работы как в отраженном, так и в проходящем свете. Фотометрическая насадка снабжена регулировочным окуляром, револьверным диском с измерительными диафрагмами и фотоумножителем. Микроскопы имеют несколько типов предметных столиков — круглые вращающиеся центрируемые столики с продольным и поперечным перемещением, скользящие и сканирующие предметные столики (с основными шагами 0,5 или 10 мкм, частота 200 Гц, скорость 50 шагов в 1 с). В комплекты микроскопов включены разные типы объективов — планахромат, неофлуар, планапохромат, ультрафлюар и др. Для монохроматизации света применяются полосовые интерференционные или оттененные фильтры. Оптическая система спектрофотометра разрешает включение измерительных диафрагм с помощью зеркала в плоскость наблюдаемого объекта. В осветительной системе применяется галогенная лампа накаливания 12 В/100 Вт, стабилизированный сетевой приемник, сетевой модулятор, оттененный светофильтр и светофильтр для отделения вторых порядков голубого света БГ-38. Отсчет данных ведется самопишущим прибором с непрерывной записью, одновременно ведется цифровая индексация, включается цифропечатающее устройство в соединении с вычислительной машиной. Это устройство дает запись спектра отражения в виде колонки цифр и одновременно — в виде кривой спектра отражения. К основному прибору могут быть подключены телеустановки, фотонасадки или микровидеомат.

Микроскоп-спектрофотометр МПФ-2 фирмы Лейц монтируется на универсальном микроскопе проходящего и отраженного света. Он позволяет вести измерения спектров отражения и поглощения в автоматическом режиме — имеющиеся в комплекте установки вычислительные устройства и цифропечатающая машина выдают данные в виде колонки цифр, характеризующих спектр заданной величины. Объект освещается монохроматическим светом. Технической особенностью прибора является применение специального предметного столика с вмонтированным эталоном, после снятия объекта для измерения эталона требуется только фокусировка.

На всех установках работа ведется относительным методом.

При измерениях применяются стандартные образцы сравнения — эталоны, в качестве которых в комплекты микроскопов-спектрофотометров входят эталоны из высокопреломляющих оптических стекол марок КВ, К8, СТФ и металлического кремния. В комплекты микроскопов-спектрофотометров МРМ-03 и МПФ-2 входят выпускаемые фирмой «Оптон» эталоны из черного стекла, карборунда и двойного карбида вольфрама и титана, для которых изготовляются отдельные паспорта по данным измерений на специальной установке. Исходя из того что при относительных измерениях чем ближе интенсивность отражения сравниваемых веществ, тем меньше ошибка измерения, рекомендуется при измерении отражения интенсивностью до 10% применять оптические стекла КВ и К8, до 20—25% — стекло марки СТФ и при более высоком отражении — металлический кремний. В установке МСФУ-10 имеются только два эталона — стекло марки КВ и металлический кремний, поэтому на этой установке в ультрафиолетовой области применяется эталон из стекла КВ (при интенсивности отражения менее 15%) и кремниевый эталон (при интенсивности отражения более 15%). Спектр отражения эталона из кремния приведен ниже.

Микроскопы-спектрофотометры МСФ-10 и МСФУ-10 имеют усовершенствованные осветители, в которых установлены ветви сравнения. Перед началом работы внутренний эталон (образец сравнения) центрируется (проверяется по максимальному отсчету). Ветвь сравнения обеспечивает постоянный в течение всех измерений контроль стабильности работы, по ее показаниям можно проводить корректировку напряжения, подаваемого на фотоумножи-

Длина волны, нм	Отражение	Длина волны, нм	Отражение
250	65,6	480	39,9
260	69,3	500	38,8
280	71,0	520	37,9
300	61,3	540	37,1
320	56,1	560	36,5
340	55,3	580	35,9
360	57,9	600	35,5
380	54,3	620	35,0
400	48,7	640	34,7
420	45,4	660	34,4
440	42,9	680	34,2
460	41,2	700	34,1

тель. Ветвь сравнения позволяет повысить производительность труда при измерениях. Для этого в выбранном интервале длин волн определяется отношение отсчетов: $K=A_{вс}/A_{эт}$, где $A_{вс}$ — отсчет ветви сравнения; $A_{эт}$ — отсчет эталона. Далее определяется отсчет на минерале и вычисляется отражение по формуле

$$R_{мин}=\frac{A_м}{A_{вс}}\kappa_\lambda R_{\lambda\,эт},$$

где $A_м$ — отсчет на минерале; κ_λ — соотношение κ в данной длине волны; $K_{\lambda эт}$ — отражение эталона в данной длине волны.

Воспроизводимость и точность работы установок 1,4—2% для МСФ-10 и 3—4% для МСФУ-10. Поскольку чувствительность обеих установок немного варьирует в разных длинах волн (κ меняется от 0,95 до 1,11), то при построении спектральной кривой отражения применяется графическое сглаживание, предложенное И. С. Волынским.

При фотометрических измерениях исследуется не сам объект, а его изображение, поэтому повышенные требования предъявляются к качеству поверхности. На образцах минералов не удается достичь такой высокой точности работы установок, как на эталонах. Главный мешающий фактор — качество полировки. Плохо полируются многие мягкие минералы (молибденит, самородные золото, серебро, селен, висмут), трудно достичь хорошей полировки мелких зерен минералов в окружении отличающихся по рельефу минералов. Шлиф, состоящий из зерен минералов разной твердости, не является идеально плоским, зерна твердых минералов выступают над его поверхностью, зерна мягких — углублены. Измеренные величины отражения искажаются вследствие нарушения геометрии световых лучей — их рассеяния. Частично влияние рельефа можно уменьшить выравниванием зерна на столике микроскопа при помощи дополнительного выравнивающего столика, входящего в комплект микроскопов-спектрофотометров МСФ-10 и МСФУ-10.

При измерении отражения некоторых минералов существенно мешающим фактором является изменение качества поверхности на воздухе, в частности светотравление. Изучение серебро-оловянного сплава показало, что уже через час после переполировки отражение снижается на 10%, а через сутки — на 15%, при этом наибольшее снижение отражения наблюдается в красной области спектра. Визуально наблюдается появление розоватой побежалости. Аналогичные выводы получил З. Коритниг при исследовании влияния качества полировки на спектры отражения. Для получения зеркального отражения размеры дефектов поверхности должны быть немного меньше соответствующей отражающейся длины волны. При ухудшенной полировке длинные волны отражаются лучше, чем короткие, поэтому происходит изменение цвета в сторону большей длины волны.

Существенно искажают результаты измерения отражения прозрачных и полупрозрачных минералов внутренние рефлексы — множественные нерегулярные отражения света от внутренних трещин, сколов и т. д. Если измерения ведутся в комбинированных шлифах, то дополнительное завышение измеренного отражения возникает вследствие отражения от нижней поверхности препарата. Для исключения влияния отражения от нижней поверхности

препарата Ю. А. Черкасов рекомендует монтировать шлиф на светопоглощающую подложку с применением иммерсии. Для исключения влияния внутренних рефлексов необходимо вести измерения с двумя включенными диафрагмами — полевой и апертурной. Участок измерения необходимо дополнительно проверить в скрещенных николях на отсутствие внутренних рефлексов.

При измерении отражения двуотражающих минералов необходимо в шлифе из разноориентированных сечений выбрать сечение, максимально приближенное к главному. В таком сечении наиболее сильно проявляются плеохроизм отражения и эффекты анизотропии. После выбора сечения проводится его ориентировка по положениям погасания. R_1 и R_2 измеряются для двух соседних (отстоящих на 90°) положений погасания. При этом следует по возможности отметить кристаллографическую ориентировку R_1 и R_2 (относительно удлинения, спайности и т. д.). Из измеренных нескольких сечений выбирается сечение с наибольшим по интенсивности отражением и наибольшим двуотражением.

По сравнению с ранее применявшимся субъективным методом измерения данный метод имеет следующие преимущества: полная объективность определяемых характеристик; возможность вести измерения в шлифах без изготовления специальных препаратов с заполированными эталонами; высокая экспрессность и точность определяемых характеристик.

Установки МСФ-10 и МСФУ-10 отличаются от ранее выпускавшихся приборов значительно более высокой локальностью, возможностью измерения отражения в любом заданном интервале длин волн, более высокой стабильностью, за счет чего повышаются надежность работы, воспроизводимость и точность; применение усовершенствованного осветителя с внутренней ветвью сравнения позволяет обеспечить надежность получаемых характеристик и повысить производительность труда. Ограничения метода — невозможно исследовать неполирующиеся вещества, а также мелкие и плохо отполированные зерна минералов. По измеренным величинам интенсивности отражения и его спектральной характеристике можно определить оптический класс минерала, вычислить показатель преломления для прозрачных минералов, частные дисперсии отражения, спектральное двуотражение, рассчитать характеристики цвета и цветности.

По измеренным спектрам отражения можно решать ряд практических задач:

— определить принадлежность минерала к определенному классу — сульфид, самородный элемент, оксид, силикат, в некоторых случаях — к определенной структурной группе (например, к структурной группе пирита, арсенопирита);

— приближенно оценить содержание изоморфной примеси;

— охарактеризовать изменение свойств при окислении, гидратации, прокаливании, облучении и т. д.;

— определить чистоту минерала и отсутствие тонкодисперсных включений других минеральных фаз;

— проследить ход и степень раскристаллизации минералов;

— оценить, претерпел ли минерал пострудные и метаморфические преобразования.

Оптические характеристики необходимы также при исследовании разных генераций минералов, их зональности, микронеоднородности и для решения других вопросов.

Применение отражения и спектров отражения для решения минералогических задач

Определение класса минералов. Поскольку оптические свойства определяются составом и структурой минералов, то измерение оптических характеристик дает возможность установить, к какой группе соединений относится исследуемый минерал. Так, наиболее высокое по интенсивности отражение при аномальном характере спектра является отличительной особенностью самородных элементов, при этом для большей их части (за исключением группы

платины) характерна низкая твердость. Несколько более низкая интенсивность отражения, но более высокая твердость отмечаются у минералов железа, никеля и кобальта (пирит, арсенопирит, кобальтин, никелин и др.). Сульфосоли, сульфоантимониды и аналогичные минералы характеризуются средними по интенсивности величинами отражения 45—30%, обычно нормальным характером спектров отражения и средними величинами твердости. Оксиды, сложные оксиды и простые сульфиды по интенсивности отражения ниже (30—12%), спектры отражения их обычно имеют нормальный характер, твердость средняя и высокая. Самое низкое по интенсивности при малоселективном характере спектров отражение отмечается у силикатов и им подобных соединений, при этом для большей части таких минералов характерна высокая твердость. На основании этой зависимости был построен определитель рудных минералов по измеренным характеристикам отражения и микротвердости.

Фотометрическое определение показателя преломления. Показатель преломления может быть определен по измеренному отражению по формуле

$$n = (1 + \sqrt{R})/(1 - \sqrt{R}),$$

где R берется в абсолютных единицах.

Определение правильности и точности получаемых величин проведено нами на коллекции тщательно изученных Т. А. Хрулевой гранатов, показатели преломления которых были определены ею по предложенному Ю. А. Черкасовым методу фокального экранирования. Измерения отражения проведены при 589 нм в следующих условиях: в качестве образца сравнения взято стекло марки СТФ-2 (при 589 нм $R=13{,}65\%$), установлен объектив 21^x с апертурой 0,4; установлен призматический рефлектор; освещение налажено до равномерного по всему полю зрения; апертурная диафрагма отцентрирована и прикрыта наполовину, полевая диафрагма отцентрирована и прикрыта до освещения участка размером 30 мкм, участки измерения проверены в скрещенных николях на свободу от внутренних рефлексов; установка настроена на максимальную чувствительность. Сопоставление измеренных иммерсионным методом показателей преломления с рассчитанными по отражению показало, что ошибка фотометрического метода для большей части образцов не превышает 0,02. Такой способ определения показателей преломления может быть рекомендован при исследовании прозрачных минералов в тех случаях, когда прямое определение иммерсионным методом невозможно (в тех случаях, когда нельзя извлечь пробу для исследования или когда показатель преломления выше, чем показатели преломления иммерсионных жидкостей, — 2,05).

Расчет частной дисперсии отражения и спектрального двуотражения предложен И. С. Волынским. Им же, а позднее Ю. Камероном и другими показаны возможности определения оптического класса минералов.

Определение оптического класса минералов. Если не учитывать оптической активности, а рассматривать только так называемые эллипсоидные свойства в случае прозрачных веществ, вариации таких свойств могут быть представлены эллипсоидами:

Оптический класс	*Форма представления поверхности*
Кубический	Сфера
Одноосный	Поверхность вращения
Орторомбический	Геометрически трехосный эллипсоид с двумя оптическими осями
Моноклинный	
Триклинный	

Эти три класса различаются по влиянию контроля симметрии на ориентировку эллипсоида. В рудной микроскопии при фотометрических измерениях интенсивности отражения можно определить, к какому из этих трех классов принадлежит минерал. Так, если во всех его сечениях отражение одинаковое (в пределах ошибки измерения), то минерал кубический. Если в разноориентированных сечениях минерала отмечается постоянство одного отраже-

ния при изменении другого — минерал одноосный. Если постоянным для всех сечений является меньшее отражение — минерал одноосный положительный, если большее — минерал одноосный отрицательный. Если же в сечениях изменяются как большее отражение, так и меньшее, то минерал относится к третьему оптическому классу, более точное определение класса симметрии невозможно. И. С. Волынский обнаружил у некоторых минералов изменение знака — пересечение спектров отражения. Таких минералов немного, они относятся к низшим сингониям, главным образом — к моноклинной.

Количественный метод выражения цвета рудных минералов. Цвет — одно из свойств видимого излучения (света). В оценке светового действия излучения колориметрия пользуется несколькими характеристиками, среди них главные — яркость — фотометрическая характеристика интенсивности излучения и цветность — качественное свойство излучения, оцениваемое по цветовому ощущению. Понятие цвета определяется совместным действием яркости и цветности.

Любой цвет может быть составлен из смеси определенных пропорций красной, зеленой и голубой окрасок. Поэтому цвет может быть выражен с помощью трехцветных коэффициентов, характеризующих долю каждой из указанных окрасок. Сначала для колориметрических расчетов была предложена система R, G, B, где каждый коэффициент выражал долю чистого цвета (R — красного, G — зеленого, B — голубого). Эта система оказалась неудобной для расчетов, так как часть координат отрицательная. В 1931 г. Международный осветительный конгресс (МОК) рекомендовал новую цветовую систему $\overline{X}$, $\overline{Y}$, $\overline{Z}$, опирающуюся на систему R, G, B. Коэффициенты этой системы рассчитываются по уравнениям

$$\overline{X} = 0{,}4184R - 0{,}0912G + 0{,}0009B;$$

$$\overline{Y} = -0{,}1587R + 0{,}2524G - 0{,}0025B;$$

$$\overline{Z} = -0{,}0828R + 0{,}0157G + 0{,}1786B.$$

Эти основные единицы удовлетворяют следующим условиям: ни один реально существующий цвет не должен иметь отрицательных координат, только $\overline{Y}$ определяет яркость свечения; для белого света все координаты должны быть равны между собой.

В случае несамосветящихся объектов цвет их определяется как результат взаимодействия лучистой энергии источника, освещающего образец, и энергии, отраженной этим образцом или прошедшей через него. Цветовые измерения и расчеты проводятся в определенных стандартных условиях при трех источниках белого света — A, B и C. Кроме того существует еще равноэнергетический гипотетический источник E.

Источник белого света A воспроизводит условия искусственного освещения электрическими лампами накаливания и определяется как источник с таким же относительным спектральным распределением плотности потока излучения в видимой области спектра, как у абсолютно черного тела при температуре 2854 К. Источник белого света B воспроизводит условия прямого солнечного освещения и определяется как источник с таким же относительным спектральным распределением плотности потока излучения в видимой области спектра, как у абсолютно черного тела при температуре 4800 К. Источник белого света C воспроизводит условия освещения дневным светом и определяется как источник с таким же относительным спектральным распределением плотности потока излучения в видимой области спектра, как у абсолютно черного тела при температуре 6500 К. Гипотетический равноэнергетический источник белого света E имеет равные координаты $\overline{X}=\overline{Y}=\overline{Z}=1/3$.

За основу расчета характеристик цвета и цветности (цвет $\overline{X}$, $\overline{Y}$, $\overline{Z}$) (цветность x, y, z) берутся фотометрически измеренные спектры отражения (или поглощения). Существует два способа расчета цветовых характеристик — способ избранных ординат и способ взвешенной ординаты. В первом способе из интервала 420—710 нм выбираются определенные длины волн с неравными интервалами между ними, во втором — берутся значения отраже-

ния через одинаковые интервалы (10 или 20 нм). Обычно берется интервал 10 нм, если же спектральная кривая пологая и спектр малоселективный, расчет можно вести с интервалом 20 нм. Каждый спектр разбивается на 30 интервалов, которые перемножаются поочередно на матрицу спектральных характеристик для каждого источника. Сложением колонок получают величины характеристик цвета, затем определяется цветовой модуль m и характеристики цветности:

$$x = \frac{\overline{X}}{m}; \qquad y = \frac{\overline{Y}}{m}; \qquad z = \frac{\overline{Z}}{m}; \qquad x + y + z = 1.$$

По полярным характеристикам — координатам цветности x и y определяется положение измеренного спектра отражения на координатно-полярной цветовой диаграмме. С этой диаграммы снимаются величины цветового тона λ_d и чистоты цвета p (p_e). Для определения длины волны λ, характеризующей цветовой тон, проводится прямая через найденную точку цветности и точку белого цвета до пересечения с линией спектральных цветов, на которой нанесены длины волн через 10 нм. Величина p определяется по нанесенным на график семействам кривых чистоты цвета — от 0 — точки белого света до 100% — линии спектральных цветов.

Применение цветовых характеристик для рудных минералов было предложено Х. Пиллером. Основной целью такой работы ставилась унификация описания цвета минералов под микроскопом в отраженном свете, поскольку в описаниях одного и того же минерала разными авторами наблюдались существенные различия, которые определялись как особенностями аппаратуры (яркость лампы, фильтры), так и субъективными качествами самого наблюдателя. Х. Пиллер для примера рассчитал методом избранных ординат характеристики нескольких рудных минералов и показал их хорошее совпадение, несмотря на разные исходные спектры отражения. В СССР опубликованы цветовые характеристики для большого числа рудных минералов [70, 74] и показана возможность диагностики по ним минералов. В ВИМСе создана программа для расчета цветовых характеристик по четырем источникам белого света и рассчитаны цвета для 95 минералов. Для девяти минералов разной интенсивности отражения, как изотропных, так и двуотражающих, полученные нами данные были сопоставлены с ранее опубликованными.

Исходные спектры отражения были получены на разных приборах и для разных образцов. Рассчитанные цветовые характеристики различаются на величины 0,0—0,011; при этом по источнику A расхождение не превышает 0,0007. Это показывает, что характеристики цветности не зависят от ряда мешающих факторов, в первую очередь от качества полировки, и поэтому могут служить надежной основой для идентификации минералов. Наилучшая сходимость по источнику A объясняется тем, что именно этот источник воспроизводит условия освещения, наблюдающиеся в рудном микроскопе. В настоящее время в соответствии с решением Международной комиссии рудной микроскопии при Международной Минералогической ассоциации в описание минералов наряду со спектральным отражением в воздухе и в иммерсии введены цветовые характеристики — полярные характеристики x, y, яркость $\overline{Y}$, цветность λ_d, направление доминантной длины волны и чистота цвета p_e, которые рассчитываются по стандартным источникам белого света A и C.

Связь интенсивности отражения с составом минералов. Поскольку интенсивность отражения непосредственно зависит от зонной структуры минералов, то вхождение примесей, изменяющих эту структуру, проявляется в изменении интенсивности отражения.

Классическим примером зависимости интенсивности отражения от состава является повышение отражения самородного золота при вхождении в него серебра, что было положено в основу определения состава отдельных проб. Методика определения пробности была предложена И. А. Островским в 1946 г. и затем доработана в 1970 г. П. С. Бернштейном и С. С. Козак. Пробность определяется по независящей от качества полировки частной дисперсии отражения R_{640}/R_{480}. Проведенные нами сопоставления пробности образцов самородного золота, определенной оптически, с данными микрозондо-

вого анализа показали, что точность определения содержания золота составляет 2—3%. Известна также зависимость интенсивности отражения сфалерита от содержания изоморфно входящего в него железа, которая определяется участием *d*-электронов Fe и увеличением их концентрации. Установлены зависимости интенсивности отражения минералов никеля и кобальта от содержания в них различных металлов.

На примере природной ауроамальгамы проведено исследование влияния содержания ртути на интенсивность и спектры отражения. При замещении золота $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$ ртутью ($5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$) отмечается уменьшение количества электронов в самой внешней орбитали 6*s*, так как активность двух взаимодействующих электронов меньше активности одного неспаренного электрона. Поэтому при увеличении содержания ртути интенсивность отражения снижается. При сохранении общего аномального характера спектров отражения наблюдается относительное возрастание отражения в длинноволновой области (рис. 61).

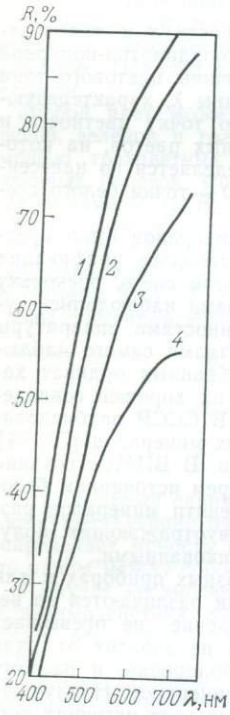


Рис. 61 Спектры отражения ауроамальгамы в порядке увеличения содержания ртути (в %):

1 — 1,6; *2* — 4; *3* — 9; *4* — 18

Для металлической платины проявляется увеличение интенсивности отражения с увеличением содержания железа, которое также связано с увеличением концентрации *d*-электронов железа. Особенно сильно меняются оптические свойства минералов, в которых наблюдается замещение элементов, сильно различающихся по строению электронных оболочек. В этих случаях влияние примеси начинает сказываться при меньших ее содержаниях, чем в тех случаях, когда строение электронных оболочек замещаемого элемента близко к таковому замещающего. Так, при вхождении кобальта в структуру раммельсбергита в количестве до 10% отражение возрастает на 2—3%, а по мере замещения серы мышьяком отражение минералов ряда крутовит — герсдорфит, по данным Л. И. Бочек и Р. А. Виноградовой, возрастает на 1% на каждый процент замещающего элемента. Замещение серы с электронной конфигурацией $3s^2 3p^4$ мышьяком $4s^2 4p^3$ или сурьмой $5s^2 5p^3$ в структуре арсенопирита вызывает значительное повышение интенсивности отражения, так как в замещающих элементах электроны расположены на более высоких энергетических уровнях. В качестве примеров можно привести арсенопириты из золоторудных месторождений и сурьмянистую разновидность арсенопирита. В этой структуре сказывается и влияние изоморфных замещений железа никелем и кобальтом, но оно значительно слабее.

Исследование зональных образцов циркона показало, что с увеличением содержания в его разных зонах урана и иттрия отражение и микротвердость заметно уменьшаются: от 12,4 до 10,7% и от 824 до 470 кг/мм². Очевидно, вхождение этих элементов приводит к существенному нарушению кристаллической структуры.

Для некоторых минералов выявляется снижение отражения по мере упорядочения структуры, что может быть объяснено стремлением структуры расположить электроны на более близких к ядру уровнях (более стабильное состояние).

Влияние на интенсивность отражения степени окисленности минералов. Интенсивность отражения минералов, в состав которых входят элементы переменной валентности, зависит от степени их окисленности. Так, для минералов группы уранинита И. А. Пудовкиной в 1958 г. установлена обратная

зависимость интенсивности отражения от степени окисленности, выраженной кислородным коэффициентом. Чем выше в минерале содержание шестивалентного урана, тем ниже отражение и микротвердость. Аналогичная зависимость устанавливается и для разновидностей браннерита. Браннерит, содержащий четырехвалентный уран, отличается более высоким отражением, чем браннерит, содержащий шестивалентный уран (рис. 62). При гидратации этих минералов отмечается снижение интенсивности отражения и повышение интенсивности светопропускания, очевидно определяющееся увеличением ширины запрещенной зоны.

Влияние на интенсивность и спектры отражения микронеоднородности минералов. Субмикроскопические включения минералов, невидимые в световом микроскопе (размеры меньше 1 мкм), оказывают определенное влияние

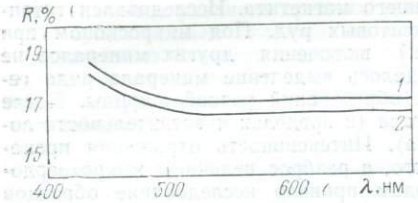


Рис. 62. Спектры отражения разновидностей браннерита:
1 — образец с четырехвалентным ураном; *2* — образец с шестивалентным ураном

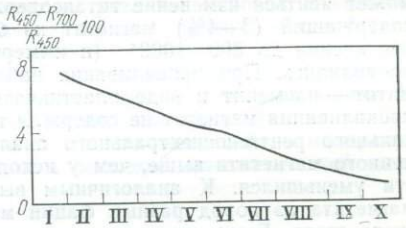


Рис. 63. Изменение частной дисперсии отражения касситерита из различных типов оловорудных образований:
I — пегматиты; II — редкометальные граниты; III — полевошпатовые метасоматиты; IV — касситерит-полевошпат-кварцевые месторождения; V — близповерхностные грейзены; VI — грейзены; VII — кварцево-жильные месторождения; VIII — касситерит-силикатно-сульфидные месторождения; IX — касситерит-сульфидные месторождения; X — скарны. В этом направлении содержание минералов-включений в касситерите уменьшается

на интенсивность отражения и характер спектров отражения. Установлено изменение характера спектров отражения магнетита, содержащего тонкодисперсные включения ильменита, ульвошпинели и других минералов, изменение интенсивности отражения борнита с включениями халькопирита и гидроксидов железа [74]. В общем случае включения минералов с низким отражением вызывают снижение интенсивности отражения, а с высоким — повышение. Для настурана установлено, что завышение интенсивности отражения одновременно со снижением микротвердости вызывается тонкодисперсными включениями галенита, а занижение — тонкодисперсными включениями коффинита. Исследование представительной коллекции касситеритов Л. Б. Ворониной показало, что субмикроскопические включения тантало-ниобатов и других минералов вызывают изменение частной дисперсии отражения (рис. 63), которая тем больше, чем выше в минерале содержание этих включений.

При исследовании тетраэдрита из золоторудного месторождения было обнаружено, что в одном из зерен изменения интенсивности отражения значительно превышали аналитическую ошибку. При микрозондовом исследовании этих зерен были установлены повышенные концентрации теллура, серебра и золота, а при электронно-микроскопическом исследовании выявлены включения петцита.

При исследовании представительной коллекции образцов станнина в некоторых из них выявлено заниженное отражение, сопровождающееся повышенной микротвердостью. При исследовании на микрозондовом анализаторе в этих образцах были выявлены включения касситерита, четко люминесцирующие под зондом.

Все приведенные данные свидетельствуют о том, что микронеоднородность минералов оказывает определенное влияние на интенсивность отражения и характер спектра отражения, поэтому при получении аномальных для изучаемого минерала данных по спектральному отражению можно предположить либо присутствие в нем изоморфных примесей, влияющих на интенсивность и спектр отражения, либо появление ультрамикроскопических включений, т. е. его микронеоднородность.

Влияние на интенсивность и спектры отражения различных воздействий на минералы. Поскольку оптические свойства минералов определяются их зонной структурой, то ее изменение вызывает изменение этих свойств. Зонная структура изменяется при воздействии на вещество нагревания, сжатия и других факторов.

Одним из примеров направленного воздействия нагревания на минерал может явиться изменение титансодержащего магнетита. Исследовался титансодержащий (3—4%) магнетит из бокситовых руд. Под микроскопом при увеличении до 800—1000$^{\times}$ (в иммерсии) включения других минералов не проявлялись. При прокаливании наблюдалось выделение минерала ряда гематит — ильменит в виде пластинчатых образований разной ширины. После прокаливания магнетит не содержал титана (в пределах чувствительности локального рентгеноспектрального анализа). Интенсивность отражения прокаленного магнетита выше, чем у исходного, а разброс величины микротвердости уменьшился. К аналогичным выводам привело исследование образцов магнетита из пород разных фаций метаморфизма Украинского кристаллического щита. Было выявлено, что чем выше степень метаморфизма породы, тем меньше пределы колебаний микротвердости содержащегося в ней магнетита. Радиационные воздействия (облучение нейтронами) вызывают увеличение микротвердости гематита.

Влияние давления на оптические свойства было выявлено при исследовании молибденита Мало-Ойногорского месторождения. Молибденит в этом месторождении представлен двумя генерациями, при этом ранняя генерация претерпела динамический метаморфизм, вследствие которого отдельные зерна оказались полисинтетически сдвойникованными. В спектрах отражения этого молибденита обнаружено смещение максимумов отражения, а рентгенометрическими исследованиями установлено, что структура минерала изменилась — произошло уменьшение объема элементарной ячейки. Это изменение привело к изменению оптических свойств.

Влияние на интенсивность и спектры отражения степени раскристаллизации. Если минерал представлен тонкодисперсным агрегатом, состоящим из коллоидных частиц, то последние вызывают рассеяние света и тем самым снижение интенсивности зеркального отражения. По мере раскристаллизации содержание коллоидных частиц уменьшается и интенсивность отражения возрастает. Влияние раскристаллизации на степень отражения изучалось на примерах сульфидов молибдена, касситерита и битумов.

В образцах одного из редкометальных месторождений установлены и изучены разные по степени раскристаллизации сульфиды молибдена. Хорошо раскристаллизованный гексагональный молибденит отличается сильным двуотражением — в области 546 нм $R_1=42\%$, $R_2=21{,}7\%$. Спектральная кривая R_1 отличается сложностью, на ней выделяются три максимума — в длинах волн 480, 600 и 680 нм. Спектральная кривая R_2 характеризует нормальную дисперсию отражения с понижением отражения от 27% (440 нм) до 20,2% (700 нм). Колломорфный сульфид молибдена — иордизит рентгеноаморфен и изотропен; его спектр отражения имеет небольшое уменьшение отражения при 500 нм; при 546 нм $R=22{,}2\%$. По мере раскристаллизации отражение возрастает, появляются отдельные микрочешуйчатые кристаллиты размерами в первые микрометры, для которых характерно волнистое погасание. Спектры отражения усложняются, в спектрах R_1 появляется и усиливается максимум при 480 нм. Появление двуотражения и увеличение интенсивности отражения наблюдается при раскристаллизации углеродистых соединений, которая наблюдается вблизи включений радиоактивных минералов, а также при раскристаллизации колломорфного касситерита.

Выявленное ранее И. А. Пудовкиной и другими изменение свойств пирита из месторождений разных генетических типов, а именно повышение интенсивности отражения и микротвердости образцов пирита из метаморфизированных месторождений относительно образцов их низкотемпературных и осадочных месторождений также может быть связано с раскристаллизацией.

Выделение по оптическим свойствам разных генераций минералов. Разные генерации минералов в одном месторождении обычно отличаются по составу. Например, ранние, относительно более высокотемпературные генерации сфалерита обычно обогащены железом по сравнению с поздними, относительно низкотемпературными. Для характеристики различий в свойствах нескольких генераций можно использовать математический прием разделения объектов с помощью *t*-критерия Стьюдента. При сопоставлении двух выборок значимое различие средних указывает на различие выборок, обусловленное существенным отличием их свойств. Равенство средних значений свидетельствует о близости выборок по физическим свойствам и принадлежности к одной минеральной форме, равенство дисперсий может характеризовать одинаковую однородность строения минерала в сравниваемых выборках. Исследования различий свойств разных генераций были проведены на большом фактическом материале и показали, что выделение генераций по минералогическим признакам также подтверждается методом математической статистики.

Спектры отражения в ультрафиолетовой области

Измерение спектров отражения в ультрафиолетовой области производится на микроскопе-спектрофотометре МСФУ-10 при включении ФЭУ-79 или ФЭУ-106 при лампе ДКсШ-150 с кварц-флюоритовым объективом 20^{x}. Настройка освещения производится по изображению тела разряда лампы. Эталонами при измерениях служат стекло КВ и металлический кремний. Ход работы полностью аналогичен работе на МСФ-10. Воспроизводимость и точность измерений — не менее 2,4%. Интервал длин волн в ультрафиолетовой области составляет 10 нм, так как у большей части минералов спектры имеют сложный характер с четко проявленными максимумами и минимумами. Контроль рассеянного света проводится при 250 нм; в этой области резко падает интенсивность излучения лампы. При измерении на МСФУ-10 отражения в видимой области спектра в ход лучей вводится светофильтр марки Ф для разделения порядков спектра (например, при 600 нм будет одновременно измеряться второй порядок ультрафиолетового света с длиной волным 300 нм).

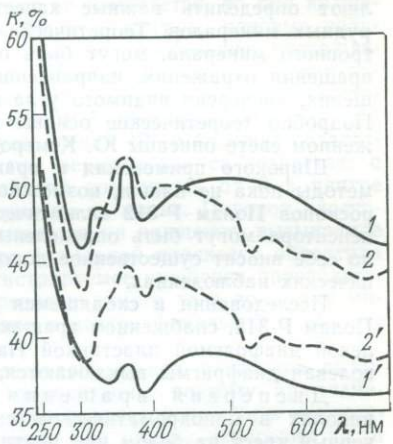


Рис. 64. Спектры отражения висмутина (1, 1′) и козалита (2, 2′):
1, 2 — максимальные значения; *1′, 2′* — минимальные значения

Первый опытный образец микроскопа-спектрофотометра для ультрафиолетовой области был предложен Н. В. Королевым и Л. С. Агроскиным в 1959 г. В дальнейшем в ЦНИГРИ под руководством П. С. Бернштейна была создана установка на базе микроспектрофотометрической насадки ФМЭ-1, на которой были получены спектры отражения ряда минералов, и была показана перспективность применения этих спектров для целей диагностики и исследования особенностей состава. На опытном образце МСФУ-10

Д. К. Щербачев провел измерения спектров отражения изоструктурных рядов минералов и установил ряд интересных закономерностей, которые позволяют решать некоторые минералогические задачи, в частности, более точное определение пробы золота, диагностику в пределах изоструктурных рядов и т. д.

В ВИМСе на МСФУ-10 проведены измерения спектров отражения ряда минералов и установлены возможности диагностики минералов марганца. По спектрам отражения среди минералов висмута легко диагностируются визуально неразличимые висмутин и козалит (рис. 64); имеют индивидуальные спектры отражения вейбуллит, беегерит, тетрадимит и теллуровисмутит. В изоструктурном ряду тетрадимит — теллуровисмутит проявляется повышение интенсивности отражения по мере замещения серы с электронной конфигурацией $3s^2p^4$ теллуром $5s^25p^4$, у которого электроны расположены на более высоком энергетическом уровне.

Эллипсометрические исследования (исследования в сходящемся отраженном свете)

Исследование свойств вращения поглощающего вещества является по существу анализом эллиптически поляризованного света. Эллиптическое колебание возникает при наклонном падении света на поглощающую поверхность как результат сложения двух линейных колебаний, которые различаются по фазе и имеют взаимно перпендикулярные плоскости колебаний. Если компенсировать разность фаз при помощи слюдяного компенсатора или других устройств, то эллиптическое колебание превратится в линейное, которое может быть погашено анализатором.

Методы анализа эллиптических колебаний включают два момента: а) разложение эллипса колебания на два различающиеся по фазе линейные колебания; б) компенсацию разности фаз. Эллиптические исследования позволяют определить важные качественные и количественные характеристики рудных минералов. Теоретически при анализе света, отраженного от анизотропного минерала, могут быть определены шесть характеристик: дисперсия вращения отражения, направление вращения отражения, видимый угол вращения, дисперсия видимого угла вращения, разность фаз, знак разности фаз. Подробно теоретические основы методов исследования в сходящемся отраженном свете описаны Ю. Кемероном.

Широкого применения в практике минераграфических исследований эти методы пока не нашли, возможно, в связи с отсутствием в комплектах микроскопов Полам Р-312 эллиптического компенсатора. Однако без этого компенсатора могут быть определены четыре из шести характеристик, что само по себе вносит существенное дополнение к данным, получаемым при ортоскопических наблюдениях.

Исследования в сходящемся свете проводятся на рудном микроскопе Полам Р-312, снабженном вращающимся анализатором, сблокированной с полевой диафрагмой пластинкой Накамуры и линзой Бертрана. Апертурная и полевая диафрагмы выключаются, устанавливается объектив 40^x и больший.

Дисперсия вращения отражения. При строго скрещенных николях в монохроматическом свете у изотропного минерала фиксируется черный крест на белом или почти белом фоне; крест не изменяется при вращении столика и анализатора. У анизотропного минерала при вращении столика или при повороте анализатора крест распадается на две балки — изогиры, попеременно расходящиеся в противоположные квадранты. Для любого данного положения анализатора фигуры представляют собой геометрическое место точек внутри поля, в которых вращение, вызванное отражением, точно равно углу поворота анализатора от скрещенного положения. При исследовании в белом свете видно, что у некоторых минералов эти точки не одинаковы для разных длин волн света. В связи с этим изогиры для красного света лежат или дальше от центра поля зрения, или ближе к нему, возникают цветные каймы, которые характеризуют дисперсию вращения отражения. Если красные каймы ближе к центру, характер дисперсии определяется как

$r > v$, в противоположном — $v > r$. Если же только концы изогир черные, а средние части размыты и окрашены в желтый или оранжевый цвет, то это свойство, вызванное сильной эллиптической поляризацией, рассматривается как дисперсия эллиптичности.

Направление вращения может быть определено в тех случаях, когда минерал имеет спайность или кристаллографическую ось, параллельную положению погасания. Устанавливается такое сечение минерала, в котором эта ось (или спайность) параллельна плоскости колебаний поляризатора. Столик поворачивают от положения погасания на 45°, зерно просветляется. Анализатор поворачивается против часовой стрелки. Если при этом достигается самое темное положение, то направление вращения положительно относительно этого направления; если для достижения самого темного положения необходимо вращение анализатора по часовой стрелке, то направление вращения отрицательное.

Видимый угол вращения. Возможность измерения видимого угла вращения обеспечивается имеющимся в комплекте микроскопа Полам Р-312 вращающимся анализатором с верньером, позволяющим брать отсчет с точностью 0,1°. Нулевое положение анализатора установлено в середине шкалы.

Если полированное сечение анизотропного минерала устанавливается в диагональное положение между положениями погасания, то нормально падающее поляризованное колебание раскладывается на две компоненты, колеблющиеся параллельно направлениям колебаний поляризованного света в минерале. Для светопоглощающих рудных минералов эти компоненты отличаются по фазе и по амплитуде, в результате их сложения образуется эллиптическое колебание, при этом главная ось эллипса располагается под углом относительно направления колебаний поляризатора.

Исследование начинается с наблюдения поляризационной фигуры минерала. В микроскопе устанавливается объектив увеличения 40^x и больший, в скрещенных николях наблюдается поляризационная фигура — черный крест. Если при вращении столика микроскопа крест не изменяется, то при вращении анализатора крест распадается на две балки — изогиры, которые попеременно расходятся в противоположные квадранты. Наибольшее расхождение изогир наблюдается в 45°-ном положении. Именно в этом положении определяется видимый угол вращения. Анализатор поворачивается до восстановления креста, угол его поворота и есть видимый угол вращения (A_r).

В рудном микроскопе при объективах увеличений 40^x и больших создается конус падающих лучей, при этом угол при вершине конуса возрастает с увеличением апертуры объектива. Угол наклона изменяется от 0 в центре фокальной плоскости объектива до максимума на ее краях. Поворот плоскости поляризации отраженных лучей накладывается на вращение, вызываемое анизотропией минерала. Поскольку в центре фокальной плоскости объектива луч падает и отражается нормально, а регистрируемое вращение определяется только анизотропией минерала, то измерение видимого угла вращения минералов следует проводить при их установке в центре фокальной плоскости объектива.

Установленная в опак-иллюминаторе светоделительная пластинка вызывает дополнительное вращение плоскости поляризации, поэтому при измерениях необходимо пользоваться призмой, либо вводить поправки в измеренные значения видимого угла вращения. Однако при призме измерения вести труднее, так как видна половина коноскопической фигуры. Для повышения точности измерений необходимо усиленное освещение.

Для правильного определения A_r необходима точная установка зерна минерала перпендикулярно оптической оси, что может быть выполнено при помощи специального выравнивающего столика. Если его нет, установку сечения необходимо проверить по изображению закрытой апертурной диафрагмы.

Измерение видимого угла вращения начинается с тщательной юстировки микроскопа — центрируется объектив, выключаются полевая и апертурная диафрагмы, настраивается свет до равномерного по всему полю зрения при максимальной интенсивности. Поскольку измерение ведется относительно точного положения скрещивания, это положение должно быть дополнительно

проверено. Для этого на столик микроскопа помещается изотропный минерал (галенит), затем в опак-иллюминатор вставляется пластинка Накамуры. Граничная линия пластинки должна совпадать с вертикальной нитью креста. Анализатор должен быть поставлен в точное положение скрещивания, при котором обе половины зерна под пластинкой Накамуры кажутся одинаково освещенными. Разница между полученным положением скрещивания и нулевым положением анализатора должна вводиться в качестве поправки во все измеренные значения A_r. После определения положения скрещивания пластинка Накамуры выключается.

На столике микроскопа устанавливается исследуемый минерал и визуально выбирается сечение, свободное от дефектов полировки, ямок, царапин и других изъянов и с наиболее сильно проявленными эффектами анизотропии. В скрещенных николях при вынутом окуляре либо при включенной линзе Бертрана наблюдается поляризационная фигура. 45°-ные положения определяются по максимальному расхождению изогир. Они могут быть также определены как среднее между положениями погасания.

Выбранное сечение минерала устанавливается в одно из 45°-ных положений. В этом положении включается анализатор и вращается до восстановления креста. Для каждого сечения определяются четыре 45°-ных положения и для каждого из них определяется видимый угол вращения. В общем случае восстановление линейной поляризации достигается вращением не только анализатора, но и эллиптического компенсатора, которого пока в комплекте микроскопа нет. Поэтому у минералов с сильной эллиптической поляризацией не удается измерить видимый угол вращения. К таким минералам относятся, например, раммельсбергит, саффлорит, пирротин, самородные элементы и др.

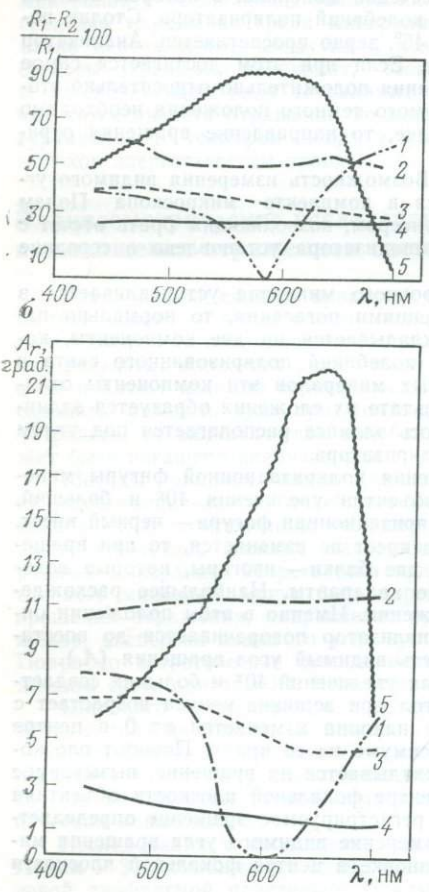


Рис. 65. Соотношение характера двуотражения (а) и видимого угла вращения (б): *1* — тугариновит; *2* — тунгстенит; *2* — селен самородный; *4* — халькостибит; *5* — ковеллин

Теоретически положения погасания и просветления должны отличаться на 90°, но практически это не всегда соблюдается в связи с натяжениями объектива и другими дефектами оптической системы микроскопа. Определяются четыре положения и значение A_r вычисляется по формуле

$$A_r = \left(\frac{A_1 + A_3}{2} - \frac{A_2 + A_4}{2}\right) : 2.$$

Сначала в желтом свете выбирается сечение с максимальным углом вращения, затем для этого сечения измеряется дисперсия видимого угла враще-

ния. Из измеренных 5—7 сечений выбирается сечение с наибольшим видимым углом вращения.

Точность измерения видимого угла вращения определяется точностью, с которой можно определить отсчет по верньеру анализатора.

Кроме визуального метода определения видимого угла вращения, предложен также его фотометрический вариант, для реализации которого Ю. Камероном и Е. Карпентером была создана установка, состоящая из спектрофотометра и микроскопа, снабженного специальным окуляром и анализатором. Круглая шкала анализатора имела приспособление с градуированной дугой радиусом 212,4 мм. По этой дуге с помощью специального верньера можно брать отсчет с точностью 0,01°.

Изученные нами минералы характеризуются как разной абсолютной величиной видимого угла вращения, так и разным характером его дисперсии. Так, у самородного селена, бертьерита и антимонита отмечается уменьшение видимого угла вращения с увеличением длины волны, при этом оптически не различимые антимонит и бертьерит различаются по характеру дисперсии видимого угла вращения. Для ильваита характерно увеличение видимого угла вращения с увеличением длины волны. Для ковеллина типичен сложный характер дисперсии видимого угла вращения. Поведение спектра видимого угла вращения аналогично характеру спектрального двуотражения минералов (рис. 65). Так, для тугариновита отмечается уменьшение A_r от 8° при 440 нм до 0° при 590 нм и затем — увеличение до 6° при 700 нм. Спектральное двуотражение этого минерала также убывает от 40% при 440 нм до 0 при 590 нм и затем возрастает до 60% при 700 нм. Сложному характеру изменения видимого угла вращения ковеллина с максимумом при 640—660 нм соответствует и максимум двуотражения в этой области. Плавному изменению спектрального двуотражения самородного селена соответствует и плавное уменьшение A_r. Таким образом, дисперсия видимого угла вращения может служить дополнительной диагностической характеристикой двуотражающих минералов.

Спектры пропускания

Пропускание света веществом зависит от его поглощения, являющегося одной из функциональных характеристик. Оно входит в уравнение закона Бугера — Ламберта — Бера:

$$I_\lambda = \beta_\lambda I_{0\lambda} \exp[-k_\lambda cd],$$

где I_λ — величина прошедшего через вещество потока света; $I_{0\lambda}$ — поток излучения длины волны λ, падающий на вещество под прямым углом; k_λ — показатель поглощения; c — концентрация поглощающего вещества, для твердого кристаллического вещества $c=1$; d — толщина поглощенного слоя (в тех же единицах, что и λ; β_λ — коэффициент, учитывающий потери на отражение, для твердого тела $\beta=(1-\rho)^2$, где ρ — коэффициент отражения поглощающей поверхности.

Количество прошедшего через вещество света выражается коэффициентом пропускания T_λ

$$T_\lambda = I_\lambda / I'_{0\lambda};$$
$$I'_{0\lambda} = \beta_\lambda I_{0\lambda};$$
$$T_\lambda = \exp[-k_\lambda cd].$$

Закон Бугера — Ламберта — Бера и все вытекающие из него расчеты действительны при условиях: определения выполняются в монохроматическом свете, каждая молекула вещества поглощает независимо от других молекул, т. е. k_λ не зависит от c.

Коэффициент поглощения определяется из уравнения

$$k_\lambda = -\lg T_\lambda / d,$$

где T_λ — коэффициент пропускания; d — толщина объекта. Поскольку технических средств определения толщины микроскопических препаратов в настоящее время не имеется, может быть определено относительное поглощение

$$k_\lambda' = -\lg T_\lambda,$$

которое по характеру изменения по длинам волн соответствует изменению абсолютного поглощения, так как экспериментами установлена независимость характера спектра от толщины объекта.

Определение величины светопропускания сводится к независимому измерению интенсивностей падающего на объект и прошедшего сквозь него света.

Измерения можно выполнить в комбинированных шлифах или в полированных с двух сторон пластинках в области 400—900 нм на универсальном микроскопе — спектрофотометре МСФ-10 с установленным на пути проходящего света осветителем из комплекта микроскопа Полам Л-211. Далее свет проходит через конденсор с апертурой 0,3, поэтому фотометрирование возможно лишь с объективами 4,7^x и 9^x, минимальное измеряемое зерно составляет 10 мкм. Монохроматор непрерывного типа имеет цену деления 2 нм, интервал длин волн выбирается 10—20 нм в зависимости от сложности спектральной кривой пропускания.

Для измерений сначала в отраженном свете выбирается хорошо отполированный гомогенный участок, затем его однородность проверяется в проходящем свете. В микроскопе-спектрофотометре устанавливаются две лампочки: одна, питающаяся от стабилизатора, — на пути проходящего света, а вторая, питающаяся от обычного трансформатора, — в опак-иллюминаторе (контрольная ветвь). После выбора участка лампочка в опак-иллюминаторе выключается.

Светопропускание измеряется относительным методом по потоку падающего света. Сначала измеряется интенсивность света, прошедшего через стекло+бальзам (для этого выбирается участок на краю шлифа), и эта величина принимается за 100%, затем интенсивность света, прошедшего через стекло+минерал+бальзам. По измеренным в разных длинах волн величинам светопропускания строится спектр пропускания. Если минерал анизотропный, то измерения светопропускания проводятся в оптически ориентированных сечениях в двух соседних положениях погасания. При измерении объектов в плоскополированных пластинках провести эталонирование по потоку падающего света невозможно, поэтому в таких случаях можно получить только сравнительную характеристику светопропускания и его спектра для разных участков или разноокрашенных зон.

По сравнению с ранее применявшимися макроскопическими установками для измерения спектров пропускания порошковых проб локальный фотометрический метод имеет следующие преимущества: полная объективность получаемых характеристик; возможность визуального контроля и выбора участка измерения, высокая локальность, отсутствие необходимости отборки мономинеральной пробы, что очень затруднительно, а иногда и совершенно невозможно; измерения в комбинированных шлифах можно сочетать с наблюдением взаимоотношений минералов, высокая экспрессность, хорошая воспроизводимость (не менее 1,4%) и точность (не менее 3,6%).

При измерении спектров пропускания необходимым условием является правильная настройка света. Освещение центрировочными винтами налаживается до равномерного по всему полю зрения. При вынутом окуляре изображение нити накаливания должно находиться точно в центре поля зрения. При включенной полевой диафрагме настройку света можно проверять по ее изображению. При неправильной настройке света в осветителе микроскопа измеренные величины пропускания на объекте могут превысить величину пропускания без объекта, что означало бы, что интенсивность светопропускания больше 100%.

Выбор участка измерения производится при включении контрольной ветви. Участок измерения лучше выбирать в средней части зерна, вдали от трещин и прожилков, поскольку у краев зерен, а также возле трещин и прожилков толщина зерен уменьшается и их срез становится клиновидным. Следует при измерении избегать также плоскостей спайности, которые могут вызвать нерегулярные дополнительные отражения. Если в шлифе исследуемый минерал образует включения в минералах со значительно более высоким светопропусканием, то измерения необходимо вести при включенной полевой диафрагме.

Фотометрический зонд выбирается в зависимости от исследуемого объекта. По данным экспериментальной проверки наиболее высокая воспроизводимость измерений обеспечивается при зонде 0,3. Зонды больших размеров при исследовании минералов применять трудно, так как требования к размеру и качеству измеряемого участка очень жесткие. При подготовке образца к измерениям необходимо обратить внимание на качество полировки и на чистоту обеих поверхностей препарата, так как дефекты полировки и тончайшая пыль на поверхности могут привести к рассеянию света. По спектрам пропускания рассчитываются спектры поглощения.

По спектрам поглощения можно судить об особенностях кристаллического и электронного строения минералов, природе их окраски, ширине запрещенной зоны. Эти спектры могут быть также полезны при диагностике минералов и изучении зависимости свойств от состава.

Примеры использования спектров пропускания (поглощения)

Диагностика настурана и коффинита. Исследования показали, что интенсивность светопропускания настурана увеличивается с увеличением степени его окисленности и что по характеру спектра пропускания гидратированный настуран отличается от коффинита. Определения спектров поглощения подтвердили эти закономерности.

Настуран характеризуется наиболее интенсивным поглощением: $-\lg T$ изменяется от 1 до 2,013, максимальное поглощение отмечается в области 480 нм, далее поглощение постепенно уменьшается. Гидратированные разновидности настурана имеют два максимума поглощения — при 460 нм — 1,24—2,13 и при 900 нм — 0,21—0,62. Для коффинитов характерен максимум поглощения в области 660 нм, при 900 нм отмечается лишь небольшое увеличение поглощения $-\lg T = 0{,}165—0{,}58$. Эти минералы в отраженном свете диагностируются с большим трудом, так как по интенсивности отражения они близки (7,3—6,7%).

Определение содержания железа в сфалерите. Оптические свойства сфалерита — показатель преломления, интенсивность отражения и поглощения определяются содержанием изоморфно входящего в него железа. Замещение цинка железом приводит к поляризации структуры, ковалентные связи становятся частично ионными, отражение возрастает, возрастает и поглощение. Точность определения интенсивности отражения порядка 1,5—2%, что для сфалерита составляет 0,25—0,36%, поэтому определение содержания железа в сфалерите по интенсивности отражения не может обеспечить достаточной надежности.

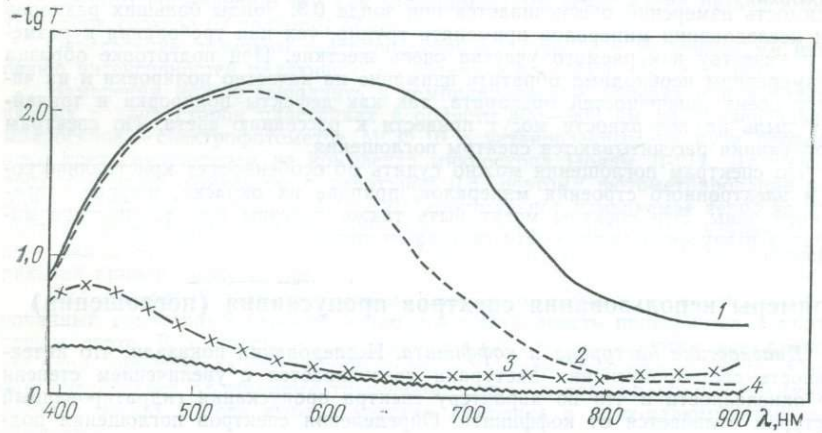
Исследование образцов сфалеритов с содержанием железа 0—15% в проходящем свете показало, что интенсивность светопропускания с увеличением содержания железа существенно уменьшается — от 80—90% до 0. Соответственно изменяется и интенсивность светопоглощения.

Спектры относительного поглощения для четырех опорных образцов сфалерита с содержанием железа 1,2—14,2% (рис. 66) были сняты в интервале 400—900 нм. Они четко показывают увеличение интенсивности поглощения с увеличением содержания железа. Происходит и изменение характера спектра поглощения, что соответствует изменению окраски минерала в проходящем свете от бесцветной (бледно- желтой) при содержании железа 0,1—3% до темно-красной и коричневой при содержании железа от 3 до 8% и почти черной при содержании железа более 8%. Наибольшая разница в

интенсивности поглощения отмечается в области 700 нм. Для этой области проведены измерения относительного поглощения для 26 химически охарактеризованных тщательно изученных образцов. Устанавливается закономерное увеличение интенсивности поглощения ($-\lg T$) с увеличением содержания железа (рис. 67). Расчет коэффициента корреляции по формуле для малого числа наблюдений

$$r_{xy} = (\overline{xy} - \overline{x}\cdot\overline{y})/\sigma_x\sigma_y$$

дал величину $r_{xy}=0{,}8595$, что свидетельствует о тесной связи между этими величинами. Уравнение регрессии имеет вид: $C_{Fe}=6{,}2073(-\lg T)+1{,}9976$ (%).



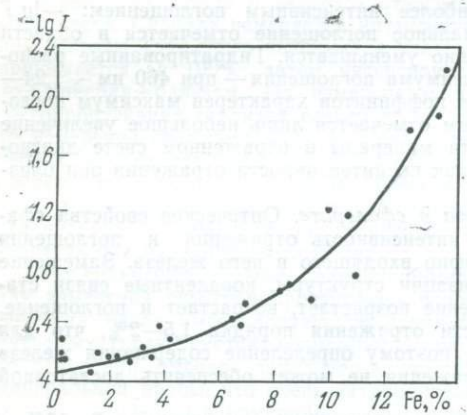


Рис. 66. Спектры поглощения сфалерита с содержанием железа (в %):
1 — 14,24; *2* — 10,0; *3* — 6,46; *4* — 1,10

Рис. 67. Зависимость интенсивности поглощения сфалерита от содержания железа

По этому уравнению можно определять содержание железа лишь выше 2%. Наиболее точно оно может быть определено начиная с 5—6%, когда кривая на графике зависимости становится круче.

12. РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Методы рентгеновской микроскопии помогают решать задачи, которые представляются трудными для оптических методов диагностики минералов. Благодаря высокой проникающей способности рентгеновских лучей можно наблюдать в непрозрачном для видимого света шлифе текстурно-структурные

особенности и детали внутреннего строения минералов. Вследствие того что рентгеновские лучи поглощаются каждым элементом по-своему, можно определять содержание отдельных элементов в минералах. Эти возможности методов рентгеновской микроскопии широко используются в биологии, медицине, металлографии и других областях, в то время как в минералогии до последнего времени они почти не применялись.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АБСОРБЦИОННЫХ МЕТОДАХ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ

В зависимости от того, какой физический принцип положен в основу, методы рентгеновской микроскопии могут быть разделены на три группы: абсорбционные, эмиссионные и дифракционные. Здесь рассматриваются только методы, основанные на абсорбции рентгеновских лучей. Существуют три метода рентгеновской микроскопии, основанных на абсорбции рентгеновских лучей и различающихся по принципу получения теневого рентгеновского изображения. Это — методы контактной, проекционной, отражательной микрорентгенографии.

Контактная микрорентгенография

Этот метод является наиболее простым для получения рентгеновского теневого изображения объекта. Рентгеновские лучи проходят через образец, находящийся в непосредственном тесном контакте с фотопластинкой. На последней получается изображение объекта в натуральную величину. Затем это изображение увеличивается с помощью увеличителя или оптического микроскопа, а с недавнего времени и с помощью электронного пучка в электронном микроскопе.

Качество изображения, полученного на фотопластинке, зависит от степени совершенства контакта образца и фотопластинки, условий съемки, качества эмульсии фотопластинок, толщины образца, длины волны излучения. Источником рентгеновских лучей может служить любая рентгеновская установка. Никаких специальных рентгеновских трубок не требуется. В СССР используются, например, рентгеновские трубки типа БСВ с различными анодами или трубки АВ-25. За рубежом используются также острофокусные трубки для сокращения времени экспозиции.

Образец и фотопластинка помещаются в камеру для съемки таким образом, чтобы обеспечить их тесный контакт. Камера с помощью специального штатива устанавливается на определенном расстоянии от окна рентгеновской трубки.

В ВИМСе использовалась камера простой конструкции. Она состоит из двух алюминиевых цилиндрических крышек размером 90 мм, вставляемых одна в другую. Диафрагма камеры с помощью переходного кольца плотно вставляется в латунную трубку длиной 100 мм, которая укрепляется в штативе; свободный конец этой трубки помещается перед окном рентгеновской установки.

Количественная оценка поглощения рентгеновских лучей веществом проводится фотометрированием микрорентгенограмм с помощью микрофотометров марки МФ.

Разрешающая способность метода определяется наименьшим разрешением одного из двух процессов: получения микрорентгенограммы в рентгеновских лучах и увеличения ее с помощью оптической системы.

Максимальное разрешение микроскопа составляет 0,25 мкм для видимого света, поэтому разрешающая способность метода не может быть ниже этого предела. С другой стороны, чувствительные фотоматериалы имеют величину зерна такую же или ниже предела оптического разрешения (около 0,2 мкм). В конечном счете разрешающая способность метода определяется тем разрешением, которое получается на микрорентгенограмме. Последнее зависит от величины зерна эмульсии фотопластинки и от совершенства кон-

такта фотопластинки и образца. Практически разрешения, получаемые на хороших фотопластинках, не превышают 1 мкм.

Увеличение микрорентгенограмм ограничивается величиной зерна эмульсии фотопластинки и обычно не превышает 100^x. Фотоэмульсии высокого качества позволяют получить увеличение больше 500^x.

Метод контактной микрорентгенографии может быть осуществлен в любой лаборатории, в которой имеется рентгеновская установка; съемка проводится при атмосферном давлении. Площадь образца, которая одновременно может быть просмотрена этим методом, большая и может достигать нескольких дециметров при расстоянии объекта от рентгеновской трубки, равном 100—120 см.

К недостаткам метода следует отнести относительно невысокое разрешение (по сравнению с проекционной рентгеновской микроскопией) и необходимость приготовления для съемки тонких пластинок образца.

Проекционная микрорентгенография

Суть метода проекционной микрорентгенографии, или проекционной рентгеновской микроскопии, состоит в том, что образец располагается вблизи источника, а не в контакте с фотопластинкой, и увеличенное теневое изображение образца получается непосредственно при съемке. Увеличение пропорционально отношению расстояния от источника до изображения к расстоянию от источника рентгеновских лучей до объекта.

Для метода необходим «точечный» источник рентгеновского излучения, дающий расходящийся пучок лучей. Так, если для контактного метода фокус составляет порядка 100 мкм, в проекционном методе для получения того же самого разрешения требуется фокус размером около 0,1 мкм.

Геометрические условия съемки, т. е. правильный выбор расстояний образца и пленки от анода и их соотношение, имеют большое значение для получения резкого контрастного изображения. Оптимальные условия для получения контрастного изображения (подбор толщины образца и излучения, качество фотоэмульсии) те же, что для контактного метода.

В настоящее время существует несколько типов рентгеновских микроскопов, в основу конструкции которых положен один из двух возможных принципов получения «точечного» источника рентгеновских лучей.

Разрешающая способность в проекционном микроскопе определяется прежде всего размером источника. Кроме того, она зависит от расстояния образца до источника рентгеновских лучей и от длины волны излучения. Чем меньше источник излучения, чем ближе находится объект от источника излучения и чем короче длина волны применяемого излучения, тем выше разрешение, которое может быть достигнуто в рентгеновском микроскопе. Это было показано Б. М. Ровинским, В. Г. Лютцау и А. И. Авдеенко в 1956 г.

Метод проекционной микрорентгенографии имеет более высокую разрешающую способность и большее увеличение по сравнению с контактной микрорентгенографией. Он более широко применяется в науке. Известны несколько работ, в которых использовался этот метод для изучения минералов, например, железные руды изучались В. Г. Лютцау и Т. А. Вайншенкером, тухолитовая руда — К. Джексоном, минералы титана и кальция — В. Мозли и Ф. Виковым.

Отражательная микрорентгенография

Этот метод только еще развивается и не имеет такого распространения, как первые два. В СССР он иногда упоминается как «фокусировка отражением», или метод отражения от кривых зерен.

Основан он на явлении полного отражения луча, касающегося поверхности зеркала. «Критический угол» падения очень близок к 90°, так что для используемых в настоящее время длин волн угол скольжения должен быть меньше 1°. Увеличенное изображение образца создается следующим образом:

рентгеновские лучи проходят через образец, а затем попадают на систему кривых зеркал сложной формы, которые создают увеличенное изображение образца на фотопластинке.

Для получения рентгеновских лучей необходима рентгеновская установка с острофокусной трубкой. В настоящее время известны две модели микроскопа отражательного типа: более сложная модель с четырьмя зеркалами и более простая модель с двумя.

Максимальное непосредственное увеличение, достигаемое любой из этих систем, около 100^{x}, а разрешение около 1—2 мкм.

Несмотря на большие трудности, разработка этого метода продолжается, поскольку он имеет ряд преимуществ по сравнению с двумя предыдущими: во-первых, дает возможность работать с большей длиной волны рентгеновского излучения; во-вторых, открывает возможность работы с темным полем; в-третьих, делает возможным съемку влажных образцов; в-четвертых, позволяет в принципе работать с любыми лучами, например, нейтронным пучком вместо рентгеновского.

Дальнейшее развитие и совершенствование отражательных систем связаны главным образом с двумя трудностями: сложность изготовления зеркал нужной формы и качество полировки поверхности, которая должна превосходить в 10 раз точность, необходимую в лучших оптических приборах; возникновение различных аберраций изображения. Существенным ограничением также является недостаточная яркость изображения.

ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ В МИНЕРАЛОГИИ

Методы рентгеновской микроскопии в основном не являются самостоятельными при изучении минералов и руд, а лишь дополняют обычные методы. Но и в этом случае они играют большую роль при изучении определенных рудных минералов, в частности, вольфрамитов, колумбитов, некоторых сульфидов и сульфосолей, а также урановосных битумов. Ниже показаны преимущества и недостатки наиболее распространенного метода рентгеновской микроскопии — контактной микрорентгенографии по сравнению с другими методами исследования минералов и руд. Следует учесть, что сравнение это несколько условно, так как указанные методы отличаются по областям применения, подходят с разных сторон к особенностям минералов и руд и, как правило, не заменяют друг друга.

Основные области применения абсорбционных методов рентгеновской микроскопии в минералогии следующие.

I. *Диагностика минералов в рудах.*

Метод контактной микрорентгенографии: 1) магнетит и ильменит 2) доломит, анкерит, кальцит; 3) берилл, кварц, кальцит; молибденит в графитизированных рудах; 4) минералы, богатые титаном, и минералы, богатые кальцием; 5) колумбит, вольфрамит; колумбит, самарскит; 6) уранинит в магнетитовых рудах; 7) минералы железа в железных рудах; 8) настуран в битуминозных рудах; 9) колумбит и танталит; 10) галенит и сфалерит, ильменит и магнетит, медные ин икелевые минералы; 11) минералы сульфосолей.

Метод проекционной микрорентгенографии: 1) урановая смолка и гизингерит в тухолитовых рудах; 2) породообразующие минералы титана и кальция.

II. *Изучение внутреннего строения минералов и зональных кристаллов.*

Метод контактной микрорентгенографии: 1) зональные пирохлоры; 2) зональные колумбиты и танталиты; 3) внутреннее строение вольфрамитов; 4) строение почек настурана; 5) зональные колумбиты; 6) зональные магнетиты; 7) зональный теннантит; 8) внутреннее строение минералов сульфосолей.

Метод проекционной микрорентгенографии: 1) зональный теннантит; 2) зональный молибденит.

III. *Изучение текстурных и структурных особенностей руд.*

Метод контактной микрорентгенографии: 1) железные руды с невысоким содержанием железа; 2) урановые руды; 3) магнетитовые руды; 4) полиметаллические руды.

Метод проекционной микрорентгенографии: 1) образцы тонкодисперсных урановых руд.

IV. *Определение содержания основных компонентов в минералах.*

Метод контактной микрорентгенографии: 1) определение тантала и ниобия в зернах колумбитов и танталитов; 2) изучение изоморфного ряда колумбит — танталит, ряда ферберит — гюбнерит, ряда теннантит — тетраэдрит.

V. *Количественное определение минералов в минеральных смесях.*

Метод контактной микрорентгенографии: 1) смесь ксенотима и монацита; 2) смесь, состоящая из ильменита и хромита; титаномагнетитовые концентраты.

VI. *Изучение продуктов технологической переработки руд и пород.*

Метод контактной микрорентгенографии: 1) определение примесей в керамиках; изучение пораженного шлаком тугоплавкого кирпича; обнаружение примесей ванадия в валунной глине; 2) инженерный контроль за качеством шлаков; 3) ь свинцовом концентрате отличие зерен церуссита и миметизита от кварца и карбонатов; 4) изучение концентрата из кристаллов колумбита; 5) изучение песчанистых хвостов из концентрата вольфрамовой руды; 6) золото в пирите из золотых руд.

ТЕХНИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ КОНТАКТНОЙ МИКРОРЕНТГЕНОГРАФИИ

Методика контактного микрорентгенографического исследования минералов разработана еще слабо. Условия получения микрорентгенограмм не стандартизированы, в литературе не освещаются оптимальные условия съемки. Поэтому ниже кратко указываются основные этапы исследований. Следует подчеркнуть, что разработка методики до сих пор еще тормозится плохой изученностью свойств минералов в рентгеновских лучах. Поэтому необходимо как можно шире изучать этим методом различные минералы, обобщать и накапливать полученный материал. Для исследований методом контактной микрорентгенографии кроме пластинки образца надо иметь источник рентгеновских лучей, камеру для съемки, фотопластинки.

Приготовление образца. В методе контактной микрорентгенографии важно правильно приготовить образец и, в частности, выбрать его толщину, от которой в сильной степени зависит поглощение.

Образец для микрорентгенографии приготавливается аналогично прозрачно-полированным (комбинированным) шлифам, но с соблюдением следующих дополнительных условий: а) толщина шлифа должна точно соответствовать выбранному оптимальному значению и должна быть одинаковой по всей площади; б) подложка должна быть тонкой.

Оптимальная толщина образца зависит от нескольких факторов: состава исследуемых минералов, величины зерен минералов в руде, задач исследования. Фактически оптимальная толщина образца для конкретных руд подбирается экспериментально.

Покровное стекло в качестве подложки вместо предметного используется вследствие того, что последнее сильно поглощает рентгеновские лучи. Покровное стекло (d 0,15—0,2 мм) поглощает нехарактеристические рентгеновские лучи, поэтому оно выполняет также роль фильтра.

Выбор рентгеновского излучения при исследовании минералов. Подбор рентгеновского излучения необходим в связи с тем, что линейные и массовые коэффициенты поглощения каждого элемента поразному изменяются с изменением длины волны рентгеновского излучения. Правильно подобранное излучение позволяет различать несколько минералов по поглощению, выделить наиболее четко детали внутреннего строения отдельных кристаллов, выявить более ясно текстуры и структуры руд, а также в некоторых случаях дает возможность определить количественно содержание

элемента в минерале. Но последняя задача более эффективно решается микрозондовым эмиссионным рентгеновским анализом.

Выбор излучения определяется задачей исследований. При изучении текстур и структур излучение подбирается опытным путем, при диагностике минералов подбор излучения более сложен и требует специального расчета.

При выборе излучения рассчитываются массовые коэффициенты поглощения минералов μ/ρ по формуле

$$\mu/\rho = \sum_{i=p}^{n} \frac{a_i}{100} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i,$$

где n — число элементов, из которых состоит минерал; a — содержание i-элемента, %; $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ — массовый коэффициент поглощения i-элемента.

Значения массовых коэффициентов поглощения для каждого элемента при определенной длине волны рентгеновского излучения берутся из таблиц.

Имея массовые коэффициенты поглощения для нескольких длин волн, можно выбрать излучение, при котором исследуемые минералы будут максимально отличаться по поглощению на микрорентгенограмме.

В тех случаях, когда метод контактной микрорентгенографии используется для диагностики минералов — членов изоморфных рядов, при выборе излучения возможны три варианта.

Первый вариант: в минерале имеется два компонента, сильно влияющих на поглощение рентгеновских лучей. В этом случае выбирается излучение, при котором наблюдается наибольшая разница в массовых коэффициентах поглощения крайних членов изоморфного ряда.

Второй вариант: в минерале имеются три компонента, сильно влияющих на поглощение и находящихся в переменном количестве (например, вольфрамиты). В них железо и марганец по содержанию изменяются в большом интервале, а содержание вольфрама почти постоянно. В этом случае необходимо подбирать излучение таким образом, чтобы разница в массовых коэффициентах поглощения железа и марганца была наибольшая.

Третий вариант: в минерале имеется четыре переменных компонента (например, ряд колумбит — танталит). В этом случае выбирается излучение, при котором проявляется наибольшая разница в массовых коэффициентах поглощения главных для диагностики компонентов (тантал и ниобий в колумбитах и танталитах), а массовые коэффициенты поглощения двух других компонентов (железо и марганец) были близки друг к другу.

Режим просвечивания и время экспонирования. Микрорентгенограммы с минералов получают в следующем режиме просвечивания: напряжение на рентгеновской трубке от 20 до 30 кВ, сила тока от 8 до 12 мА. Качество микрорентгенограмм существенно зависит от экспозиции. Время экспозиции определяется чувствительностью фотопластинок и зависит от интенсивности рентгеновских лучей, от длины волны выбранного излучения, от состава исследуемого минерала и от толщины образца. Наконец, при выборе экспозиции необходимо учитывать характер решаемой задачи.

Процесс получения микрорентгенограмм. Фотопластинка размером примерно 30×30 см помещается на дно камеры эмульсией вверх, а сверху накладывается образец таким образом, чтобы исследуемый участок находился в пределах отверстия диафрагмы. Затем фотопластинка, образец и в некоторых случаях эталон закрепляются зажимами, и камера закрывается.

Камера вставляется в штатив, находящийся перед окном рентгеновской трубки. По истечению времени экспонирования фотопластинка обрабатывается и получается микрорентгенограмма. Дальнейшее изучение микрорентгенограмм проводится с помощью микроскопа. При этом участок, снятый на микрорентгенограмме, необходимо сравнивать с картиной этого участка, наблюдаемой в полированной пластинке образца в отраженном свете.

К фотопластинкам, используемым в микрорентгенографии, предъявляются следующие требования: а) размер зерен эмульсии должен быть предельно малым. Так, для получения разрешающей способности, равной 1000 линий/мм, необходимо, чтобы величина зерна эмульсии была значительно меньше 1 мкм; б) размер зерен эмульсии должен быть одинаковым для того, чтобы зерна одинаково реагировали на падающее излучение; в) чувствительность эмульсии должна быть достаточно высокой; г) слой эмульсии должен быть тонким для того, чтобы уменьшить величину полутени размытости изображения.

Обычно применяются стандартные диапозитивные мелкозернистые пластинки НИКФИ типа МК, разрешение которых равно 375 линий/мм.

Подбор эталона и фотометрирование. Для количественной оценки степени поглощения рентгеновских лучей минералом используют эталоны, которые снимаются одновременно с минералом. Эталоном может быть минерал известного состава или тонкая металлическая фольга в виде ступенчатого клина. Эталон подбирается таким образом, чтобы по степени поглощения рентгеновских лучей он был близок к исследуемому минералу. Так, например, поглощение минералов ряда колумбит— танталит сравнивалось с поглощением медной фольги, толщина которой составляла 0,06 мм, а при исследовании минералов изоморфного ряда ферберит — гюбнерит и сульфосолей использовалась никелевая фольга толщиной 0,025 мм.

Количественное измерение поглощения рентгеновских лучей минералом проводится путем сравнения результатов фотометрирования данного минерала и эталона, снятых одновременно.

Интенсивность рентгеновского излучения, прошедшего через минерал и эталон, фиксируется на микрорентгенограмме в виде почернений, оптическая плотность которых обратно пропорциональна логарифму пропускания. Плотность почернения минерала и эталона на микрорентгенограмме измеряется микрофотометром МФ-2. По площади минерала и эталона значения почернений заметно изменяются, поэтому берется по 20 замеров и рассчитываются средние значения. При расчетах вводятся поправки в связи с тем, что толщина минерала и эталона не одинакова.

РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОСКОП МИР-2 ДЛЯ МЕТОДА ПРОЕКЦИОННОЙ МИКРОРЕНТГЕНОГРАФИИ

Для проведения исследований минералов методом проекционной микрорентгенографии может использоваться портативный рентгеновский микроскоп МИР-2, выпускаемый в СССР (рис. 68).

Источником рентгеновского вольфрамового излучения является отпаянная микрофокусная рентгеновская трубка, дающая расходящийся пучок рентгеновских лучей. Она состоит из катода, выполненного в виде петли, диафрагмы, играющей роль одиночной электростатической линзы, и анода в виде иглы с радиусом закругления менее 0,5 мкм.

Электроны, испускаемые катодом, ускоряются высоким напряжением (3—10 кВ), которое подается на анод рентгеновской трубки от блока питания и, фокусируясь одиночной электростатической линзой на игольчатый анод, затормаживаются на нем, возбуждая рентгеновское излучение. Рентгеновские лучи, проходя через образец, проектируют его теневое изображение на фотопленку. Прямое увеличение образца (рентгеновское), даваемое микроскопом, достигает 150* и зависит от расстояния от источника излучения до образца (1,5—2 мм) и от расстояния от образца до фотопленки (35 или 65 мм в зависимости от применения кассеты или фотокамеры). Диаметр полученного снимка равен 60 мм (в случае применения кассеты) или 24×36 мм (с фотокамерой).

Увеличение регулируется с помощью переходного тубуса. Разрешение микроскопа в основном определяется размером источника излучения и составляет 1 мкм. Выбор и установка определенного участка образца производятся под стереоскопическим световым микроскопом МБС, который одновременно служит и для юстировки прибора.

Питание канала рентгеновской трубки, получение высокого напряжения питание лампы накаливания для подсветки образца при его наблюдении

световом микроскопе осуществляется от блока питания. Анодное напряжение в микроскопе составляет 3—10 кВ, сила тока 5 мА.

Образец для исследования приготавливается в виде тонкого (0,03—0,05 мм) полированного шлифа на покровном стекле. Съемка проводится на рентгеновскую пленку марки РТ-1.

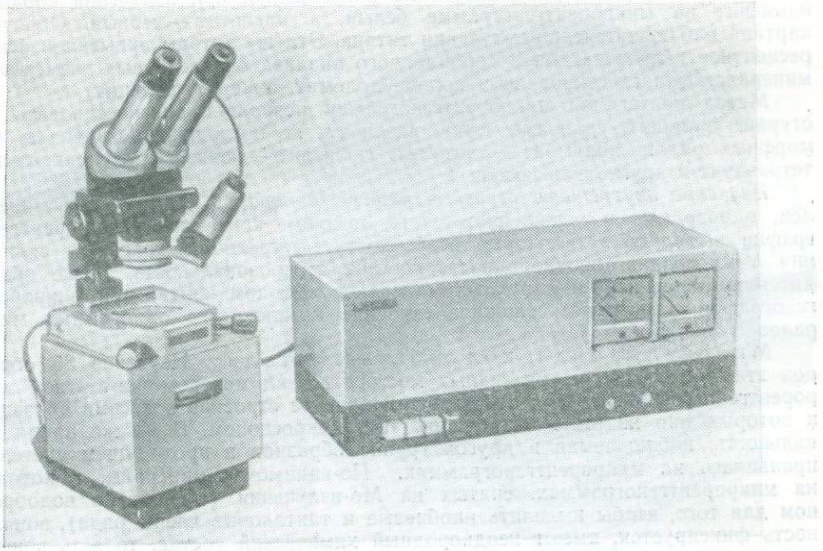


Рис. 68. Рентгеновский микроскоп МИР-2

Микроскоп МИР-2 позволяет в непрозрачных для видимого света минералах выявлять особенности внутреннего строения, форму кристаллов, а также устанавливать текстурно-структурные взаимоотношения минералов в рудах.

В настоящее время в СССР выпускается новый рентгеновский микроскоп-анализатор МИР-3, который позволяет не только получать изображение минерала в рентгеновских лучах, но и количественно оценивать интенсивность рентгеновского излучения, прошедшего через минерал.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНТАКТНОЙ МИКРОРЕНТГЕНОГРАФИИ

Диагностика минералов. При диагностике рудных минералов ведущим методом является изучение их оптических свойств в полированных шлифах. Однако отражательная способность бывает иногда близкой у разных минералов. Для некоторых групп прозрачных минералов при изучении шлифов в проходящем свете также возникают определенные трудности диагностики, связанные с интенсивным окрашиванием минералов, с их метамиктностью и другими свойствами.

Во всех этих случаях методы рентгеновской микроскопии могут дать положительные результаты. Но, к сожалению, в современной практике диагностика обычно ограничивается лишь разделением по поглощению рентгеновских лучей минералов, состав которых приблизительно известен.

При определении минералов по микрорентгенограммам важнейшей диагностической характеристикой является поглощающая способность минералов, легко поддающаяся количественному измерению. Поскольку поглощение изменяется в зависимости от используемого излучения, то в принципе совокупность данных о поглощающей способности минералов при разных длинах волн

дает возможность проводить диагностику минералов методами абсорбционной рентгеновской микроскопии.

В 1958 г. А. С. Ивойлов и Д. Т. Гребенникова впервые методом контактной микрорентгенографии диагностировали берилл, кварц, кальцит, а также молибденит в графитизированных рудах. В 1960 г. С. Гольдштауб и Ж. Шмидт показали, что магнетит и ильменит, трудно различимые в тонком срастании, резко различаются по поглощению: при излучении кобальта ильменит на микрорентгенограмме белый, а магнетит — черный. Обратная картина наблюдается при излучении титана. Эти же авторы применили флюоресцентное излучение для абсорбционного анализа определенных элементов в минералах (диагностировали в породе доломит, анкерит, кальцит).

Метод контактной микрорентгенографии позволяет диагностировать настуран, уранинит, урановые черни, различать по поглощению минералы изоморфных рядов: колумбит — танталит, гюбнерит — вольфрамит, теннантит — тетраэдрит и другие сульфосоли.

Изучение внутреннего строения рудных минералов. Для многих минералов, однородных в отраженном свете, методом контактной микрорентгенографии выявляются некоторые особенности внутреннего строения — включения в минералах, неоднородность состава, микрозональность. Ниже приводятся примеры изучения рудных минералов методом контактной микрорентгенографии, выявившим сложное строение казалось бы однородных минералов.

Минералы ряда колумбит — танталит. Изучение 35 образцов этих минералов из различных месторождений методом контактной микрорентгенографии выявило отчетливое зональное строение в восьми образцах, в которых оно не было обнаружено под микроскопом. В то же время зональность, наблюдаемая в другой группе образцов в проходящем свете, не проявилась на микрорентгенограммах. По-видимому, минералы, в которых на микрорентгенограммах, снятых на Мо-излучении (специально подобранном для того, чтобы выделить ниобиевые и танталовые члены ряда), зональность фиксируется, имеют неоднородный химический состав, то есть зоны в них характеризуются переменным содержанием Ta_2O_5 и Nb_2O_5. В то же время зональная окраска, выявляемая под микроскопом, но не фиксируемая на микрорентгенограммах, не связана с изменением содержаний тантала и ниобия, а скорее всего обусловлена колебаниями содержаний железа и марганца, как это было установлено С. А. Горжевской.

Тот факт, что из числа исследованных колумбитов — танталитов 25% образцов оказались зональными, показывает, что при исследовании необходимо проводить измерения физических и других свойств с учетом неоднородностей в кристаллах, легко выявляемых методом контактной микрорентгенографии.

На микрорентгенограммах отчетливо выявляется ритмичное зональное строение кристаллов, часто с резкими границами зон. В некоторых зонах обнаруживается неоднородное строение за счет механической примеси других минералов или воздействия вторичных процессов. Изредка в зонах наблюдаются следы локальной коррозии. Размеры зон колеблются от 0,01 мм до нескольких миллиметров. Встречаются иногда тонкозональные кристаллы, как манганоколумбит (рис. 69).

По направлению от центра кристалла к наружным его частям наблюдается уменьшение ширины зон, а также намечается тенденция к их осветлению. В пределах некоторых зон, напротив, наблюдается небольшое постепенное осветление по направлению к центру кристалла. В центральной зоне обнаруживается неоднородное строение за счет наличия микровключений других минеральных фаз, при этом оно не фиксируется в отраженном свете. По-видимому, ритмично повторяющиеся зоны обусловлены изменением содержаний Nb_2O_5 и Ta_2O_5.

Фотометрирование позволило измерить степень почернения каждой зоны, а с помощью градуировочного графика оказалось возможным подсчитать отношение $Nb_2O_5/(Nb_2O_5+Ta_2O_5)$ в отдельных зонах.

На графике (рис. 70) видно ритмично-зональное изменение состава, причем отношение $Nb_2O_5/(Nb_2O_5+Ta_2O_5)$ изменяется от 0,38 до 0,8. Следует

только учитывать, что рассчитанный состав отдельных зон является приблизительным. В данном случае изменение состава магноколумбита первично, и наблюдаемая зональность характеризует цикличное изменение концентрации тантала и ниобия в минералообразующей среде во время роста кристалла.

Метод контактной микрорентгенографии позволяет обнаруживать неоднородное зональное строение также у танталитов. В этом проявляется преиму-

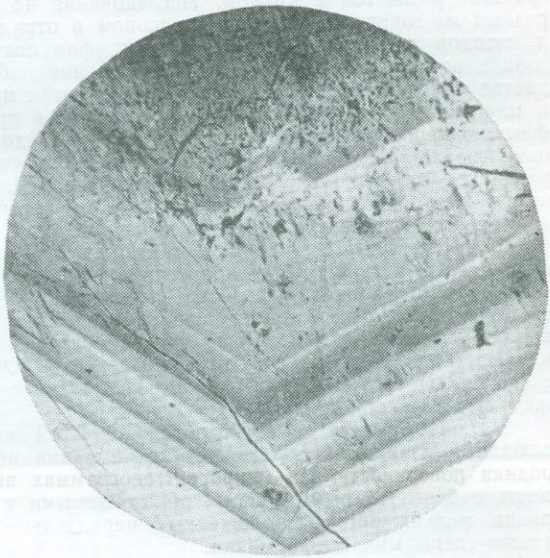
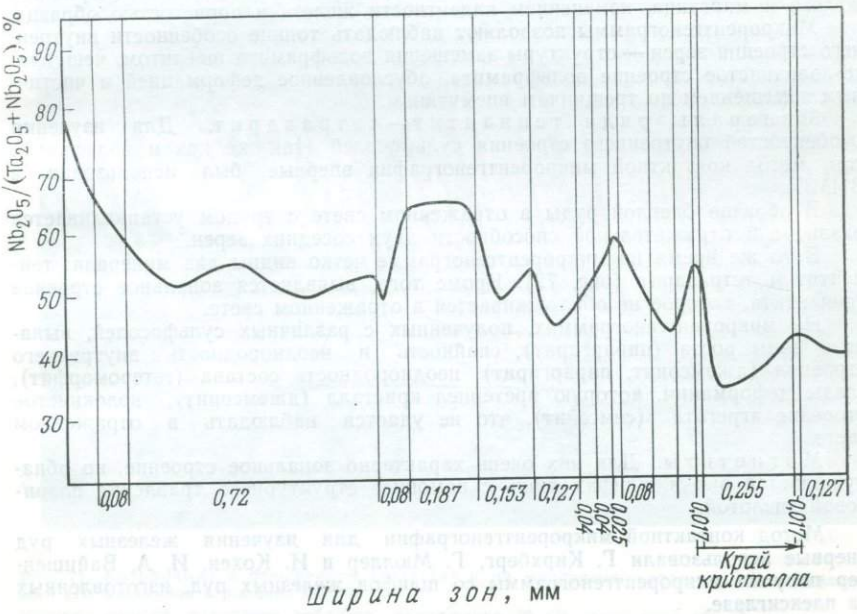


Рис. 69. Ритмичное зональное строение кристалла магноколумбита, выявленное на микрорентгенограмме, снятой с излучением молибдена. Ув. 70.

Условия съемки: напряжение 20 кВ, сила тока 10 мА, экспозиция 35 мин. Толщин пластинки 0,1 мм

Рис. 70. График, отражающий ритмично-зональное изменение состава в кристалле магноколумбита, показанного на рис. 69



ество метода контактной микрорентгенографии по сравнению с травлением, поскольку он позволяет обнаружить особенности внутреннего строения и танталитов, и колумбитов, в то время как, по данным Г. П. Барсанова и В. А. Корнетовой, травятся только танталиты, а по данным А. И. Гинзбурга, — только колумбиты.

Минералы группы вольфрамита. Зональное строение характерно также для вольфрамитов, но обнаруживается оно особенно у непрозрачных разностей с трудом. Исследование 48 образцов вольфрамитов из разных месторождений под микроскопом в отраженном и проходящем свете и методом контактной микрорентгенографии показало следующее: в 18 образцах вольфрамитов, снятых при излучении кобальта, при котором наблюдается максимальная разница в коэффициентах массового поглощения железа и марганца, обнаружено зональное строение в проходящем свете, но оно не фиксировалось на микрорентгенограммах. Следовательно, в этих образцах изменение окраски зон от светло- до темно-красной, по-видимому, связано с различной валентностью железа и марганца. Для двух образцов выявлено внутреннее зональное строение методом микрорентгенографии, причем в проходящем и отраженном свете оно не наблюдалось.

В вольфрамите из кварц-полевошпатовой жилы в грейзенизированных аляскитовых гранитах на микрорентгенограмме обнаружена четкая зональная структура кристалла (рис. 71, *б*), не видимая в проходящем и отраженном свете (рис. 71, *а*). Обращает внимание большое количество зон, разных по ширине (от 0,01 до 0,3 мм) и степени почернения и, вероятно, связанных с изменением содержания основных компонентов. Очевидно, что при оценке состава этого образца нельзя использовать средние значения твердости и отражательной способности.

В вольфрамитах из кварц-полевошпатовой жилы с касситеритом в двуслюдяных сланцах в отраженном свете видна пористая относительно однородная поверхность. На микрорентгенограммах выявляется нечеткая зональность с более темными зонами, образованными в основном за счет концентрации мелких пор, расположенных параллельно граням кристалла, видны также следы микродеформации.

Таким образом, в изученных образцах вскрывается зональность, обусловленная по крайней мере тремя разными причинами: изменением содержаний железа и марганца, изменением валентности железа и пористостью образца.

Микрорентгенограммы позволяют наблюдать тонкие особенности внутреннего строения зерен — структуры замещения вольфрамита щеелитом, чешуйчато-волокнистое строение вольфрамита, обусловленное деформацией и частичным замещением по трещинкам висмутином.

Минералы ряда теннантит—тетраэдрит. Для изучения особенностей внутреннего строения сульфосолей (так же как и вольфрамитов) метод контактной микрорентгенографии впервые был использован в ВИМСе.

В образце блеклой руды в отраженном свете с трудом устанавливается различие в отражательной способности двух соседних зерен.

В то же время на микрорентгенограмме четко видны два минерала: теннантит и тетраэдрит (рис. 72). Кроме того, выявляется зональное строение теннантита, которое не обнаруживается в отраженном свете.

На микрорентгенограммах, полученных с различных сульфосолей, выявлены зоны роста (пираргирит), спайность и неоднородность внутреннего строения (джемсонит, пираргирит), неоднородность состава (гетероморфит), следы деформации, которую претерпел кристалл (джемсонит), волокнистое строение агрегата (семсейит), что не удается наблюдать в отраженном свете.

Магнетиты. Для них очень характерно зональное строение, но обнаруживается оно в шлифах лишь с помощью структурного травления плавиковой кислотой.

Метод контактной микрорентгенографии для изучения железных руд впервые использовали Г. Кирхберг, Г. Мюллер и И. Кохен. И. А. Вайншенкер получил микрорентгенограммы со шлифов железных руд, изготовленных на плексиглазе.

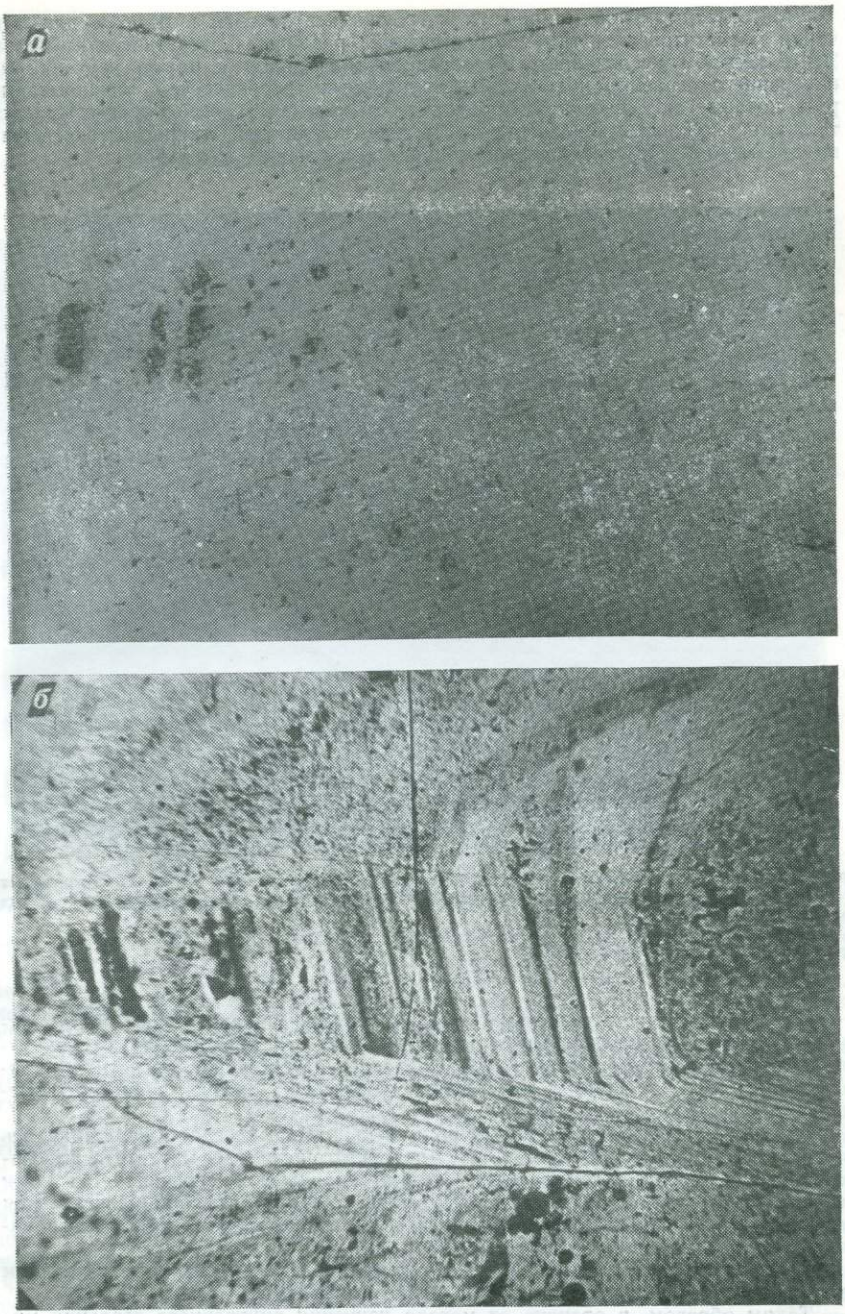


Рис. 71. Вольфрамит в отраженном свете (а) и на микрорентгенограмме (б), выявляющей его зональное строение. Ув. 70.

Условия съемки: излучение кобальта, напряжение 30 кВ, сила тока 10 мА, экспозиция 3 ч. Толщина пластинки 0,083 мм

Метод контактной микрорентгенографии использован в ВИМСе для изучения магнетитовых руд месторождений различных генетических типов. Этим методом исследованы 50 образцов магнетитов с целью изучения их внутреннего строения и текстурно-структурных особенностей магнетитовых руд, которые не удается наблюдать в отраженном свете. Рассматривалась также возможность использования метода контактной микрорентгенографии вместо метода структурного травления при изучении зональности.

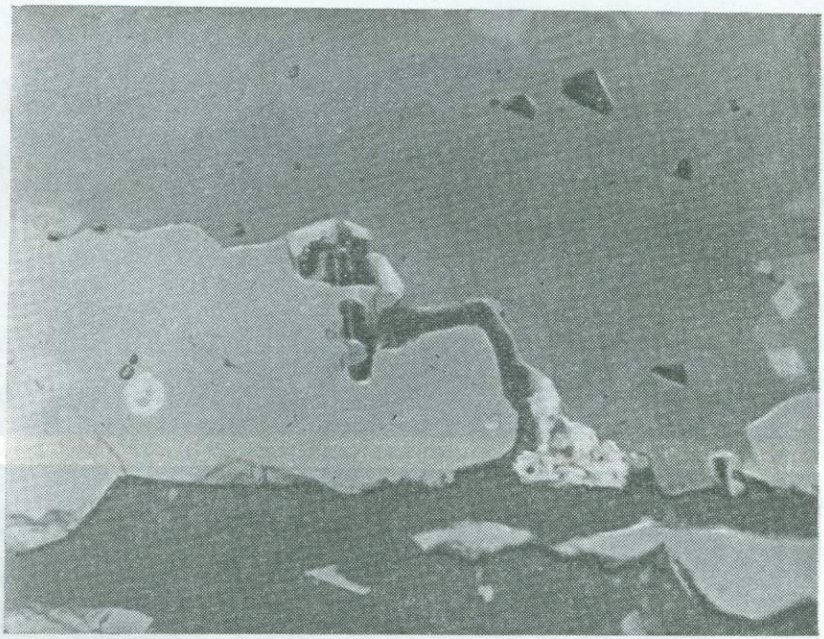


Рис. 72. Микрорентгенограмма образца блеклой руды: теннантит (темный), тетраэдрит (светлый). Выявлено зональное строение теннантита, которое не обнаруживается в отраженном свете. Ув. 70.

Условия съемки: излучение меди, напряжение 30 кВ, сила тока 10 мА, экспозиция 1 ч. Толщина пластинки 0,039 мм

В магнетите из карбонат-магнетитовой руды Нерюндинского месторождения контактная микрорентгенография выявила его колломорфную структуру. На микрорентгенограмме четко вырисовываются почки магнетита радиально-лучистого строения с трещинками синерезиса. Видна пористость отдельных зон сферолитов магнетита.

Многие магнетиты оказались зональными, что не всегда обнаруживалось в отраженном свете. Например, на микрорентгенограмме магнетита из Нерюндинского месторождения видно его кристаллическое строение с четкими зонами роста (рис. 73). В других образцах магнетита хорошо фиксируется «елочная» и послойнозамкнутая зональность, обусловленная чаще всего изменением в составе.

Контактной микрорентгенографией можно выделить различные генерации магнетита, которые нельзя выявить в отраженном свете.

Таким образом, в отличие от метода изучения внутреннего строения минералов в отраженном свете, метод контактной микрорентгенографии позволяет выявлять зональность в тех кристаллах, которые кажутся однородными при обычных исследованиях под микроскопом. Это особенно важно потому,

что для таких кристаллов нельзя проводить корреляцию физических свойств с составом по средним значениям, полученным без учета зональности. Кроме того, этим методом можно определять состав отдельных зон в зональных кристаллах. Наконец, качество полировки не влияет на возможность выявления особенностей внутреннего строения минералов.

Однако микрорентгенография не дает возможности наблюдать микроскопическое строение поверхности кристалла (штриховку граней, фигуры роста и микрорельеф).

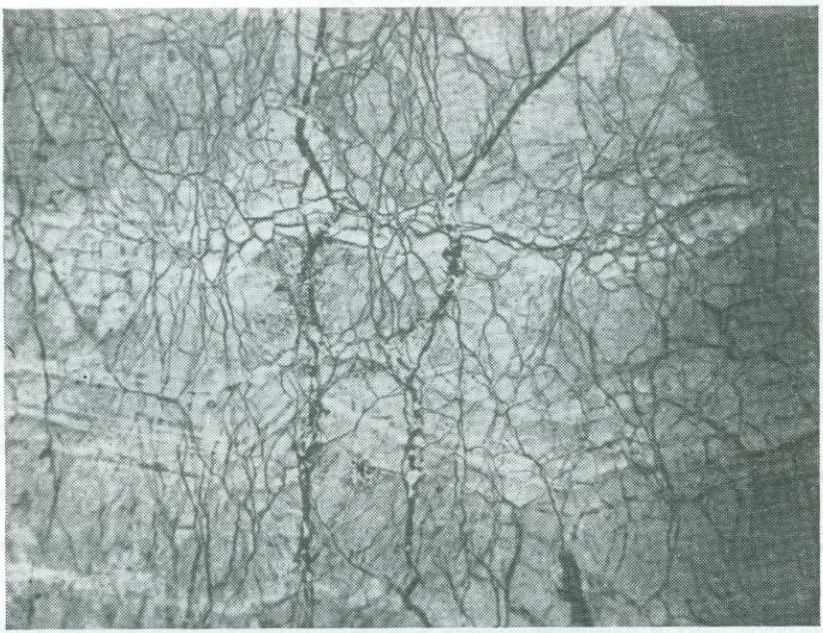


Рис. 73. Микрорентгенограмма, выявившая зональное строение магнетита. Ув. 30

По сравнению с методом травления контактная микрорентгенография позволяет обнаружить особенности внутреннего строения в таких минералах, которые не поддаются травлению, отличается по быстроте и удобству, так как не требует ядовитых реактивов и сохраняет шлиф.

Микрорентгенография при изучении внутреннего строения минералов (степень однородности, микротрещиноватость, распределение включений) помогает восстановить условия их образования.

Изучение текстурно-структурных особенностей руд. Впервые в минералогии для изучения текстур и структур руд рентгеновские лучи использованы в ВИМСе. Применение метода контактной микрорентгенографии для исследования текстурно-структурных особенностей руд вызвано тем, что выявление этих особенностей имеет большое практическое значение при изучении рудных месторождений. Не менее важно изучение текстур и структур при выборе наиболее эффективных методов обогащения и опробования руд. В этом случае микрорентгенография является по существу разделом минераграфии. При изучении текстур и структур руд метод контактной микрорентгенографии дает хорошие результаты, но при этом требуется всестороннее микроскопическое исследование образца в отраженном, а иногда и в проходящем свете.

Урановые руды. При изучении текстурно-структурных особенностей урановых руд используются прежде всего возможности метода контактной

микрорентгенографии выделить по поглощению рентгеновских лучей урановые минералы среди минералов с близкой отражательной способностью, определить урановые минералы в тех рудах, где они плохо видны в отраженном свете (это прежде всего относится к битуминозным урановым рудам). Кроме того, этим методом можно определить форму зерен урановых минералов, а по ним установить, уранинит это или настуран.

Ниже на примерах урановых руд проиллюстрированы возможности микрорентгенографии.

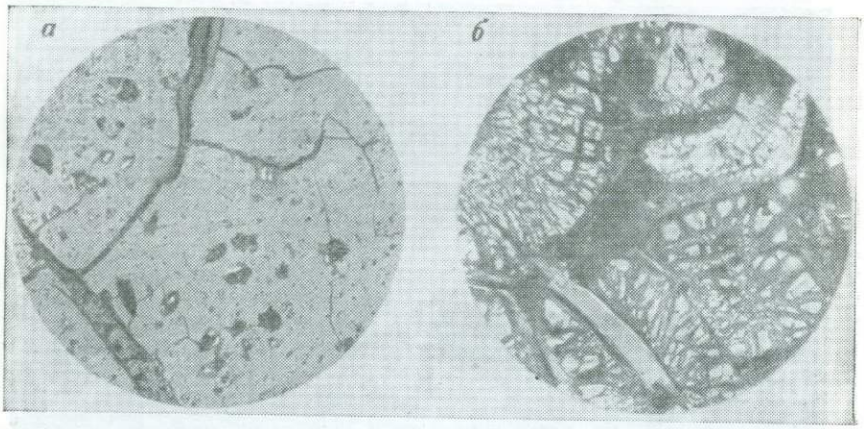


Рис. 74. Выделения настурана в антраксолите:
а — мелкие выделения в отраженном свете; *б* — четкие белые выделения на микрорентгенограмме. Ув. 70.
Условия съемки: излучение меди, напряжение 30 кВ, сила тока 10 мА, экспозиция 8 мин. Толщина пластинки 0,05 мм

Исследовался образец урансодержащего антраксолита с анкеритом в бретизированных и пиритизированных песчаниках. Образец относится к рудам настуран-кальцитовой парагенетической ассоциации. Под микроскопом в отраженном свете трудно установить как форму нахождения уранового минерала в антраксолите, так и текстурные и структурные особенности руды (рис. 74, *а*).

В то же время на микрорентгенограмме того же участка (рис. 74, *б*) выделения уранового минерала четко отличаются от битума и карбоната. Видно также, что антраксолит образует неполные псевдоморфозы по настурану без механического перемещения его реликтов. По микрорентгенограмме четко восстанавливается первоначальный облик агрегата колломорфных почковидных образований настурана с трещинками синерезиса (по которым началось замещение почек антраксолитом). Интересно сравнение микрорентгенограммы с микрорадиографией того же участка, которая, фиксируя выделения уранового минерала, не дает такой полной и четкой картины его распределения и формы выделения.

Таким образом, микрорентгенография помогает установить форму нахождения урана в урансодержащем антраксолите, структурные и текстурные особенности руды и тем самым позволяет с большой достоверностью решать ряд генетических вопросов.

В образце урановосного битума из эпигенетических образований в осадочных породах при наблюдении в отраженном свете видна обильная мелкая вкрапленность настурана, беспорядочно рассеянная в нем, и большое количество пирита, расположенного по оолитоподобным поверхностям.

На микрорентгенограммах в битуме выявляются реликты оолитов, при-

чем видно, что битум заместил оолитовый известняк. С помощью микрорентгенографии удалось установить форму нахождения настурана в руде. Хорошо видно, что настуран рассеян в битуме довольно равномерно, битум с настураном цементирует реликты оолитов. На других участках вскрывается приуроченность рудного вещества к оваловидным концентрам в битуме, т. е. настуран распределен по оолитоподобным поверхностям (рис. 75).

Сравнение данных микроскопического и микрорентгенографического исследований позволяет обнаружить сходство оолитовой структуры настурана в битуме со структурой вмещающих пород.

При изучении урановых руд методом контактной микрорентгенографии установлена брекчиевая, брекчиевидная и брекчиевидно-полосчатая текстуры руд и колломорфно-крустификационная структура, диагностированы уранинит и настуран по форме выделений, установлены генерации настурана и т. п.

Железные руды. В образце бедной железной руды, сложенной кальцитом и мелкими ромбоэдрическими зернами доломита, по трещинкам в карбонатитах развиты гидроксиды железа. В отраженном свете в одних участках гидроксиды железа видны как светло-серые выделения, часто оконтуривающие зерна карбоната, в других — они близки по отражательной способности к карбонату и не выделяются на его фоне. На микрорентгенограмме, полученной с образца, наблюдается приуроченность гидроксидов железа к сети крупных и тонких нитеобразных трещин (рис. 76). Крупные трещины, заполненные гидроксидом железа, разбивают породу как бы на отдельные блоки. Соответственно текстура породы местами приближается к брекчиевидной. Обломки породы имеют остроугольную форму. Это свидетельствует о том, что здесь не было существенного развития метасоматических процессов и значительных тектонических перемещений. Мельчайшие волосовидные микропрожилки, не фиксируемые в отраженном свете, пронизывают породу в различных направлениях, имеют ветвистую форму и в основном развиваются по границам зерен карбоната, повторяя их форму.

Определение содержания основных компонентов в минералах. При определении состава минералов контактная микрорентгенография применяется в тех случаях, когда надо получить либо качественную, либо приблизительную количественную оценку содержания основных компонентов в минералах.

И. С. Ивойлов и Е. Б. Сельдишева впервые в СССР применили этот метод для количественного анализа некоторых минералов. Ими проводились опыты по определению содержания тантала и ниобия в отдельных зернах колумбитов и танталитов. Предварительно по литературным данным были построены графики, показывающие зависимость логарифма относительного ослабления рентгеновского излучения в эталонах и в исследуемом образце от содержания в них Ta_2O_5 и Nb_2O_5. Затем излучение определенной длины волны пропускали через шлифы, приготовленные из брикетов, содержащих зерна минералов и эталонов. Полученную микрорентгенограмму фотометрировали и определяли соотношение интенсивностей излучения минерала и эталона и по аналитическим графикам находили содержание Nb_2O_5 и Ta_2O_5. По сравнению с данными рентгеноспектрального анализа расхождения при определении Ta_2O_5 составляли 5—10% (относительных), а при определении Nb_2O_5 — 10—15%.

Разработанная в ВИМСе методика количественной оценки поглощения рентгеновских лучей минералами и установленные оптимальные условия съемки позволили провести диагностику и изучение состава минералов трех изоморфных рядов: колумбит — танталит, ферберит — гюбнерит, теннантит — тетраэдрит. Было исследовано 16 образцов ряда колумбит — танталит с изучением молибдена. По результатам фотометрирования микрорентгенограмм химически охарактеризованных образцов были построены градуировочные графики (рис. 77). По оси абсцисс откладывалось отношение $Nb_2O_5/(Nb_2O_5+Ta_2O_5)$, а по оси ординат — разность почернений эталона и минерала с поправкой на толщину, выраженную в процентах. При обработке полученных данных методом математической статистики определялись коэффициенты корреляции, абсолютные среднеквадратичные и относительные ошибки, а также 95%-ные доверительные пределы.

Точно также исследовались 25 образцов вольфрамитов из различных месторождений и образцы ряда теннантит — тетраэдрит. Съемка проводилась при излучении кобальта с эталоном из никелевой фольги, а для блеклых руд при излучении хрома. Построение градуировочного графика, математические расчеты осуществлялись так же, как для минералов ряда колумбит — танталит, что позволило определить их состав.

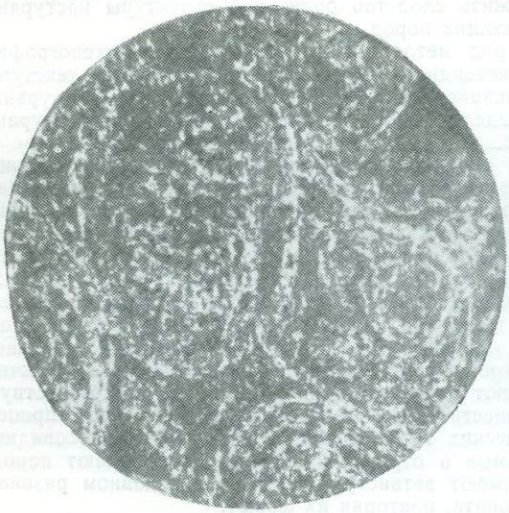
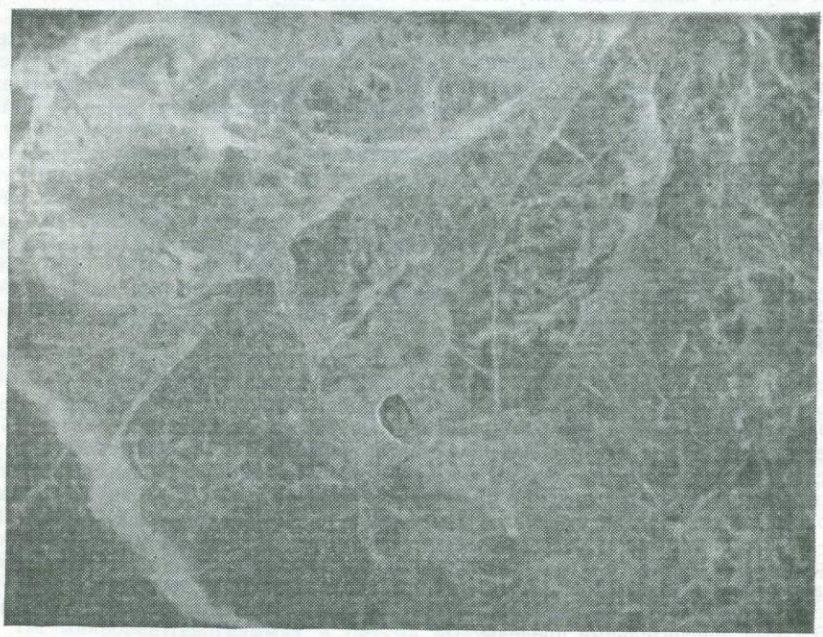


Рис. 75. Микрорентгенограмма, выявившая расположение выделений настурана по оолитоподобным концентратам в битуме. Ув. 70.
Условия съемки: излучение меди, напряжение 20 кВ, сила тока 10 мА, экспозиция 5 мин. Толщина пластинки 0,07 мм

Рис. 76. Микрорентгенограмма, показывающая сеть турьитовых прожилков в карбонатной породе. Ув. 18



Количественное определение минералов в смесях и изучение продуктов технологической переработки. В 1958 г. А. С. Ивойлов и Д. Т. Гребенникова предложили производить подсчет зерен минералов в шлифе по микрорентгенограмме, используя линейный и площадный методы. Они исследовали смесь, состоящую из ильменита, хромита, танталита и титаномагнетитовые концентраты. В 1964 г. А. С. Ивойлов и Е. В. Сельдищева применили абсорбционную микрорентгенографию для количественного анализа некоторых минералов. В качестве примера ими исследовалась смесь монацита и ксенотима. Эти два минерала при величине зерна 0,15 мм плохо отличаются оптически, но по поглощению рентгеновских лучей они легко различимы.

За рубежом метод контактной микрорентгенографии широко применяется в технической петрографии. Так, Е. Кохен разработал методику микрорентгенографического исследования железных руд и шлаков. Его целью было изучение распределения железа в низкокачественных железных рудах и шлаках. Им показана возможность применения микрорентгенографии для контроля за качеством шлака, позволяющего в процесс спекания тонкозернистых железных руд с коксом следить за получающимся продуктом. Если образуется магнетит или гематит, то процесс спекания происходит нормально, в случае же повышения температуры спекания образуются силикаты железа, что осложняет доменный процесс. Им было также показано, что контактная микрорентгенография является быстрым методом, позволяющим осуществлять надежный контроль за содержанием ценного компонента при различных технологических процессах.

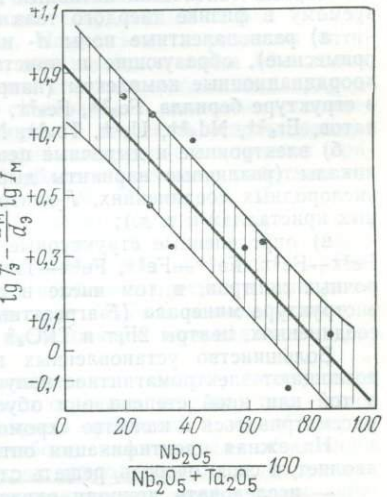


Рис. 77. Градуировочный график для минералов ряда колумбит — танталит, полученный при их съемке с минералом-эталоном (излучение молибдена).

Точками обозначены исследованные образцы

В золотых рудах из Танганьики Е. Кохен и И. Шлоегл смогли выявить мелкие зерна золота в пирите, которые трудно различить под микроскопом. Однако по поглощению рентгеновских лучей они сильно различаются, так как у золота очень высокий коэффициент поглощения. Следовательно, контактную микрорентгенографию целесообразно применять для быстрого определения содержания золота в концентрате.

Таким образом, метод контактной микрорентгенографии дает возможность получать новую информацию при изучении внутреннего строения минералов, текстурно-структурных особенностей руд и при количественном определении компонентов в минералах, что позволяет рекомендовать его для исследования вещественного состава руд.

Метод контактной микрорентгенографии, хотя и не является самостоятельным при изучении минералов и руд, существенно дополняет данные, получаемые всеми обычными методами. При определении основных компонентов в минералах контактная микрорентгенография не заменяет химический и электронно-зондовый методы, но благодаря своей простоте может помочь минералогам получить новые сведения о составе рудных минералов в шлифах.

13. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Оптическая спектроскопия — один из эффективных методов исследования тонких конституционных особенностей и обусловленных ими кристалло-

оптических свойств минералов, в частности их окраски и плеохроизма.

Основной задачей оптико-спектроскопических исследований является установление природы и объяснение кристаллохимических моделей оптически активных центров, селективно поглощающих излучение оптического диапазона — ближней ультрафиолетовой (180—380 нм), видимой (380—700 нм) и ближней инфракрасной (700—2500 нм) областей электромагнитного спектра.

Термин «оптически активный центр», идентичный по содержанию используемому в физике твердого тела понятию «центр окраски», объединяет:

а) разновалентные ионы *d*- и *f*-элементов (как видообразующие, так и примесные), образующие в кристаллической структуре минерала различные координационные комплексы (например, Fe_6^{3+}, Fe_6^{2+}, Cr_6^{3+}, V_6^{3+}, Mn_6^{3+} в структуре берилла, Fe_8^{2+}, Fe_6^{3+}, Cr_6^{3+}, Ti_6^{3+}, Mn_8^{2+}, Mn_6^{3+} в структуре гранатов, Er_8^{3+}, Nd_8^{3+}, U_8^{4+}, Tb_8^{3+}, Nb_8^{4+}, Fe_4^{3+} и др. в структуре циркона);

б) электронные и дырочные центры окраски, свободные неорганические радикалы (различные варианты дырочных центров O^- в силикатах и других кислородных соединениях, *F*-центры во флюорите, апатите, щелочно-галоидных кристаллах и т. д.);

в) определенные структурные комбинации ионов *d*- и *f*-элементов (пары Fe^{3+}—Fe^{3+}, Fe^{2+}—Fe^{3+}, Fe^{2+}—Ti^{4+}, Ti^{3+}—Ti^{4+} и др.) или электронных и дырочных центров, в том числе в сочетании с другими ионами или атомами в структуре минерала (*F*-агрегатные: *R*-, *M*- и *N*-центры в щелочногалоидных соединениях, центры $2F_i^-$ и TRO_2^0 во флюоритах и т. д.).

Большинство установленных в минералах оптически активных центров поглощают электромагнитное излучение видимого диапазона, вследствие чего в той или иной степени они обусловливают окраску минерала, т. е. могут рассматриваться в качестве «хромофорных центров».

Надежная идентификация оптически активных центров в минералах позволяет, в свою очередь, решать следующие задачи:

— исследовать природу окраски минералов, в том числе для каждого изучаемого минерального индивида или отдельных участков последнего в случае зонального или секториального его строения;

— выявлять тонкие кристаллохимические особенности минералов, в том числе определять характер изоморфных замещений для *d*- или *f*-элементов, их распределение по структурно неэквивалентным позициям (упорядочение), устанавливать валентное (зарядовое) состояние и структурное положение оптически активных центров и локальную симметрию вмещающих их структурных позиций (координационных полиэдров) и т. д.;

— использовать отдельные виды оптически активных центров или их определенные сочетания в качестве типоморфных признаков полигенных минералов, а также в качестве геохимических или генетических индикаторов и на этой основе разрабатывать прогнозные и поисково-оценочные критерии;

— прогнозировать кристаллооптические и другие свойства синтетических минералов, особенно высококачественных синтетических аналогов природных драгоценных камней.

Первые работы по окраске природных минералов, основанные на исследовании оптических спектров поглощения, начали появляться во второй половине XIX века: в 1866 г. А. Черч, а в 1869 г. Г. Сорби впервые изучили спектры поглощения ювелирных цирконов. Большое значение для развития представлений о природе окраски минералов имели спектроскопические работы А. Найбла, О. Вейгеля, Э. Верри и особенно Г. О. Вильда, опубликовавшего серию работ по оптической спектроскопии драгоценных камней.

Проблеме изучения природы окраски минералов особое внимание уделял А. Е. Ферсман. Написанная им в 1936 г. монография «Цвета минералов» является обобщением имевшихся к тому времени данных по сопоставлению химизма и окраски минералов, а также по изучению оптических спектров природных соединений. Следующий период в изучении природы окраски минералов в нашей стране начался в 40-х годах работами С. В. Грум-Гржимайло и Н. М. Меланхолина, в которых исследование окраски природных кристаллов основывалось на измерениях их оптико-спектроскопических характеристик, что поставило проблему цвета минералов на прочную экспериментальную основу. Интерпретация оптических спектров минералов на этом эта-

пе носила эмпирический характер, что, однако, позволило обобщить и выделить «типичные кривые поглощения» различных хромофорных ионов, образующих различные координационные комплексы. Минералогические итоги этих исследований обобщены В. С. Соболевым, Г. П. Барсановым и М. Е. Яковлевой.

Современное понимание природы окраски минералов связано с изучением типов оптического поглощения (типов оптических спектров), детальным расчетом и интерпретацией спектров с позиций современных теорий и методических приемов оптической спектроскопии. Новый этап в развитии оптической спектроскопии природных минералов, начавшийся с конца 50-х годов, характеризуется интенсивными исследованиями спектров поглощения природных кристаллов, выполненными в широком спектральном диапазоне с применением криогенной и поляризационной техники, и широким использованием при интерпретации оптических спектров теорий электронного строения кристаллического вещества. Достижения в этой области связаны с работами советских (А. С. Марфунин, А. Н. Платонов, Я. М. Нюссик, А. И. Бахтин, О. Н. Бокша, Д. Т. Свиридов и др.) и зарубежных ученых (Р. Дж. Бернс, С. Кларк, П. Мэннинг, В. Уайт, Дж. Фэй, К. Нассау, К. Лангер, Г. Р. Россман, П. М. Бэлл и др.). В результате исследований был не только выработан общий методический подход к решению проблемы цветности минеральных соединений, но и значительно расширен круг задач и возможностей оптической спектроскопии применительно к исследованию природных минералов.

В основе современной интерпретации оптических спектров поглощения минералов лежат выводы теорий электронного строения твердого тела — теории кристаллического поля, теории молекулярных орбиталей и зонной теории [35, 46, 78], причем первые две являются наиболее важными для объяснения самых распространенных в оптических спектрах природных минералов-диэлектриков типов полос поглощения — полос кристаллического поля и полос переноса заряда. Зонная теория твердого тела используется в основном для объяснения кристаллооптических свойств минералов, обладающих высоким отражением, т. е. характеризующихся металлическим, ковалентно-металлическим и ковалентным типами химической связи («рудные минералы»).

Спектры (полосы) кристаллического поля, обусловленные электронными переходами внутри незаполненных *d*- или *f*-оболочек ионов переходных металлов, лантаноидов и актиноидов, находят объяснение в рамках теории кристаллического поля. Предполагается, что координационный комплекс можно рассматривать как систему, состоящую из центрального атома (иона) и окружающих его отрицательно заряженных атомов (ионов), именуемых лигандами, влияние которых на электронное строение центрального атома является чисто электростатическим, т. е. сводится к созданию вокруг центрального атома электростатического поля определенной симметрии и напряженности. Основной эффект влияния поля лигандов на центральный атом (ион) — это расщепление электронных термов последнего.

В ионах переходных элементов, лантаноидов и актиноидов *d*- и *f*-электроны практически не экранированы от лигандов, вследствие чего электрический потенциал поля лигандов (кристаллического поля) может искажать энергетический спектр *d*- или *f*-орбит: их термы расщепляются на ряд дискретных энергетических уровней. Величина и порядок расщепления уровней определяются величиной и знаком силы кристаллического поля Dq, зависящей от природы лигандов, их количества (координационного числа) и заряда, межионных расстояний, геометрии комплекса (его локальной симметрии). Качественное определение характера расщепления уровней в кристаллическом поле определенной симметрии и выработка правил отбора для электронных переходов между этими уровнями осуществляется с помощью теории групп.

Электронные переходы между расщепленными *d*- или *f*-уровнями сопровождаются появлением в оптическом спектре кристалла характерных полос поглощения, которые называются полосами кристаллического поля, а вся система полос каждого иона — спектром кристаллического поля. Число полос в спектре определяется числом уровней, а их спектральное положение — энер-

гией соответствующих электронных переходов. Интенсивность полос поглощения зависит от спектроскопических характеристик уровней: полосы, связанные с переходами между уровнями одинаковой мультиплетности (разрешенными по спину), имеют интенсивность на порядок или два выше, чем полосы, обусловленные переходами между уровнями различной мультиплетности (запрещенными по спину). При расщеплении терма ^5D иона Fe^{2+} в кристаллических полях различной симметрии (рис. 78) для конфигурации $3d^6$ возможен

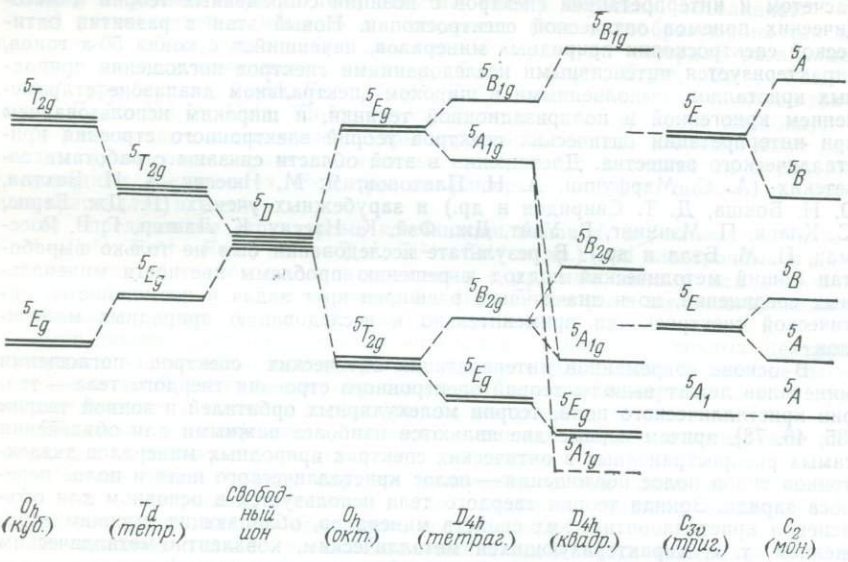


Рис. 78. Схема расщепления терма ^5D (конфигурация $3d^6$) в кристаллических полях различной симметрии:

O_h, T_d, D_{4h}, C_{3v}, C_2 — точечные группы симметрии по Шенфлису. Типы комплекса: куб. — кубический; тетр. — тетраэдрический; окт. — октаэдрический; тетраг. — тетрагональный; квадр. — квадратный; мон. — моноклинный

только один разрешенный переход: $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в октаэдрическом поле и $^5E \rightarrow {}^5T_2$ в тетраэдрическом (координационное число КЧ=4) и кубическом (КЧ=8) полях. Все остальные квинтет-триплетные ($^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, например) или квинтет-синглетные ($^5T_{2g} \rightarrow {}^5A_1$) запрещены по спину, и соответствующие им полосы поглощения в оптических спектрах обладают слабой интенсивностью. Понижение локальной симметрии кристаллического поля вследствие искажения координационных полиэдров, содержащих ионы Fe^{2+}, приводит к дополнительному расщеплению уровней основного $^5T_{2g}$ и возбужденных состояний.

На рис. 79 показан характер оптических спектров иона Fe^{2+} (полос квинтет-квинтетных переходов) в зависимости от координации и локальной симметрии координированных полиэдров в структуре минералов.

В оптических спектрах многих природных минералов, содержащих ионы переходных металлов, часто наблюдаются интенсивные полосы поглощения, не объяснимые с позиций теории кристаллического поля. Эти полосы, оказывающие весьма существенное, а порой и решающее влияние на характер окраски и плеохроизма кристаллов, связываются с процессами переноса заряда между лигандами и центральным ионом металла (перенос заряда типа $L \rightarrow M$) или между разновалентными ионами переходных металлов (перенос заряда типа $M \rightarrow M$). Появление полос может быть объяснено с позиций теории молекулярных орбиталей, которая рассматривает координационный комплекс как единую квантово-механическую систему, включающую атомные орбиты как центрального металлического иона, так и окружающих его лигандов: орбиты металлического иона, взаимодействуя с лигандными орбиталями

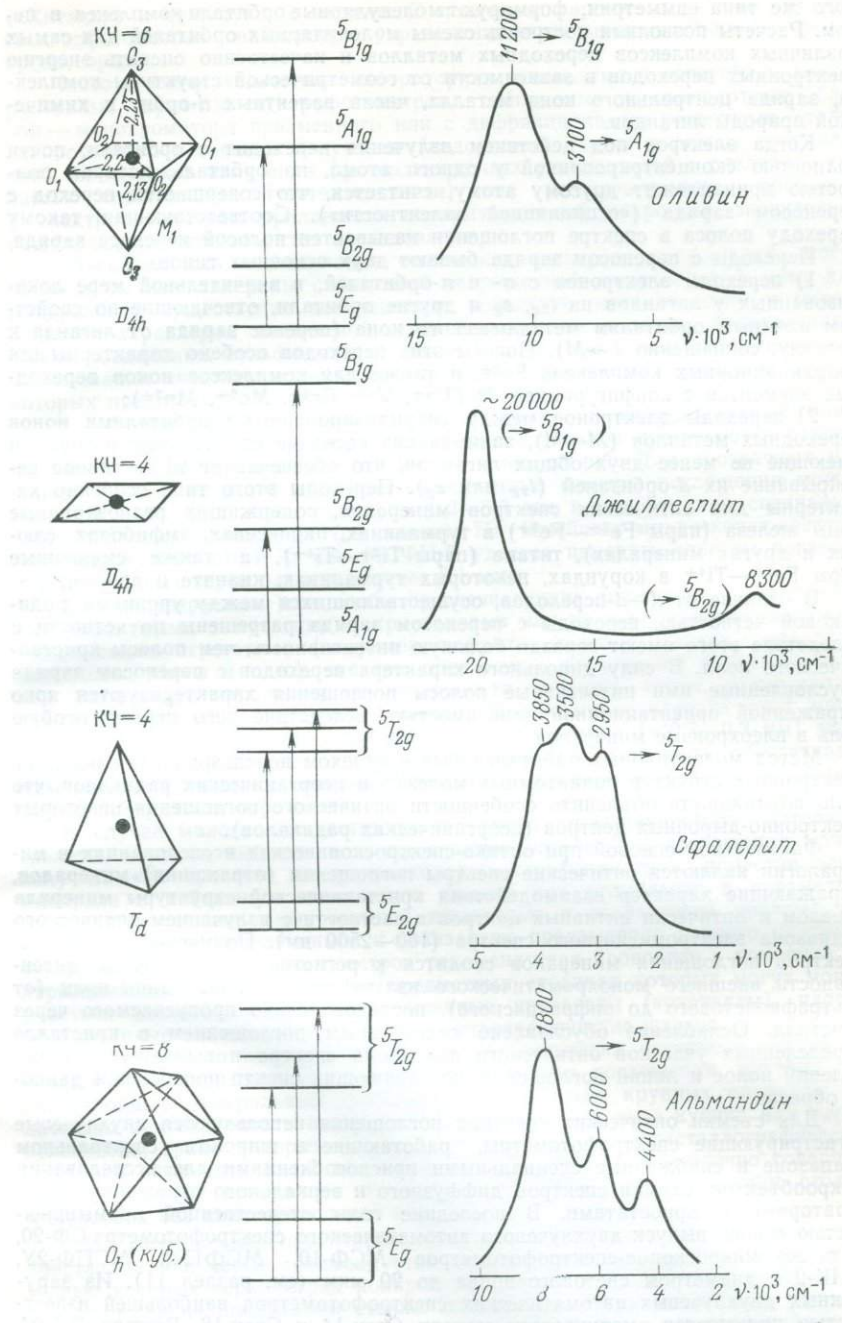


Рис. 79. Зависимость спектров поглощения (полосы перехода $^5T_2 \rightarrow {}^5E$) Fe^{2+}-содержащих минералов от координации ионов Fe^{2+} в их структурах

того же типа симметрии, формируют молекулярные орбитали комплекса в целом. Расчеты позволили построить схемы молекулярных орбиталей для самых различных комплексов переходных металлов и качественно оценить энергию электронных переходов в зависимости от геометрической структуры комплекса, заряда центрального иона металла, числа валентных d-орбит и химической природы лигандов.

Когда электрон под действием излучения переходит с орбитали, почти полностью сконцентрированной у одного атома, на орбиталь, которая полностью принадлежит другому атому, считается, что совершается переход с переносом заряда («осцилляцией валентности»). Соответствующая такому переходу полоса в спектре поглощения называется полосой переноса заряда.

Переходы с переносом заряда бывают двух основных типов.

1) переходы электронов с σ- и π-орбиталей, в значительной мере локализованных у лигандов на t_{2g}, e_g и другие орбитали, отвечающие по свойствам атомным орбиталям металлического иона (перенос заряда от лиганда к металлу, сокращенно $L \rightarrow M$). Полосы этих переходов особено характерны для координационных комплексов Fe^{3+}, а также для комплексов ионов переходных элементов с конфигурацией d^0 (Ti^{4+}, V^{5+}, Cr^{6+}, Mo^{6+}, Mn^{7+});

2) переходы электронов между гибридизированными орбиталями ионов переходных металлов ($M \rightarrow M$), занимающих соседние структурные позиции и имеющие не менее двух общих лигандов, что обеспечивает эффективное перекрывание их d-орбиталей (t_{2g} или e_g). Переходы этого типа особенно характерны для оптических спектров минералов, содержащих разнозарядные ионы железа (пары Fe^{2+}—Fe^{3+}) в турмалинах, пироксенах, амфиболах, слюдах и других минералах), титана (пары Ti^{3+}—Ti^{4+}), а также смешанные пары Fe^{2+}—Ti^{4+} в корундах, некоторых турмалинах, кианите и др.

В отличие от d—d-переходов, осуществляющихся между уровнями с одинаковой четностью, переходы с переносом заряда разрешены по четности и вследствие этого имеют гораздо большую интенсивность, чем полосы кристаллического поля. В силу дипольного характера переходов с переносом заряда обусловленные ими интенсивные полосы поглощения характеризуются ярко выраженной ориентационной зависимостью, вследствие чего играют особую роль в плеохроизме минералов.

Метод молекулярных орбиталей был с успехом использован для расчетов электронных структур полиатомных молекул и неорганических радикалов, что дало возможность объяснить особенности оптического поглощения некоторых электронно-дырочных центров (неорганических радикалов).

Фактической основой при оптико-спектроскопических исследованиях в минералогии являются оптические спектры поглощения (отражения) минералов, выражающие характер взаимодействия кристаллической структуры минерала в целом и оптически активных центров в частности с излучением оптического диапазона электромагнитного спектра (180—2500 нм). Получение оптических спектров поглощения минералов сводится к регистрации ослабления интенсивности внешнего монохроматического излучения различных длин волн (от ультрафиолетового до инфракрасного), последовательно пропускаемого через кристалл. Ослабление обусловлено селективным поглощением в кристалле определенных участков оптического диапазона спектра и выражается в появлении полос и линий поглощения, составляющих спектр поглощения данного образца.

Для съемки оптических спектров поглощения используются двухлучевые регистрирующие спектрофотометры, работающие в широком спектральном диапазоне и снабженные специальными приспособлениями для исследования микрообъектов, съемки спектров диффузного и зеркального отражения, поляризаторами и криостатами. В последние годы отечественной промышленностью освоен выпуск двухлучевого автоматического спектрофотометра СФ-20, а также микроскопов-спектрофотометров МСФ-10, МСФП-2, МСПФ-2У, МИК-2 с диаметром светового зонда до 20 мкм (см. раздел 11). Из зарубежных двухлучевых автоматических спектрофотометров наибольшей известностью пользуются американские модели Cary-14 и Cary-16, Becman DK-2A и Becman Akta-M4 (200—300 нм), приборы английской фирмы «Перкин Элмер», западногерманских фирм «Оптон» и «Лейтц», некоторые японские

(«Хитачи») и французские модели. В последнее время новейшие модели спектрофотометров снабжаются управляющими и вычислительными микропроцессорами.

Часто в минералогических лабораториях используются несерийные конструктивные варианты спектрофотометров, собираемые из стандартных блоков — монохроматора призменного или с дифракционными решетками, стабилизированного источника излучения (водородной лампы и лампы накаливания), приемников излучения (фотоэлектронных умножителей с различной областью спектральной чувствительности) и регистрирующих приборов. К спектрофотометрам прилагается поляризационный микроскоп, значительно расширяющий круг объектов исследования.

Объектами для исследования оптических спектров поглощения могут служить любые минералы с шириной запрещенной зоны более 1 мкм; для минералов с существенно ковалентным, ковалентно-металлическим и металлическим характером химической связи (самородные металлы, интерметаллические соединения, сульфиды и их аналоги и др.) оптико-спектроскопические исследования сводятся к изучению спектров зеркального отражения, анализ которых представляет самостоятельную проблему.

В зависимости от размеров и степени прозрачности исследуемых минеральных индивидов или поликристаллических агрегатов применяются различные способы съемки оптических спектров поглощения. Для прозрачных или хорошо просвечивающих образцов качественные спектры поглощения можно получить даже для зерен размером 0,2—0,3 мм в шлифах или специально приготовленных препаратах (см. ниже). На новейших микроскопах-спектрофотометрах типа МСФ-10 или МСФП-2 удается измерять спектры поглощения прозрачных зерен размером менее 0,1 мм.

Для непрозрачных или слабо просвечивающих минералов, представленных дефектными замутненными кристаллами или поликристаллическими мелкозернистыми агрегатами (например, нефриты, полевые шпаты, лазуриты, халцедоны, яшмы и т. п.), спектры оптического поглощения получают методом диффузного отражения от поверхности порошка, скола, полированной или матированной поверхности образца. В некоторых случаях этот метод используют для получения оптических спектров мелких (<0,2—0,3 мм) зерен прозрачных минералов при достаточном количестве материала, обеспечивающем возможность приготовления необходимых препаратов с достаточной площадью поверхности отражения.

В случае малого количества исследуемого тонкозернистого материала (налеты, корочки, выцветы и т. п.) спектры оптического поглощения можно получить «на просвет» на микроскопах-спектрофотометрах, поместив зерна минерала в небольшую стеклянную кювету или углубление в предметном стекле, наполненные иммерсионной жидкостью с показателем преломления, максимально приближающимся к показателю преломления данного минерала.

Измерения оптических спектров рекомендуется проводить с помощью поляризационных микроскопов, на предметных столиках которых могут монтироваться достаточно крупные прозрачные препараты (кристаллы), плоскополированные пластинки или обычные петрографические шлифы.

Максимальную информацию о природе оптически активного центра получают из поляризованных спектров оптического поглощения, поэтому для анизотропных минеральных индивидов сравнительно крупных размеров желательно приготавливать полированные препараты в виде кубика или параллелепипеда, грани которых параллельны основным кристаллографическим осям или осям оптической индикатрисы. При наличии достаточно совершенных прозрачных кристаллов последние монтируют на предметном столике микроскопа без предварительной обработки.

Для изготовления ориентированных препаратов из мелких (менее 1 мм) кристаллов или зерен рекомендуется использовать эпоксидные смолы, с помощью которых зерно перед полировкой жестко фиксируется в необходимой ориентировке на предметном стекле. Эпоксидные смолы могут быть рекомендованы также для изготовления плоскополированных препаратов (пластинок) из мелких зерен изотропных минералов (гранаты, шпинели и др.), имеющих неправильную форму (окатанные зерна, осколки зерен и др.).

При съемке оптических спектров минералов в петрографических шлифах важной методической задачей является выбор наиболее информативных разрезов (сечений), в плоскости которых располагаются две оси оптической индикатрисы.

При измерении оптических спектров поглощения используются следующие параметры, характеризующие интенсивность поглощения света кристаллом [35]: I_0 — интенсивность потока света, входящего в кристалл; I — интенсивность потока света, вышедшего из кристалла; $T=I/I_0$ — пропускание, %; $D=\lg I/I_0$ — оптическая плотность; $K=D/d$ — линейный коэффициент экстинкции поглощения, $см^{-1}$ или $мм^{-1}$ (при измерении толщины препарата d в сантиметрах или миллиметрах соответственно); $k=K/C$ — молярный коэффициент экстинкции ($см^{-1}\cdot л\cdot моль^{-1}$), приведенный к единице концентрации оптически активных центров); λ — длина волны монохроматического света, пропускаемого через исследуемый минерал, нм; ν — частота (энергия) монохроматического излучения ($см^{-1}$).

Параметры λ и ν обычно используются для обозначения спектрального положения полос и линий поглощения и значения энергии электронных переходов в оптически активных центрах. Поскольку оптические спектры поглощения отражают характер изменения оптической плотности D или коэффициента поглощения K исследуемого образца от длины волны λ или частоты ν проходящего через него света, упомянутые величины являются основными в оптико-спектроскопических измерениях и используются для градуировки монохроматора и регистрирующего блока спектрофотометра.

Оптические спектры поглощения снимаются, как правило, в интервале длин волн 200—2500 нм, где расположены основные полосы поглощения подавляющего большинства выявленных в минералах оптически активных центров. Однако в зависимости от задачи исследования спектры могут сниматься в определенных спектральных диапазонах. Например, при исследовании характера распределения ионов Fe^{2+} по неэквивалентным позициям в структурах пироксенов, амфиболов, оливинов и других минералов наиболее информативна ближняя инфракрасная область спектра (700—2500 нм), где проявляются полосы поглощения ионов Fe^{2+}. Для кварца такой информативной спектральной областью является диапазон 180—500 нм, в котором фиксируются полосы поглощения различных дырочных центров.

Поскольку подавляющее большинство природных минералов представлено мало прозрачными и в различной степени дефектными кристаллами или агрегатами с различной величиной слагающих их индивидов (зерен), интенсивности полос поглощения в них могут сопоставляться только на уровне относительных величин, например в относительных единицах оптической плотности D. Для достаточно прозрачных образцов можно более уверенно сопоставлять спектры или отдельные полосы поглощения по величине K, для чего необходимо измерение толщины каждого изучаемого образца. Тем не менее, только на основании сопоставления оптических спектров поглощения сравниваемых образцов, особенно при массовых измерениях, весьма трудно оценить относительную концентрацию в них тех или иных оптически активных центров, прежде всего в тех случаях, когда спектры имеют сложную природу, т. е. представлены комбинациями полос поглощения различных центров.

Опыт изучения оптических спектров поглощения больших серий образцов какого-либо минерала, различающихся набором и относительной концентрацией различных хроморфных центров, позволяет рекомендовать в качестве эффективного метода количественной оценки спектроскопических особенностей образцов измерение их колориметрических параметров; $\lambda_к$ — длина волны основного цветового тона и ρ_c — насыщенности основного цветового тона. Колориметрические параметры окрашенных минералов рассчитываются из спектров поглощения (или пропускания) с помощью специальных программ на ЭВМ. Было показано, в частности, что окраска гранатов, численно выраженная через колориметрические параметры $\lambda_к$ и ρ_c, четко отражает характерные для каждого образца сочетания и относительную концентрацию хромофорных центров. Основополагающее звено оптико-спектроскопического исследования минералов — надежная идентификация полос (линий) поглоще-

ния в их оптических спектрах, т. е. приписывание их определенным электронным переходам в оптически активных центрах и, как следствие, уверенная диагностика таких центров и расшифровка спектров в целом.

Классические приемы интерпретации оптических спектров связаны с исследованием поляризационной, концентрационной и температурной зависимостей полос поглощения (или спектра в целом), использованием расчетных диаграмм энергетических уровней разновалентных ионов переходных элементов, анализом кристаллохимических особенностей исследуемого минерала и т. д. [35, 46, 7в]. Однако в полном объеме эти приемы используются только при интерпретации оптических спектров ранее не изучавшихся минеральных видов или образцов, характеризующихся необычными спектрами поглощения.

Большое число публикаций по оптическим спектрам неорганических соединений, в том числе природных минералов, значительно упрощает сам процесс интерпретации спектров, для подавляющего большинства распространенных, особенно породообразующих минералов, спектры оптического поглощения расшифрованы с достаточной степенью надежности, что позволяет широко пользоваться методом аналогии.

Одной из фундаментальных проблем минералогии долгое время являлась проблема цветности минеральных соединений, поскольку окраска минералов представляет собой важнейший диагностический, типоморфный и поисковый признак, широко используемый в геологической практике. Знание природы окраски минералов, особенно тех, которые характеризуются широкой цветовой гаммой (флюорит, турмалин, берилл, амфиболы, пироксены, слюды, гранаты, апатит, сфалерит), составляет основу первичной информации о геологическом объекте в полевых условиях.

Проблема цветности минералов в первом приближении может считаться решенной: расшифрованы оптические спектры поглощения подавляющего большинства наиболее распространенных минералов, в том числе важнейших породообразующих минералов, установлены общие кристаллохимические закономерности, контролирующие окраску природных соединений. На настоящем этапе акцент смещается в сторону генетической обусловленности хромофорных центров в минералах, т. е. проблемы типоморфизма минералов.

Закодированная в природных кристаллах огромнейшая генетическая информация, расшифровка и правильная интерпретация которой и есть первая и основная задача типоморфного анализа, редко в каком свойстве или особенностях минеральных индивидов проявляется столь же выразительно, как в окраске этих кристаллов. Важное значение окраски в типоморфном анализе определяется следующими ее особенностями, которые могут рассматриваться как признаки типоморфности этого физического свойства:

— окраска является объективным отражением структурно-химических особенностей минералов, которые в свою очередь отражают специфику условий минералообразования;

— окраска минералов во многих случаях обусловлена микропримесями и микродефектами и поэтому является наиболее чувствительным индикатором условий минералообразования;

— окраска одного и того же минерала, представляющего самые различные процессы природного минералообразования, может изменяться в зависимости от физико-химических параметров этих процессов. «Чувствительность» окраски позволяет характеризовать различные стадии процессов, отражая при этом весьма незначительные изменения физико-химических условий».

Разумеется, что широкое использование окраски минералов в типоморфном анализе должно базироваться прежде всего на точном знании физической природы окраски для каждого конкретного минерала, всех его цветовых разновидностей и даже отдельно взятых его образцов. Иными словами, рассмотрение типоморфного и индикаторного значения окраски минералов возможно на уровне обусловливающих ее причин конституционного порядка и выделения их в качестве «носителей» окраски, ее «единичных элементов». Именно эти «единичные элементы окраски», которые описаны как хромофорные центры, в типоморфном анализе рассматриваются как элементы записи и хранения генетической информации.

Следует подчеркнуть, что в качестве индикаторов (например, индикаторов рудоносности или индикаторов *PT*-параметров образования минералов и, соответственно, вмещающих их пород) могут быть как отдельные центры окраски, так и их определенные качественные и количественные комбинации, отражающие специфические сочетания физико-химических параметров минералообразующей среды.

Этот тезис проиллюстрируем некоторыми конкретными примерами.

Известно, что берилл принадлежит к «весьма типоморфным минералам», характеризующим различные фазы пегматитового процесса, различные типы пегматитов, а также грейзеновых и гидротермальных месторождений. Бесщелочные железосодержащие бериллы окрашены в желтый, золотистый (гелиодоры), зеленый и желтовато-зеленый (обыкновенные бериллы), зеленовато-голубой, голубой до синего (аквамарины) цвета. Окраска железосодержащих бериллов, например, из пегматитов, изменяется при понижении температуры процесса в следующем порядке: желтый — зеленый — голубовато-зеленый, что формально, казалось бы, отражает уменьшение содержания оксидного железа. На этом предположении в весьма недалеком прошлом основался типоморфный анализ окраски бериллов. Однако в настоящее время при таком анализе необходимо исходить из того факта, что как гелиодоровая, так и аквамариновая окраски могут иметь различную природу, т. е. могут быть обусловлены различными даже в пределах одной цветовой разновидности хромофорными центрами (табл. 30).

Таблица 30

Хромофорные центры в железосодержащих бериллах

Полоса поглощения, $см^{-1}$	Хромофорный центр	Электронный переход	Характер изоморфизма	Цветовая разновидность*
12100—10500 ($E \| \| c$)	Fe_6^{3+}	$^5T_2(^5D) \rightarrow {}^5E(^5D)$	$Al_6^{3+} \leftarrow Fe_6^{2+} + R_к^+$	Аквамарин-I
12350 ($E \perp c$)	Fe_4^{2+}—Fe_6^{3+} или Fe_4^{2}	Перенос заряда $Fe_4^{2+} \rightarrow Fe_6^{2+}$ или $^5A_{1g} \rightarrow {}^5B_{1g}$	$Be_4^{2+} \leftarrow Fe_4^{2+} + + V_{Be}$	Окраски не вызывает
14300 ($E \| \| c$)	Fe_6^{2+}—Fe_i^{3+}	Перенос заряда $Fe_6^{2+} \rightarrow Fe_i^{3+}$	$2Al_6^{3+} \leftarrow Fe_6^{2+} + + Fe_{6i}^{3+} + R_к^+$	Аквамарин-II
16100 ($E \| \| c$)	Fe_6^{2+}—Fe_6^{3+}	Перенос заряда $Fe_6^{2+} \rightarrow Fe_6^{3+}$	$2Al_6^{3+} \leftarrow Fe_6^{2+} + + Fe_6^{3+} + R_к^+$	Аквамарин-III
28000—37000	Fe_4^{3+}	Перенос заряда $O^{2-} \rightarrow Fe_4^{3+}$	$Be_4^{2+} \leftarrow Fe_4^{3+} + H_к^-$	Гелиодор-I
39300—46000 ($E \| \| c$)		Перенос заряда $O^{2-} \rightarrow Fe_6^{3+}$	$Al_6^{3+} \leftarrow Fe_6^{3+}$	Гелиодор-II

* Зеленая окраска различных оттенков обусловлена различными комбинациями «гелиодоровых» и «аквамариновых» центров окраски.

Следовательно, нельзя утверждать, что гелиодоровая или аквамариновая окраски вообще являются индикаторами каких-то определенных условий образования бериллов. Такими генетическими индикаторами — «элементарными», или «единичными» типоморфными признаками являются определенные хромофорные центры каждого типа окраски — Fe_4^{3+}, Fe_6^{3+}, Fe_6^{2+}, Fe_4^{2+}—Fe_6^{3+}, Fe_6^{2+}—Fe_{i6}^{3+}, Fe_6^{2+}—Fe_6^{3+}.

Например, для гелиодора из грейзенового месторождения типоморфным является тетраэдрический комплекс Fe_4^{3+}. Говоря о генетических особенностях таких бериллов, следует прежде всего иметь в виду те параметры среды минералообразования, которые способствовали высокой активности тетраэдрических комплексов Fe^{3+} и их вхождению в кристаллическую структуру берилла.

В гелиодоре, образовавшемся в стадию натриевого метасоматоза, натрий препятствует вхождению в структуру тетраэдрических комплексов, вследствие чего для таких кристаллов характерны иные центры гелиодоровой окраски — октаэдрические комплексы Fe_6^{3+}.

В голубовато-зеленых бериллах из камерных пегматитов типоморфным является хромофорный центр Fe_6^{2+}, а в голубых и синих бериллах из Казахстана и Сибири такими типоморфными центрами являются пары Fe_6^{2+}—Fe_{i6}^{3+}, т. е. и в случае аквамариновой окраски ее генетическая позиция может быть в каждом конкретном случае оценена на основе познания индикаторного значения того или иного хромофорного центра.

Применительно к сапфирам речь может идти о различных количественных комбинациях центров Fe^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{3+}—Fe^{3+}, Fe^{2+}—Fe^{3+}, Fe^{2+}—Ti^{4+} и в меньшей степени Cr^{3+}, определяющих все известное многообразие тонов и оттенков природных сапфиров (рис. 80). Действительно, нельзя отрицать, что вышеперечисленные хромофорные центры образуются в корундовой структуре в различной химической обстановке, возможно, при различных температурах, т. е. отражают какие-то определенные черты процесса образования сапфира в данном месторождении.

Аспект этот в достаточной мере еще не изучен, поскольку далеко не все даже новейшие описания сапфиров сопровождаются результатами оптико-спектроскопического их исследования. Тем не менее сравнительное изучение оптических спектров поглощения сапфиров из некоторых отечественных и зарубежных месторождений подтверждает тезис о специфичности спектроскопических характеристик образцов из различных регионов.

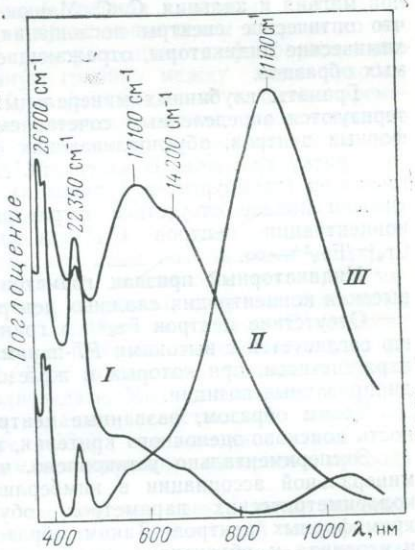


Рис. 80. Полосы поглощения различных хромофорных центров в оптических спектрах природных сапфиров:
I — Fe^{3+} — Fe^{3+}; *II* — Fe^{2+} — Ti^{4+}; *III* — Fe^{2+} — Fe^{3+}

Так, зеленовато-синий австралийский сапфир, встречающийся в виде вкрапленников в базальтовых лавах, имеющих предположительно глубинное происхождение, характеризуется резко повышенной концентрацией пар Fe^{2+}—Fe^{3+}. С другой стороны, в густо-синем сапфире из щелочных пегматитов центры Fe^{2+}—Fe^{3+} и соответствующая им полоса в оптическом спектре поглощения полностью отсутствуют, и сапфиры окрашены исключительно центрами Fe^{2+}—Ti^{4+}. Сапфиры из Бирмы, образованные в процессе десилификации богатых глиноземом магматических пород, окрашены комбинацией центров Fe^{2+}—Ti^{4+} и Fe^{2+}—Fe^{3+}. По данным Б. У. Андерсена, спектры поглощения сапфиров Шри-Ланки характеризуются малой интенсивностью или полным отсутствием полос поглощения пар Fe^{3+}—Fe^{3+}.

Такой подход к показанию типоморфного значения окраски оказался особенно плодотворным при оптико-спектроскопическом исследовании гранатов глубинных минеральных ассоциаций, в том числе гранатов из кимберлитов и глубинных ксенолитов, которые, по современным представлениям, являются реликтами пород верхней мантии.

Гранаты из кимберлитов характеризуются довольно сложным составом: наряду с пироповым, альмандиновым, гроссуляровым миналами, присутствующими в различных количественных соотношениях, в них содержатся кнорингитовый, уваровитовый, андрадитовый, Ti-андрадитовый и спессартиновый

миналы. Следовательно, в качестве основных в гранатах можно ожидать наличие хромофорных центров Cr_6^{3+}, Fe_6^{3+}, Fe_4^{3+}, Ti_6^{3+}, Fe_8^{2+}, Mn_8^{2+}, Fe_8^{2+}—Ti_6^{4+} и некоторых других. Это предположение подтверждено массовыми спектроскопическими и колориметрическими исследованиями гранатов из глубинных ксенолитов кимберлитового цемента, в результате которых было выделено 14 основных цветовых типов (типов оптических спектров поглощения) гранатов, отличающихся определенным сочетанием хромофорных центров Cr_6^{3+}, Fe_6^{3+}, Fe_4^{3+}, Fe_8^{2+}, Fe_8^{2+}—Ti_6^{4+}, относительной их концентрацией и относительным содержанием нехромофорных видообразующих катионов магния и кальция. С. С. Мацюком и другими исследователями показано, что оптические спектры поглощения гранатов — чувствительные кристаллохимические индикаторы, отражающие конституционные особенности исследуемых образцов.

Гранаты глубинных минеральных ассоциаций различного состава характеризуются определенным сочетанием и относительной концентрацией хромофорных центров, обусловливающих специфическую для каждого парагенезиса окраску гранатов. В частности, для алмазоносных ультраосновных парагенезисов (гарцбургитов и дунитов) индикаторным признаком является практически полное отсутствие тетраэдрических комплексов Fe_4^{3+} при высокой концентрации центров Cr_6^{3+} в гранатах, что выражается отношением $Cr_6^{3+}/Fe_4^{3+} \to \infty$.

Индикаторный признак гранатов дистеновых алмазоносных эклогитов — высокая концентрация сложных центров Fe_8^{2+}—Ti_6^{4+}.

Отсутствие центров Fe_4^{3+} в гранатах и образование центров Ti_6^{4+} хорошо согласуется с высокими *PT*-параметрами формирования алмазсодержащих парагенезисов, при которых и железо и титан стремятся занять высококоординированные позиции.

Таким образом, названные центры — индикаторы повышают достоверность поисково-оценочного критерия, которым является окраска гранатов.

Экспериментально установлено, что для гранатов из каждой изученной минеральной ассоциации в кимберлитах характерен определенный диапазон колориметрических параметров, обусловленный типоморфным сочетанием хромофорных центров. Таким образом, окраска гранатов, инструментально измеренная и объективно выраженная с помощью колориметрических параметров, может рассматриваться в качестве надежного и устойчивого типоморфного признака гранатов глубинных минеральных ассоциаций.

Рассмотрим пример эффективного использования оптической спектроскопии для выявления характера упорядочения ионов Fe^{2+} в структурах породообразующих минералов, что важно для оценки термодинамических параметров формирования различных типов минеральных ассоциаций.

Применение метода для решения этой задачи основывается на возможности распознавания ионов Fe^{2+}, находящихся в разных структурно неэквивалентных позициях, по различию их оптических спектров, что связано с разницей в размерах и локальной симметрии позиций. Кроме того, полосы разрешенных переходов $^5T_2 \to {}^5E$ в ионах Fe^{2+} проявляются в оптических спектрах поглощения минералов даже при невысоких (менее 1%) содержаниях закисного железа в образцах и характеризуются отчетливой концентрационной зависимостью.

По спектральному положению полос поглощения ионов Fe^{2+} можно судить об их вхождении в ту или иную структурную позицию, а по соотношению интенсивностей — о характере распределения по структурно неэквивалентным позициям. Так, Д. С. Голдман и Г. Р. Россман показали, что полоса поглощения около 5000 $см^{-1}$ ($E \| a$) — длинноволновая компонента перехода $^5T_2 \to {}^5E$ в ионах Fe^{2+}, находящихся в позициях *M*2 структуры ортопироксенов, изменяется линейно с заселенностью позиции *M*2 ионами Fe^{2+} и поэтому может быть использована для точного количественного описания характера упорядочения катионов в ортопироксенах.

Р. М. Хазен, П. М. Белл и Г. К. Мао для железосодержащих пироксенов установили зависимость положения максимума полос около 1 и 2 мкм от степени упорядочения Fe^{2+} в позиции *M*2. Авторами построены таблицы и номограммы, отражающие зависимость положения полос поглощения ионов

Fe^{2+} от химического состава, которыми можно пользоваться для определения состава пироксенов по оптико-спектроскопическим данным.

Аналогичные исследования выполнены разными авторами для породообразующих оливинов, амфиболов и слюд.

14. ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Люминесценция — неравновесное излучение, избыточное над тепловым, с длительностью, существенно превышающей период световых колебаний (больше 10^{-9} с). По задержке от момента поглощения телом энергии до излучения фотона качественно различают флуоресценцию и фосфоресценцию (послесвечение). На практике за временну́ю границу между ними удобно принять постоянную затухания τ около 0,1 с (минимальный интервал времени, различимый визуально). Спектральные методы изучают флуоресценцию минералов в диапазоне от начала невакуумного ультрафиолетового (УФ) света (200 нм) до ближней инфракрасной (ИК) области (1000—1200 нм).

Историю исследования люминесценции минералов можно разделить на два этапа. Примерно к 1960 г. был накоплен и обобщен большой материал по визуальным наблюдениям в минералах цвета и яркости люминесценции при комнатной температуре (300 К). Были выяснены возможности использования цвета свечения для поиска и визуальной диагностики некоторых минералов с яркой люминесценцией — шеелита, кальцита, циркона, флюорита, виллемита, рубина, александрита, нескольких минералов уранила. В немногих минералах были выяснены к этому времени причины, обусловливающие их люминесценцию — примесные ионы Sm^{3+}, Dy^{3+} в шеелите, флюорите, цирконе, Eu^{2+} и Yb^{2+} во флюорите, Eu^{2+} в олигоклазе, Mn^{2+} в кальците и виллемите, Cr^{3+} в корунде, хризоберилле и кианите, собственные комплексы $[WO_4]^{2-}$ в шеелите, $[MoO_4]^{2-}$ в повеллите, $[UO_2]^{2+}$ — в минералах урана.

Для подавляющего большинства люминесцирующих минералов природа центров свечения оставалась неизвестной.

С середины 60-х годов начались систематические спектральные исследования люминесценции минералов с использованием современной техники эксперимента и методов физики твердого тела. К 1982 г. получены сведения о природе люминесценции примерно 240 минералов, построена классификация люминесцирующих минералов, исходящая из их физических и кристаллохимических свойств, выявлен и систематизирован комплекс основных люминесцентных индикаторов особенностей минералообразования [13, 62]. На этой основе стали развиваться люминесцентно-спектральные методы для поиска и диагностики трудноопределимых минералов, а также количественной оценки их содержания в породах и рудах, для разработки технологических схем предварительного обогащения и исследования типоморфизма минералов [14].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МИНЕРАЛОВ

По способу возбуждения выделяются фотолюминесценция (ФЛ), возбуждаемая световыми фотонами обычно из УФ области спектра, рентгенолюминесценция (РЛ), возбуждаемая рентгеновскими лучами, катодолюминесценция (КЛ), возбуждаемая электронным пучком, ионолюминесценция, возбуждаемая бомбардировкой ионами в электрическом поле[1], термостимулируемая люминесценция, представляющая собой нестационарный процесс.

Общим для всех процессов люминесценции твердых тел является испускание фотона при электронном переходе из возбужденного состояния в основное в центре. Центром люминесценции называется частица (примесный или собственный атом, ион, молекула, радикал, квазичастица-экситон), которая вместе с ближайшим окружением в кристалле образует энергетическую

[1] В литературе укоренилась историческая неточность. Ионолюминесценцию минералов, возбуждаемую в так называемых ячейках Комовского, неправильно именуют катодолюминесценцией.

систему, имеющую дискретные возбужденные электронные уровни, отделенные от основного уровня интервалом, соответствующим оптическому диапазону энергий ($E \sim 2$—6 эВ)[1]. Если поглощенная энергия преобразуется частично или полностью в тепловые колебания решетки (фононы), то этот процесс называют тушением (гашением) люминесценции, которое происходит на центрах тушения.

Энергия УФ света чаще всего недостаточна для ионизации атомов кристалла-диэлектрика (нет фотоэффекта), и тогда процесс возбуждения люминесценции локализован в пределах центра. Люминесценция по такому механизму называется внутрицентровой: при поглощении энергии электрон переходит на возбужденный уровень, а при излучении — возвращается на основной уровень в том же центре. Согласно правилу Стокса излучение обычно имеет бóльшую длину волны, чем возбуждение. Действительно, при трансформации возбуждающего света во внутрицентровую люминесценцию к. п. д. «изолированной» системы — центра свечения — должен быть меньше 1, так как часть энергии рассеивается в решетке в виде фононов. Чем сильнее взаимодействие центра с решеткой, тем больше сдвиг.

Для интерпретации электронных переходов, происходящих в ионах группы железа, используется теория кристаллического поля (КП). Она рассматривает ион в точечном приближении как находящийся в усредненном поле определенной симметрии, создаваемом лигандами. В зависимости от силы поля и типа симметрии происходит различное расщепление уровней валентных электронов. Для интерпретации люминесценции в комплексах, молекулах, радикалах привлекается теория молекулярных орбиталей. В ней суммируется взаимодействие внешних электронов всех атомов молекулы с учетом различной энергии и симметрии орбиталей.

При возбуждении светом с энергией больше E_g (ширина запрещенной зоны) происходит ионизация основного вещества с образованием в кристалле электронов, дырок и экситонов. То же имеет место при других высокоэнергетических возбуждениях, например при рентгеновском облучении. В этом случае энергия от кристаллической решетки к центру люминесценции передается по рекомбинационному механизму. Центр возбуждается за счет энергии электронно-дырочных рекомбинаций. В рамках зонной теории твердого тела центры свечения, центры рекомбинации и центры захвата представляются в виде локальных уровней, расположенных между валентной зоной и зоной проводимости [35].

Люминесцировать могут только диэлектрики ($E_g > 3$—4 эВ) и полупроводники ($1 < E_g < 3$ эВ) и не могут металлы и интерметаллические соединения ($0 \leqslant E_g < 1$ эВ). Способные к люминесценции минералы должны содержать также не более 1% ионов-гасителей (Fe^{2+}, Cu^{2+} и др.) или центров окраски (например, радиационных), поглощающих фотоны люминесценции.

Разделение минералов на кислородные соединения, галогениды, сульфиды и гомоатомные соединения позволяет выявить роль основных типов центров люминесценции в каждом из указанных типов соединений. В гомоатомных минералах и сульфидах это главным образом донорные и акцепторные пáры, разделенные или ассоциированные. Примерами гомоатомных люминесцирующих соединений служат алмаз C и муассанит SiC. Почти все донорные и акцепторные центры в алмазе создаются на основе примесей азота (в разных формах) и вакансий углерода. Для сульфидов характерно свечение донорно-акцепторных ассоциированных пар, создаваемых вакансиями металла и серы (V) или примесными ионами, имеющими избыточный и недостаточный заряды. В сфалерите это пáры V_{Zn}—V_S, Cu^+—Al^{3+}, Cu^+—Cl^- и др. [62].

В галоидных соединениях, оксидах и солях кислородных кислот наблюдается общий («сквозной») класс центров, создаваемый на основе атомов или ионов галоида и кислорода, которые захватывают дырки при ионизирующем возбуждении кристалла [13]. Возникшие дырочные центры (F^0, Cl^0, F_2^-, Cl_2^-, O^-, O_2^{3-}) захватывают затем свободные электроны; образуются возбужден-

[1] Во многих случаях лучше употреблять термин «люминоген», под которым понимается только химический элемент в определенной валентности, обусловливающий способность к люминесценции.

Таблица 31

Люминесцентно-спектральные характеристики центров люминесценции, образуемых в минералах атомами

Центр свечения	Аналитические линии, нм	Электронный переход	Концентрация центров, % по порядку величин
Cr^{3+}	Две линии в области 680—690	$^2E_g(G)—^4A^2(F)$	0,0*n*—1
Mn^{2+}	500—700	$^4T_{1,2}(G)—^6A(S)$	0,001—10
Fe^{3+}	700—750	$^4T_1(G)—^6A_1(S)$	0,01—1
Ce^{3+}	320—340 и 360—390	$^2D_{3/2}—^2F_{5/2,\ 7/2}$	0,00*n*—0*n*
Pr^{3+}	490, 603, 648	$^3P_0—^3H_4, {}^1D_2—^3H_4, {}^3P_0—^3F_2$	0,000*n*
Nd^{3+}	870—940, 1060	$^4F_{3/2}—^4I_{9/2}, {}^4F_{3/2}—^4I_{11/2}$	0,001—0,1*n*
	676—590 (реабсорбция)	$^4I_{9/2}—^2G_{7/2}$	
Sm^{3+}	563, 600, 645, 708	$^4G_{5/2}—^6H_{5/2,\ 7/2,\ 9/2,\ 11/2}$	0,001—0,1
Sm^{2+}	690—740	$^5D_0—^7F$	0,001—0,1
Eu^{3+}	616	$^5D_0—^7F_2$	0,000*n*
Eu^{2+}	400—460	$4f^65d—4f^7(^8S_{7/2})$	0,000*n*
Gd^{3+}	312	$^6P_{7/2}—^8S_{7/2}$	0,01—0,0*n*
Tb^{3+}	385, 416, 438, 545	$^5D_3—^7F_{6,\ 5,\ 4}, {}^5D_4—^7F_6$	0,001—0,1
Er^{3+}	553	$^4S_{3/2}—^4I_{15/2}$	0,000*n*
Yb^{2+}	520—540	$4f^{13}5d^1—4f^{14}(S_1)$	0,000*n*
Pb^{2+}, Tl^+	280—300	$^3P_1—^1S_0$	0,0*n*
Ag^+	250	$d^9s^1—d^{10}$	0,000*n*
$[VO]_4^{3-}$	670—730	$2e(^1T_2)—t_1(^1A_1)$	1—10
$[CrO_4]^{2-}$	740	$2e(^1T_2)—t_1(^1A_1)$	10
$[MoO_4]^{2-}$	530—560	$2e(^1T_2)—t_1(^1A_1)$	0,1—10
$[WO_4]^{2-}$	420	$2e(^1T_2)—t_1(^1A_1)$	10
$[TiO_4]^{4-}$	440—520	$t_{2g}(b_{2g})—t_{1u}(e_u)$	0,0*n*—10
$[UO_2]^{2+}$	460—600 (3—6 полос)	$[\pi_g{}^3(\varphi_u,\ \delta_u)—\pi^4 g]—n\Delta k_s$	10

Примечания. 1. Аналитические линии TR^{3+} (кроме Ce^{3+} и Tb^{3+}) даны в матрице шеелита, в других матрицах они могут сдвинуться на несколько нм.

2. Pb^{2+}, Tl^+, Ag^+ не относятся к переходным металлам, однако эти катионы также характеризуются недостроенными электронными оболочками.

ные состояния, в частности экситоны — короткоживущие квазичастицы в кристалле. Распадаясь, электронные возбуждения кислорода (O*) или галоида могут испускать фотоны люминесценции и фононы. Излучение кислородных и галоидных возбужденных образований характеризуется широкими полосами в спектре РЛ с $\lambda_{макс}$ от УФ до голубого диапазона [13].

Наряду с этим иногда в анионной части минералов могут возникать также электронные центры фотолюминесценции, например S_2^-, O_2^- [62].

Дальнейшее разделение кислородных минералов и галогенидов на группы соответственно одинаковым видообразующим металлам позволяет выявить те собственные и примесные катионы-люминогены, которые обусловливают отличительные люминесцентно-спектральные свойства в данной группе.

Группа, схема замещения	Минералы
1. Минералы магния	
Mg^{2+}—Mn^{2+}	Брусит, селлаит, доломит, форстерит, энстатит, кордиерит
2. Минералы алюминия	
Al_6^{3+} — Cr^{3+}	Корунд, шпинель, хризоберилл
Al_6^{3+} — Mn^{2+}	Сподумен, мусковит, амблигонит
Al_6^{3+} — Ti^{4+}	Топаз, хризоберилл, сподумен
3. Минералы алюминия и кремния — образователей тетраэдрических комплексов	
Al_4^{3+} — Fe^{3+}	Полевые шпаты, кварц, литиевые слюды, берилл и др.
Si^{4+} — Fe^{3+}	Алюмосиликаты
4. Минералы калия и цезия	
K^+ — Tl^+	Калишпаты
K^+ — Pb^{2+}	Калишпаты
Cs^+ — Tl^+	Поллуцит
5. Минералы кальция	
Ca^{2+} — Mn^{2+}	Флюорит, апатит, кальцит, ангидрит, мейонит и др.
Ca^{2+} — TR^{2+}, TR^{3+}	Флюорит, апатит, плагиоклаз, датолит, данбурит и др.
6. Минералы стронция и бария	
(Sr^{2+}, Ba^{2+}) — (TR^{2+}, TR^{3+})	Стронцианит, целестин, баритоцелестин, барит
7. Минералы марганца	
Собственный центр Mn^{2+}	Родохрозит, родонит, триплит, пектолит и др.
8. Минералы цинка	
Zn^{2+} — Mn^{2+}	Сфалерит, ганит, виллемит, смитсонит и др.
9. Минералы циркония	
Zr^{4+} — (Ti^{4+}, TR^{3+})	Бадделеит, циркон
10. Минералы олова	
Собственный центр Sn^{2+}	Касситерит
11. Минералы лантаноидов и иттрия	
(La, Y)$^{3+}$ — TR^{3+}(Nd, ..., Yb)	Иттофлюорит, гагаринит
12. Минералы молибдена и вольфрама	
Собственные центры: $[MoO_4]^{2-}$	Вульфенит, повеллит
$[WO_4]^{2-}$	Шеелит
13. Минералы урана	
Собственный центр $[UO_2]^{2+}$	Минералы уранила, кроме железо- и медьсодержащих

К собственным (видообразующим) люминогенам относятся Mn^{2+}, U^{6+}, W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}, Ti^{4+}, из них большинство в форме оксикатионов (уранил, ванадил и др.). К примесным катионам-люминогенам относятся TR^{2+}, TR^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Tl^+, Fe^{3+}, Pb^{2+}, которые могут изоморфно замещать видообразующие катионы в соответствии с близостью ионных радиусов и зарядов. Электронные переходы, происходящие в этих центрах при излучении, и спектральное положение соответствующих линий указаны в табл. 31.

Указанные общие принципы систематизации минералов позволяют применять кристаллохимические правила, «разрешающие» или «запрещающие» присутствие в минералах определенных центров свечения или тушения.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аппаратура для визуального наблюдения.

Ниже приводится перечень наиболее популярных приборов и устройств, используемых при минералогическом люминесцентном и люминесцентно-спектральном анализах пород, руд и продуктов обогащения.

А. Источники УФ-света: осветитель ОИ-18 с лампой ДРК-120, осветитель ЛСП-101 (может питаться от аккумулятора). Для применения первого из них необходимы дополнительно светофильтры УФС-2, УФС-5 или УФС-1. В состав ЛСП-101 (ЛСП-103) уже входят необходимые светофильтры. Источник ОИ-18 мощнее, и при наличии электросети он эффективнее люминоскопа ЛСП. Кроме того, используют малосерийные осветители-люминоскопы типа «Шеелит», «Минилюм», слабый тлеющий разряд паров ртути которых способен хорошо возбуждать только синюю люминесценцию шеелита (применяются без светофильтров). В последнее время начали применять лазеры с ультрафиолетовой длиной волны, например ЛГИ-21 (λ=337 нм). Следует, однако, учесть, что эта длина волны может не попасть в полосу возбуждения минерала. Имеются и другие нежелательные эффекты, сопровождающие люминесценцию при лазерном возбуждении.

Б. Источник рентгеновских лучей наиболее удобен от переносной рентгеновской установки УРС-55а (более поздняя модель УРС-1,0) с трубкой БСВ-2. Режим работы: сила тока 10—15 мкА, напряжение 55 кВ.

В. Пенопластовый сосуд с жидким азотом для охлаждения образцов до 77 К (для наблюдения криолюминесценции).

Г. Установка для определения спектров люминесценции обычно монтируется из отдельных блоков[1]. В нее входят: а) источник возбуждения; б) монохроматор, лучше всего решеточный МДР-2, МДР-12, МДР-3, МДР-23, хуже — призменный ИСП-51, ДМР-4, ЗМР-3, УМ-2; в) фотоумножитель, например ФЭУ-106 (на область от 180 до 800 нм), ФЭУ-39 (180-600 нм), ФЭУ-79 (300-800 нм), ФЭУ-62 (400-1200 нм); г) электрическая часть — источник питания ФЭУ, усилитель ФЭУ, самопишущий потенциометр. Для определения спектров ФЛ при низкой температуре необходим криостат в виде кварцевого сосуда Дьюара, а для анализа спектров РЛ — пенопластовый сосуд с вклеенным вакуумированным кварцевым окном (пенопласт прозрачен для рентгеновских лучей, через кварцевое окно анализируется свечение образца).

Визуальное обнаружение минералов в образцах породы.

Первый этап *люминесцентного минералогического анализа* заключается в просмотре образцов горной породы или технологической пробы под УФ-лучами при 300 и 77 К с целью выявить присутствие в них минералов, не замечаемых невооруженным глазом при обычном освещении. Очень часто эти минералы обнаруживаются лишь при 77 К. Например, после охлаждения куска породы или шлиха вспыхивает яркое желтое свечение касситерита или тонковкрапленных силикатов и гидроксидов уранила, зеленое свечение данбурита, синее свечение датолита и т. д. В результате этого этапа аналитик выясняет факт присутствия минералов, трудноразличимых в обычных условиях, определяет местонахождение их включений в образце породы, оценивает наиболее правдоподобные варианты их точной диагностики.

Второй этап состоит в визуальном просмотре рентгенолюминесценции образцов породы, руды. Просмотр возможен в полевых условиях, в кернохранилище — в максимально затемненном помещении, имеющем питание от электросети (~220 или 127 В). Охлаждение источника УРС-55а можно проводить «самотеком» из емкости, вмещающей не менее 50 л воды (например, молочная фляга). Это обеспечивает работу в течение 30 мин. По цвету свечения минерал диагностируют путем сравнения с цветом свечения набора «эталонных» образцов. По площадям одноцветно люминесцирующих участков примерно определяется относительная распространенность в породе искомых минералов. Этот вариант может эффективно применяться при минералогическом анализе, например, борных руд, в состав которых входят датолит, данбурит, аксинит, сахаит, ссайбелиит и др.

В некоторых сложных случаях диагностики или же для изучения тонких особенностей минералов требуется определение спектров люминесценции. Образцы в виде кусков минерала любой формы, размером от 2 до 50 мм, помещают в пучок УФ или рентгеновских лучей, направленный под углом 45—90° к оптической оси установки. Если образец представлен зернами или по-

[1] В последние годы появились удобные и чувствительные серийные установки КСВУ и СДЛ для регистрации спектров ФЛ, выпускаемые ЛОМО.

рошком, то его ссыпают в тонкую кварцевую пробирку (длина 30 мм, диаметр 2—3 мм), закупоривают ватой так, чтобы между нею и образцом оставался зазор не менее 5 мм (вата ярко люминесцирует), и фиксируют в держателе с зажимом (типа «крокодил»). Оптимальная скорость записи спектра отвечает регистрации его в диапазоне от 400 до 700 нм за время 10—15 мин. Для исправления спектра с учетом неравномерной спектральной чувствительности установки используют стандартные синтетические люминофоры[1] с известным истинным спектром, например люминофоры Л-29, ЛЦ-6200, ЛГ-2.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Решение практических задач методами люминесценции основано на двух принципиально различных видах анализа: а) обнаружение фазы данного минерала и оценка ее количества в породе; б) анализ состава, формы вхождения и сравнительных количеств находящихся в минерале примесных элементов-индикаторов.

Обнаружение и диагностика минералов. Многие минералы трудно диагностируются по обычным свойствам. Преимуществами люминесцентного способа диагностики являются: а) экспрессность — секунды или минуты при визуальном способе, до 15 мин при определении спектра; б) незначительные навески (от 1 до 20 мг) при произвольной форме образца; в) неразрушаемость минерала; г) наглядность, которую можно сравнить по информативности с окраской минералов. Основное ограничение метода — нехарактерная, блеклая люминесценция или ее отсутствие у многих минералов. Диагностические цвета люминесценции минералов и примерные частоты их наблюдаемости приведены на диаграммах в методике НСОММИ [13]; наиболее важные примеры даны на рис. 81. Назначение диаграмм — компактно и наглядно отобразить совокупность наиболее существенных люминесцентных характеристик минералов, которые встречаются, например, в шлихах. К диаграммам целесообразно обращаться после того, как уже учтены более простые диагностические признаки — окраска, форма зерен, парагенезис минералов. Тогда по характерной люминесценции из 2—3 вариантов устанавливают правильный.

С помощью люминесцентных диаграмм можно не только облегчить диагностику ряда минералов, но и установить, какие основные люминогены в них обусловливают видимое свечение.

Полуколичественный люминесцентный анализ содержания минерала в руде. Содержание можно оценить визуально, по площади одноцветно люминесцирующих участков. Порог обнаружения зависит от яркости и контрастности люминесценции и составляет около 1%, воспроизводимость около 50% при содержании минерала порядка 1%. При визуальном отборе зерен под бинокуляром с УФ подсветкой порог обнаружения снижается до 0,1—0,5%.

Фотоэлектронный полуколичественный рентгенолюминесцентный анализ на шеелит разработан для шеелитовых руд Приморья и Северного Кавказа. Порог обнаружения шеелита около 0,05% в навеске 100 мг фракции класса не более 0,2 мм. Воспроизводимость составляет 10—12% с учетом перенабивки образцов. Правильность, оцененная с помощью контрольных анализов — рентгенодифракционного на $CaWO_4$ и рентгенорадиометрического на WO_3, составляет 40—60%. Экспрессность 10 мин на один анализ, производительность может достигать 30—40 анализов в день.

Разработаны принципы анализа на касситерит оловянных руд и продуктов обогащения. Анализ проводится путем фотоэлектронной регистрации желтой фотолюминесценции касситерита, возбуждаемой при 77 К. Этим способом фиксируется только оксид олова (касситерит), а сульфиды олова и сульфостаннаты не учитываются, так как эти и другие сопутствующие олову минералы не обладают указанной люминесценцией. Порог обнаружения кассите-

[1] Стандартные люминофоры могут быть заказаны через НСОММИ при ВИМСе. Их спектры имеются в Каталоге люминофоров и в методике НСОММИ [13].

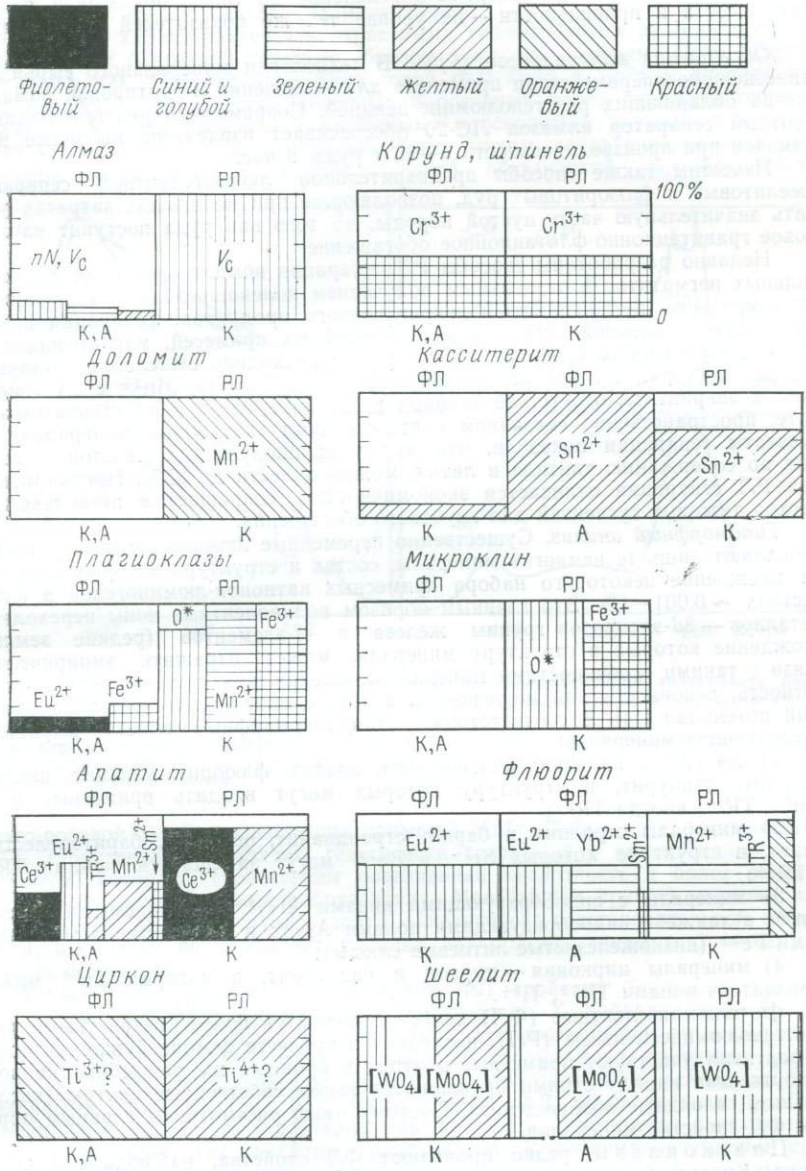


Рис. 81. Диагностические диаграммы основных люминесцирующих минералов в шлихах: **ФЛ** — фотолюминесценция; **РЛ** — рентгенолюминесценция; **К** — комнатная температура; **А** — температура жидкого азота. Высота штрихованного столбика соответствует частоте встречаемости данного центра свечения в минерале (% случаев). Ширина штрихованного столбика приблизительно отражает средний относительный вклад данного центра в интегральное видимое свечение минерала

рита порядка 0,1—0,n%, интервал определений до 100%, показатели воспроизводимости и правильности — на уровне тех же показателей для шеелита.

Обогащение минерального сырья. В технологии минерального сырья люминесценцию впервые стали применять для извлечения и сортировки алмазов, всегда обладающих рентгенолюминесценцией. Современный рентгенолюминесцентный сепаратор алмазов ЛС-20 обеспечивает извлечение не менее 99% алмазов при производительности 9—20 т руды в час.

Известны также способы предварительной люминесцентной сепарации шеелитовых и флюоритовых руд, позволяющие при небольших затратах удалить значительную часть пустой породы, до того как руда поступит на глубокое гравитационно-флотационное обогащение.

Недавно разработаны способы РЛ сепарации комплексной руды редкометальных пегматитов с раздельным получением полевошпатового, танталового, сподуменового, петалитового и эвкриптитового продуктов. Сепарация проводится путем селекции сигналов от типоморфных примесей, маркирующих те этапы пегматитового процесса, на которых происходило выделение различных рудных и безрудных минералов: Pb^{2+}, Tl^{+} в калишпате, Mn^{2+} в сподумене, Fe^{3+} в эвкриптите, отсутствие таковых в петалите, Mn^{2+} в пластинчатом альбите, пространственно связанном с выделениями танталовых минералов. Результаты сепарации показали, что выход крупнокусковых хвостов, отвальных по содержанию тантала и лития, можно довести до 35%. Предварительная РЛ сепарация отличается экономичностью, сокращает в несколько раз расход тяжелых суспензий для глубокого обогащения.

Типоморфный анализ. Существенно переменные люминесцентные свойства проявляют лишь те немногие минералы, состав и структура которых допускают вхождение некоторого набора примесных катионов-люминогенов в количествах ~0,001—1%. Это главным образом поливалентные ионы переходных металлов — 3*d*-элементов группы железа и 4*f*-элементов (редкие земли), вхождение которых в структуру минерала может отражать эмпирические связи с такими особенностями минералоотложения, как химизм среды, ее кислотность, основность или щелочность, а также окислительно-восстановительный потенциал [14]. В соответствии с этим типоморфные свойства выражены у следующих минералов:

1) минералы кальция: плагиоклазы, апатит, флюорит, кальцит, шеелит, датолит, данбурит, в структуру которых могут входить примесные ионы Mn^{2+}, TR^{3+}, иногда TR^{2+};

2) минералы стронция и бария: стронцианит, целестин, баритоцелестин, барит, в структуре которых Sr^{2+} и Ba^{2+} могут замещаться ионами TR^{2+} и TR^{2+};

3) минералы с видообразующими ионами Al_{VI}^{3+}, замещаемыми ионами Mn^{2+}, а также с видообразующими ионами Al_{IV}^{3+} и Si^{4+}, замещаемыми ионами Fe^{3+} (низкожелезистые литиевые слюды);

4) минералы циркония — циркон и бадделеит, в которых Zr^{4+} может замещаться ионами TR^{3+}, Ti^{4+}.

Фотолюминесцентные (ФЛ) свойства являются более контрастными, чем рентгенолюминесцентные (РЛ), поскольку в процессе фотовозбуждения более эффективно участвуют примесные центры; в процессе же рекомбинационного возбуждения наряду с ними проявляются также собственные центры (кислородные, галоидные возбуждения). Поэтому ниже рассмотрены главным образом ФЛ свойства минералов.

Плагиоклазы редко проявляют ФЛ свойства, наблюдаемые визуально. Кислые и средние плагиоклазы из слюдяных пегматитов обладают фиолетовой ФЛ примеси Eu^{2+}, которая отражает сравнительно низкий Eh-потенциал среды, характерный для этой глубинной пегматитовой формации. Плагиоклазы из других формационных типов пегматитов (камерных, керамических, редкометальных) не обладают видимой ФЛ.

По спектрам РЛ различаются плагиоклазы различных этапов пегматитообразования: полоса Mn^{2+} характерна для плагиоклазов ранних стадий, она ослабевает у плагиоклазов поздних, более щелочных стадий. По данному свойству удается в процессе предварительной РЛ сепарации руд редкоме-

тальных пегматитов выделять рудный альбит (пластинчатый), ассоциирующий с большей частью танталовых минералов.

Апатит характеризуется контрастными типоморфными люминесцентными свойствами благодаря главным образом примесным ионам Ce^{3+}, Eu^{2+}, Mn^{2+} (рис. 82). Преобладание фиолетовой ФЛ Ce^{3+} и Eu^{2+} у апатита из ультрабазитов, карбонатитов, щелочных и основных пород отражает генетическую связь этого минерала с щелочными и основными магмами и иногда может указывать на связь с мантийным источником, характеризующимся повышенной основностью и восстановительной обстановкой. Преобладанием

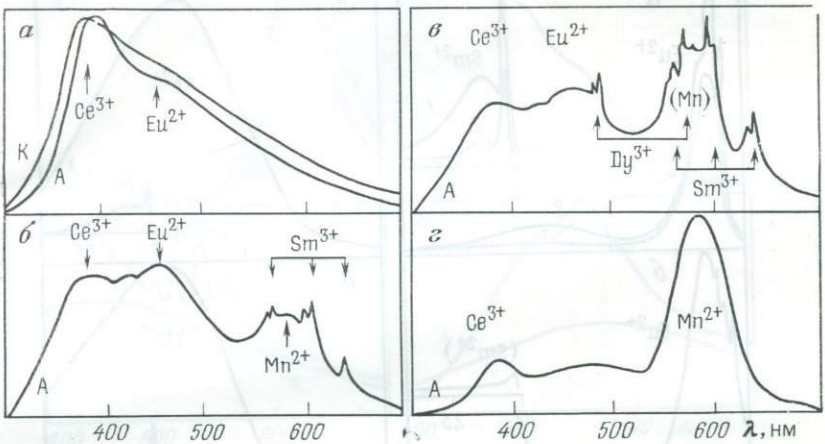


Рис. 82. Генетическая информативность спектров фотолюминесценции эндогенного апатита из месторождений, генетически связанных с подкоровыми (*а*, *б*) и коровыми (*в*, *г*) источниками вещества:

а — из карбонатитового массива; *б* — из щелочного массива; *в* — из редкометальных гранитных пегматитов; *г* — из гранитоидов докембрия. К — комнатная температура; А — температура жидкого азота

желто-розовой фотолюминесценции примесей Mn^{2+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, замещающих Ca^{2+}, характеризуется апатит, генетически связанный с гранитоидным магматизмом, которому свойственны повышенная кислотность и более окислительная обстановка минералообразования. Мельчайшая примесь европия выполняет роль люминесцентного зонда окислительно-восстановительной обстановки, поскольку не оказывает влияния на свойства среды в отличие, например, от железа.

Флюорит проявляет типоморфные ФЛ свойства благодаря примесным ионам Eu^{2+}, Yb^{2+} и в меньшей степени Sm^{2+}. Х. Хаберландт, Н. Н. Василькова и другие исследователи показали, что соотношение интенсивностей (I) полос ФЛ Eu^{2+} и Yb^{2+} является ведущим типоморфным признаком флюорита: $I_{Eu}/I_{Yb}>1$, если флюорит связан с ультраосновными, основными или щелочными породами (рис. 83). Желто-зеленая ФЛ, обусловленная преобладанием Yb^{2+} над Eu^{2+}, характерна для флюорита, генетически связанного с кислыми магмами (из гранитов, гранитоидов). В послемагматическом процессе наблюдается постепенное уменьшение соотношения I_{Yb}/I_{Eu} от высокотемпературных ($Yb^{2+}>Eu^{2+}$) к низкотемпературным генерациям флюорита ($Yb^{2+}<Eu^{2+}$).

В спектрах РЛ флюорита из кислых пород и генетически связанных с ними образований преобладают центры Mn^{2+} и TR_Y^{3+}. Для флюорита из пород основного и щелочного ряда характерна рентгенолюминесценция Ce^{3+}, TR_{Ce}^{3+} и собственных фторных возбуждений [62].

Кальцит проявляет типоморфные люминесцентные свойства слабее, чем другие люминесцирующие Са-минералы, вследствие того что в его спект-

рах обычно доминирует Mn^{2+} и редко фиксируются слабые линии редких земель (Dy^{3+}). Благоприятность вхождения Mn^{2+} в решетку $CaCO_3$ приводит к тому, что свечение Mn^{2+} наблюдается в кальците из любых типов пород [13]. Выделяются два типа спектра ФЛ в зависимости от содержания Mn^{2+} в кальците: с оранжево-красным свечением (Mn более 0,1%) и с голубовато-белым, фиолетовым, зеленовато-белым свечением (Mn менее 0,1%) (рис. 84). Наибольшая яркость свечения наблюдается в кальцитах из поли-

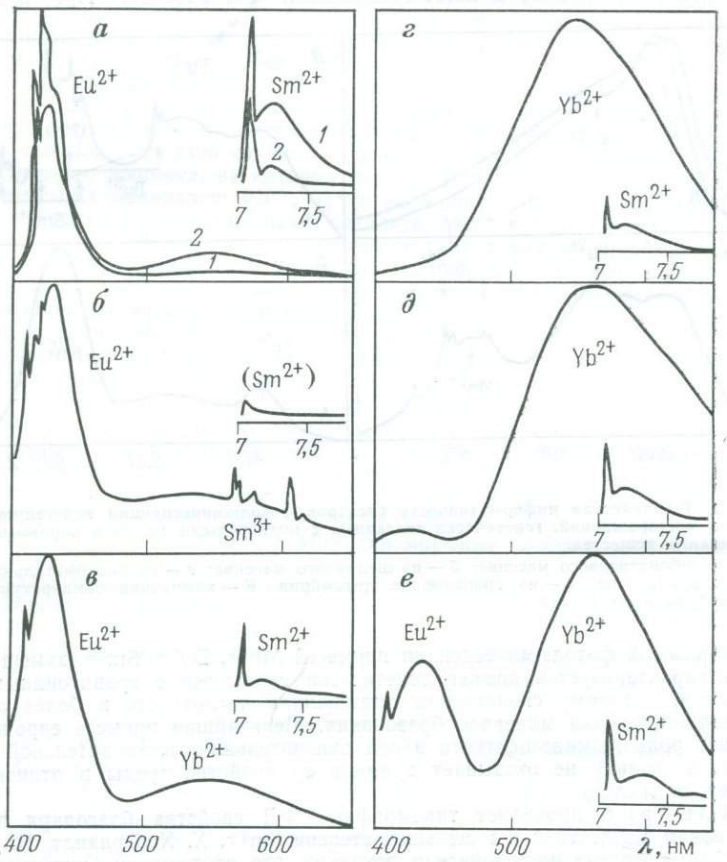


Рис. 83. Генетическая информативность спектров фотолюминесценции эндогенного флюорита из месторождений, генетически связанных с подкоровыми (*а*, *б*, *в*) и коровыми источники вещества (*г*, *д*, *е*):

а — из двух карбонатитовых массивов; *б* — из щелочных массивов; *в* — из гидротермалитов в основных эффузивах; *г* — из гранитных пегматитов; *д* — из редкометальных альбититов; *е* — из гидротермальных жил, связанных с редкометальными гранитами

металлических месторождений (1—3% Mn). В кальцитах из карбонатитов она слабее (порядка 10^{-1}% Mn). В низкотемпературных кальцитах чаще всего Mn^{2+} не отмечается, либо люминесцирует очень слабо, например в исландском шпате. То же относится к гипергенным кальцитам, в которых, однако, изредка может наблюдаться сильное свечение Mn^{2+}, отражающее повышенную концентрацию его на месторождении.

Шеелит обладает типоморфными люминесцентными (ФЛ и РЛ) свойствами прежде всего благодаря примесным ионам TR^{3+} (рис. 85). Линии TR^{3+} не фиксируются, либо проявлены очень слабо в спектрах свечения шеелитов из существенно шеелитовых руд (скарновых, скарново-березитовых, штокверковых месторождений). Линии TR^{3+} в среднем в несколько раз сильнее в спектрах шеелитов из кварцево-жильных месторождений с существенно вольфрамитовыми рудами. Так же сильно проявлены TR^{3+} в шеелитах из не-

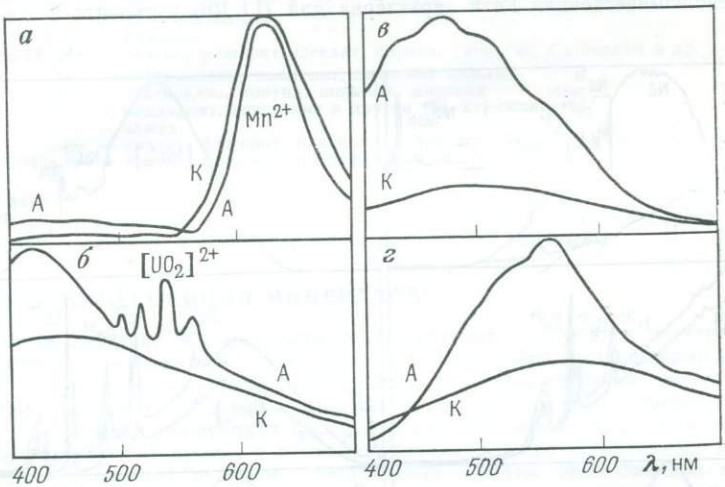


Рис. 84. Генетическая информативность спектров фотолюминесценции кальцита:
а — высокотемпературный кальцит из карбонатитов, скарнов, гидротермалитов; *б* — урансодержащий кальцит из низкотемпературных гидротермалитов; *в* — гипергенный кальцит с голубовато-белым свечением; *г* — гипергенный кальцит с зеленовато-белым свечением. Образцы *в* и *г* дают зеленое послесвечение молекулярных примесей. К и А — см. рис. 82

вольфрамовых жильных месторождений (золото-кварц-шеелитовых жил и хрусталеносных жил Урала). В спектрах образцов шеелита из скарнов, в которых наблюдаются хотя бы слабые линии TR^{3+}, среди последних резко преобладают легкие лантаноиды, тогда как во всех шеелитах из жильных месторождений явно увеличен относительный вклад тяжелых лантаноидов. Установленный типоморфный признак может в совокупности с другими геолого-геохимическими данными использоваться при шлиховых поисках вольфрамовых руд и оценке их перспективности на шеелит, либо вольфрамит.

Кальциевые боросиликаты датолит и данбурит проявляют резко выраженные типоморфные люминесцентные свойства благодаря присутствию в них Eu^{2+} и Yb^{2+}. Эти люминогены характерны только для Са-боросиликатов из крупных месторождений. Последние, как недавно показали А. Е. Лисицын и С. В. Малинко, формировались за счет мантийного источника, «меткой» которого в данном случае является Eu^{2+}. Датолит и данбурит из мелких скарновых месторождений и рудопроявлений, связанных с коровыми источниками, почти не содержат Eu^{2+} и Yb^{2+}, вероятно, вследствие более окислительной обстановки рудоотложения.

Барит и целестин характеризуются типоморфными люминесцентными свойствами благодаря тому, что спектры РЛ этих минералов из осадочных пород, как правило, не содержат других полос, кроме «кислородных», а спектры этих минералов из гидротермалитов нередко содержат линии примесных люминогенов в зависимости от геохимической специализации месторождения (на редкие земли, уран).

Особым разнообразием спектров люминесценции характеризуются сульфаты стронция из месторождения комплексных стронций-барий-редкоземельно-железных руд (карбонатиты, связанные с калиевыми щелочными породами). В них проявлены центры Eu^{2+} и TR^{3+} [13].

Низкожелезистые слюды (литиевые) характеризуются типоморфными люминесцентными свойствами (по спектрам РЛ), благодаря вхождению в их структуру примесных ионов Mn^{2+} на место Al_{VI}^{3+}, а также Fe^{3+} в (Al, Si)-тетраэдры, при низком содержании ионов-гасителей $Fe^{2\pm}$. Красная рентгенолюминесценция Fe^{3+} характерна для (Li, Rb)-мусковита и лепидоли-

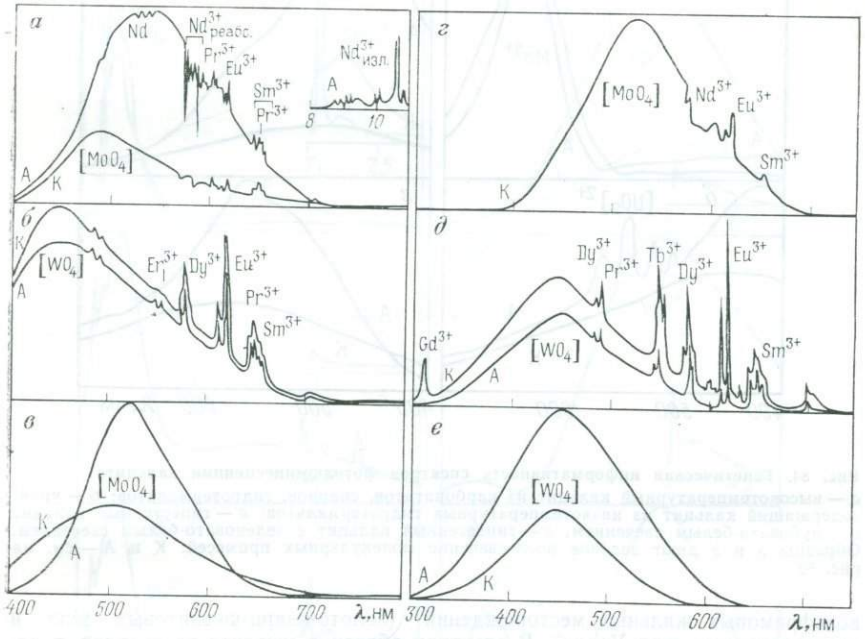


Рис. 85. Генетическая информативность спектров фотолюминесценции (*а*, *б*, *в*) и рентгенолюминесценции (*г*, *д*, *е*) шеелита:

а, *г* — молибдошеелит из молибденит-шеелит-кварцевой жилы; *б*, *д* — шеелит из золото-кварц-шеелитовых жил; *в*, *е* — шеелит из скарнов

та из редкометальных пегматитов; в мусковите нередко проявлена также полоса Mn^{2+}. Эти минералы из редкометальных метасоматитов не люминесцируют вследствие повышения их железистости. То же относится к мусковиту из слюдяных пегматитов. Люминесцирующий низкожелезистый полилитионит характерен для пегматитов, а нелюминесцирующий — для метасоматитов.

Циркон, бадделеит. Изучение типоморфных люминесцентных свойств этих минералов находится пока в самой начальной стадии. В спектрах РЛ циркона из кимберлитов, по-видимому, существенно сильнее соотношения линий Sm^{3+}/Dy^{3+} и Sm^{3+}/Gd^{3+}, чем в спектрах циркона из гранитных пегматитов и метасоматитов. Присутствие TR^{3+} в бадделеите может быть потенциально типоморфным признаком этого минерала, помогающим выяснить его приуроченность либо к карбонатитам, либо к основным породам.

Рассмотрение в целом люминесцентных свойств минералов земной коры (как полигенных, описанных выше, так и других минералов) показывает, что различные элементы-люминогены в разной степени характерны для мантийного и корового магматических источников.

Ниже приводятся типичные элементы-люминогены в минералах гипергенно-осадочного происхождения (I), в минералах, генетически связанных с гранитоидным (II) и подкоровым (III) магматизмом:

I. Cr^{6+} — крокоит
V^{5+} — ванадинит, пироморфит, карнотит, тюямунит
Mo^{6+} — повеллит, вульфенит
U^{6+} — минералы уранила, халцедон, опал, аллофан, кальцит, барит
Ag^{+} — галит

II. Mn^{2+} (замещающий Ca^{2+} и Mg^{2+}) — апатит, флюорит, лейкофан, Ca и Mg-бораты и многие др.
Yb^{2+} — флюорит
$TR_Y^{3+} \geqslant TR_{Ce}^{3+}$ — апатит, флюорит, шеелит, циркон, ангидрит, Ca-бораты и др.
Tl^{+} — плагиоклазы, поллуцит, литиевые слюды

III. Cr^{3+} — плагиоклаз, корунд, шпинель, диопсид
Ti^{4+} — бадделеит, эпистолит и другие (Ti, Zr)-силикаты
N — алмаз
Eu^{2+} — апатит, флюорит, плагиоклаз, датолит, барит-целестин, лейкофан
$TR_{Ce}^{3+} \gg TR_Y^{3+}$ — апатит, флюорит, лейкофан, шортит

В некоторых случаях они могут в совокупности с другими геологическими и аналитическими (изотопными и др.) данными указывать на генетическую связь минералов с тем или иным источником вещества.

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ[1]

При воздействии на минералы ионизирующего облучения электроны и дырки могут захватываться различного рода ловушками, создаваемыми дефектами в кристаллической решетке. Стабильное состояние после захвата существенно зависит от глубины ловушки и от температуры хранения. При нагревании образца происходят освобождение электронов (дырок), в первую очередь из мелких ловушек, и рекомбинация их с более устойчивыми дырочными (электронными) центрами. Выделяемая энергия рекомбинации может приводить к возбуждению центров свечения, которое называется термолюминесценцией (ТЛ). Более корректное название — термостимулированная люминесценция, поскольку нагрев (до 350 °С) возбуждает не термическое свечение тела, а его люминесценцию, высвобождая электроны и дырки из ловушек.

В общем случае в процессе ТЛ участвуют три типа центров: захвата, рекомбинации и излучения. Во многих случаях центры захвата являются и центрами излучения. Определение физической природы центров проводится в принципе путем анализа формы кривых термовысвечивания (ТВ), спектров свечения в пиках ТВ, спектров ЭПР электронных и дырочных центров, их температурной устойчивости.

При использовании ТЛ в прикладных задачах чаще всего исследуют кривые ТВ, отражающие зависимость интенсивности свечения от температуры. Интенсивность, соответствующая данному пику (т. е. ловушке, освобождаемой в соответствующей температурной области), отражает количество уцелевших (ранее заполненных при облучении) ловушек, которые непрерывно опустошаются при температуре хранения вследствие так называемого фединга.

Все схемы установок для определения кривых ТВ включают металлическую подложку для образца, нагреватель, ФЭУ на необходимый спектральный диапазон и систему усиления и записи сигнала, аналогичную тем, которые применяются при регистрации ФЛ и РЛ. Для устранения ложной компоненты ТЛ, связанной с хемилюминесценцией за счет реакции нагреваемого

[1] По термолюминесценции минералов опубликовано огромное количество работ. Наиболее существенные результаты обобщены в трудах А. С. Марфунина [36]; А. Н. Тарашана [62]; И. И. Матросова, В. К. Чистякова, Ю. Л. Погорелова, а также в обзоре Н. В. Санкарана и др. (A. V. San Karan et al.). Анализ и сопоставление минералов дают основание констатировать, что причинную зависимость термолюминесценции от конкретных природных факторов чаще всего не удается установить; получаемые эмпирические закономерности носят локальный характер, применять их без проверки в районах с другой историей геологического развития не рекомендуется. Ниже приводится лишь предельно краткая характеристика тех задач, которые пытаются решать с помощью ТЛ метода.

материала с воздухом, камеру нагрева рекомендуется вакуумировать или измерения следует проводить в атмосфере азота высокой чистоты. При количественных оценках ТЛ необходимо строго следить за чистотой исследуемого материала, так как присутствие минимальных количеств посторонних минералов может существенно исказить картину. В каждой серии опытов одинаковыми должны быть степень измельчения образца, его объем, площадь и скорость нагрева.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ГЕОЛОГИИ

Определение возраста основано на способности природных минералов запасать и сохранять светосумму под воздействием природных ионизирующих излучений. Г. И. Хютт показала, что по кварцу можно датировать осадочные отложения с абсолютным возрастом до 100—150 тыс. лет. Метод не применим для расчленения более кратковременных геологических процессов (тысячи лет) из-за невозможности точного определения «нуль-момента» (полное стирание светосуммы в результате природных процессов перекристаллизации, растворения и др.).

Использование современной аппаратуры, фиксирующей высокотемпературные пики (более 500 °С), по-видимому, позволит сдвинуть верхнюю границу датирования до 10^6 лет. Это связано с большей стабильностью глубоких ловушек и отсутствием воздействия на них аномального фединга, являющегося основным препятствием на пути расширения границ ТЛ датирования за пределы четвертичного периода. Корректное проведение ТЛ датирования чрезвычайно трудоемко и требует сложной аппаратуры.

Относительно новыми являются попытки ТЛ датирования по степени метамиктизации минералов. Метамиктизация, например, циркона является процессом разрушения структуры, вызванным наличием в нем радиоактивных элементов. Часто метамиктизация минералов не является полной, а вызывает лишь частичное разрушение структуры. Термолюминесцентная чувствительность к гамма-облучению в таких случаях связана с неповрежденными частями структуры кристалла. Отжиг метамиктных минералов при соответствующих температурах (950 °С в течение 20 ч для циркона) восстанавливает их кристаллическую структуру и увеличивает наводимую гамма-излучением термолюминесценцию (приблизительно в 10^5 раз в случае циркона). Экспериментально обнаружено, что отношение чувствительностей до и после отжига циркона связано с абсолютной величиной наведенных альфа-излучением повреждений на единицу массы минерала независимо от места его происхождения. Отсюда представляется в принципе возможным при помощи образцов с известным возрастом и альфа-активностью получить универсальную калибровочную кривую, при помощи которой можно будет определять возраст кристаллов, измеряя его альфа-активность и отношение чувствительностей.

Расчленение и корреляция геологических образований на основании ТЛ пород и минералов исходит из предположения, что одни и те же отложения, имеющие единые минеральные ассоциации и сходную геологическую историю, должны иметь одинаковые характеристики ТЛ (форма, число и интенсивность пиков ТВ, определяемых при реализации естественной или искусственно наведенной светосуммы), отличающиеся от внешне схожих, но сформировавшихся в других условиях отложений.

В качестве примеров укажем на проведенные различными исследователями корреляции магматических и метаморфических образований Алтай-Саянской складчатой области, гранитоидов Украинского щита, доломитовых толщ. Лучшие результаты получаются при анализе монофракций, а не пород, при изучении наведенной, а не естественной ТЛ. Для уверенного расчленения объектов необходимо статистически представительное количество проб, расхождение средних значений анализируемых параметров должно составлять не менее 50—100%.

Использование ТЛ при поисках и оценке месторождений основано на предпосылке, что ТЛ пород и минералов изменяется под воздействием определенных процессов модификации пород, которые сопровождают рудную минерализацию. Эти изменения вызываются теплом минерализующих растворов,

приводящих к возникновению вокруг месторождений термических ореолов, что сопровождается: а) вхождением за счет диффузии в существующие минералы примесей, способных усиливать или гасить ТЛ; б) рекристаллизацией ранее существовавших минералов; в) формированием новых термолюминесцирующих минералов в результате метаморфизма и метасоматизма. Однако мощность ореолов, как правило, невелика, и искать по ним невскрытые рудные тела трудно, поэтому такой подход целесообразен при проведении детальной разведки. Путем изучения ТЛ на уже разведанной части месторождения устанавливаются основные тенденции изменения ореола параметров ТЛ. Примерами использования ТЛ (наведенной) в поисково-оценочных целях могут служить работы, проведенные на свинцово-цинковых месторождениях в Мексике, Северо-Западной Африке, США.

Поиски глубокозалегающих радиоактивных руд обычно проводят с помощью эманационной радонной съемки. Эффективность таких поисков возрастает при использовании искусственных ТЛ дозиметров природной радиации на основе фторидов лития и кальция, сульфата кальция. Основное их преимущество заключается в возможности регистрировать очень малые дозы радиации, не доступные для традиционных счетчиков, что особенно важно для обнаружения рудных тел, слабо проявленных на поверхности.

Использование ТЛ для оценки температуры минералообразования основано на том, что в горных породах запасание и сохранение светосуммы в значительной степени определяются температурой окружающей среды. Известны работы по изучению этим методом процессов контактного метаморфизма. Выявлена возможность определения относительных температур процессов, при которых другие факторы оставались более или менее постоянными. Исследование ТЛ материала из Восточного Саяна показало, что увеличение степени метаморфизма вначале сопровождается значительным ростом интенсивности ТЛ пород, однако в зонах максимального метаморфизма обычно наблюдается спад ТЛ.

Основным препятствием для более широкого использования ТЛ в геологии является чрезвычайная сложность и лабильность этого явления, его зависимость от многих факторов, в том числе неконтролируемых, что часто приводит к тому, что причинно-следственные зависимости не учитываются при интерпретации. Тем не менее можно надеяться, что при достаточно высоком экспериментальном уровне исполнения, должном контроле и корректной статистике ТЛ минералов и пород станет еще одним методом получения геологической информации.

15. НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Создание лазеров привело к открытию нового класса явлений нелинейных оптических эффектов. Изучение этих эффектов на минералах восполняет ряд пробелов структурной, генетической, аналитической и технологической минералогии.

Начало исследования нелинейных оптических свойств минералов можно датировать 1974 г., когда была опубликована статья: «Нелинейные оптические свойства минералов и их применение в минералогии». К этому времени фактический материал по изучению нелинейных оптических свойств минералов базируется только на так называемом эффекте генерации второй гармоники (ГВГ) излучения лазера. На основе эффекта ГВГ были предложены и разработаны следующие методы:

метод выявления минералов с ацентричной структурой (метод когерентной микроскопии); лазерный метод диагностики минералов и изучения их типоморфных особенностей; квантовооптический метод количественного определения концентрации ацентричного минерала (например, кварца) в дробленом материале; лазерный оптико-геометрический метод определения концентрации ацентричного и люминесцентного минералов в шлифе и дробленом материале; лазерный метод сепарации руд и горных пород, содержащих минерал с ацентричной структурой, например кварц в кварц-полевошпатовой породе или нефелин в апатит-нефелин-полевошпатовой руде.

ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Основные характеристики электромагнитной волны — частота (длина волны) и поляризация (направление электрического вектора). Получаемые в эксперименте количественные и качественные результаты не зависят от интенсивности излучения. Роль интенсивности определяет требование к чувствительности измеряемой аппаратуры, т. е. интенсивность света определяет уровень экспериментальной техники и не имеет отношения к физической сущности изучаемого оптического явления. Сказанное справедливо только для слабых световых полей (слабых по сравнению с внутренним электрическим полем, действующим на валентные электроны в атоме). В таких полях оптические (валентные) электроны ведут себя, подобно маленьким гармоническим осцилляторам с затуханием. Однако при более высоких интенсивностях движение оптических электронов не описывается гармоническими осцилляторами. С помощью источников мощного лазерного света обнаружен целый ряд новых (нелинейных) оптических явлений.

Отличие нелинейных оптических эффектов от линейных состоит в том, что характер их протекания зависит от интенсивности света. Поэтому оптику мощных световых потоков называют нелинейной, а оптику слабых световых потоков, в которой шкала интенсивности несущественна, — линейной.

Благодаря лазерам открыты оптические гармоники, вынужденное комбинационное (рамановское) и Мандельштам — Бриллюэна рассеяние света, самофокусировка света и т. д. Появление перестраиваемых по частоте лазеров привело к созданию мощных методов спектроскопии (лазерной нелинейной спектроскопии) атомов, молекул, кристаллов. Это далеко не полный перечень новых результатов и новых направлений исследований, возникших в оптике благодаря лазерам и составивших новую область физики — нелинейную оптику.

Наибольший интерес для минералогии представляют нелинейные эффекты, связанные с квадратичной $\chi^{(2)}$ и кубической $\chi^{(3)}$ восприимчивостями кристаллов. В терминах квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi^{(2)}$ описываются ГВГ, выпрямление света и т. д. Кубическая восприимчивость $\chi^{(3)}$ ответственна за генерацию третьей гармоники, двухфотонное поглощение и другие эффекты. Изучение частичной зависимости $\chi^{(3)}$ составляет предмет нелинейной лазерной спектроскопии атомов, молекул, кристаллов. Она дает не только информацию о новых параметрах веществ, но и открывает принципиально новые возможности извлечения данных, получаемых с помощью линейной спектроскопии.

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ГВГ В МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Эффект ГВГ заключается в частичном преобразовании излучения лазера при его прохождении через ацентричный кристалл в излучение с удвоенной частотой, т. е. на выходе из ацентричного кристалла можно наблюдать как излучение с частотой ω (излучение лазера), так и излучение с частотой 2ω (излучение гармоник). Впервые удвоение частоты излучения лазера наблюдал П. А. Франкен с сотрудниками (США). Красный свет рубинового лазера частично преобразовывался в кристалле кварца в ультрафиолетовый.

Физическая причина возникновения второй гармоники (ВГ) достаточно проста и допускает классическую трактовку. В слабых световых полях оптические электроны атомов ведут себя подобно гармоническим осцилляторам. Переизлученное такими осцилляторами поле совпадает по частоте с падающим полем (неизменность частоты — один из основных принципов линейной оптики). В сильных световых полях отклонения электронов от положений равновесия становятся бо́льшими и поэтому движение электронов подчиняется ангармоническому (нелинейному) закону. Переизлученное ангармоническим осциллятором поле не совпадает по частоте с падающим (возмущающим) полем световой волны и, в частности, содержит спектральные компоненты с частотами, в точности кратными частоте ω исходного излучения: 2ω (вторая гармоника), 3ω (третья гармоника) и т. д.

По условиям симметрии эффект ГВГ разрешен только в пьезоэлектрических кристаллах, т. е. в минералах без центра инверсии — ацентричных минералах: кварце, бертрандите, нефелине, турмалине, сфалерите, киновари и др.

Излучение второй гармоники можно наблюдать, фотографировать и фотометрировать. При прочих равных условиях интенсивность излучения ВГ определяется кристаллохимическими особенностями минерала, что находит свое отражение в величине нелинейной квадратичной восприимчивости $\chi^{(2)}(2\omega)$ и когерентной длине l_c нелинейного взаимодействия света в кристалле (когерентная длина — расстояние, на котором происходит преобразование излучения лазера в излучение ВГ). Величина коэффициента преобразования излучения лазера во ВГ изменяется от десятков до тысячных долей процента. Соответственно $\chi^{(2)}(\omega)$ и l_c изменяются на несколько порядков величин при переходе от кристалла к кристаллу или в одном кристалле, но в разных направлениях.

А. А. Филимонов с соавторами в СССР и С. К. Курц и Т. Т. Перри в ФРГ разработали метод оценки нелинейности оптических материалов с помощью кристаллических порошков. Результаты этих работ имеют решающее значение для изучения эффекта ГВГ на минералах, которые в своем большинстве являются мелкокристаллическими образованиями.

При изучении порошковых образцов измеряется величина относительной интенсивности ВГ:

$$I^{2\omega} = I_1^{2\omega}/I_2^{2\omega},$$

где $I_1{}^2\omega$, $I_2{}^2\omega$ — интенсивности излучения ВГ на выходе соответственно из исследуемого и эталонного образцов.

За эталон удобно принимать препарат, приготовленный из порошка синтетического кварца, со средним размером зерен $\hat{r}$ 70 или 170 мкм. Измерения $I^2\omega$ целесообразно проводить на монослойных порошковых образцах, чтобы уменьшить потери излучения на λ_1 и λ_2, и с применением иммерсии. Последняя обеспечивает остронаправленное излучение ВГ вдоль направления лазерного луча и частично предохраняет образец от воспламенения. Для большинства ацентричных минералов можно использовать иммерсию марки ПФСМ (n=1,5), которая нетоксична, нелетуча и не взаимодействует с кислотами. При решении минералогических задач интерес представляет, как правило, не величина $I^2\omega$, а ее вариации, отражающие кристаллохимические особенности образца. Поэтому строгая иммерсия образцов не требуется [37].

Приготовление образцов к анализу заключается в следующем. Дозирующей по объему меркой порошок минерала наносится на подложку, прозрачную на λ_1 и λ_2 (при λ_1 1064 нм подложка стеклянная), вводится строго определенное число капель иммерсионной жидкости, а сверху притирается покровная стеклянная пластинка так, чтобы порошок распределился между подложками в виде монослоя. Совершенно аналогичным образом готовится эталон.

Для каждого образца проводится три серии замеров, причем каждая из них состоит из десяти отдельных измерений $I^2\omega$, $I_1{}^2\omega$ и $I_2{}^2\omega$. Время одного измерения порядка 1с. Среднее значение $I_2{}^2\omega$, полученной по трем сериям измерений, принимается за относительную величину интенсивности ВГ, генерируемую лучом лазера в исследуемом образце. В этом случае относительная погрешность $I^2\omega$, как правило, не превышает $\pm 10\%$.

Для минералов с центром инверсии (полевые шпаты, флюорит, апатит и др.) $I^2\omega = 0$. На этом основан простой лазерный метод выявления кристаллов с ацентричной структурой.

Величина $I^2\omega$ зависит от $\hat{r}$. Эта зависимость оказывается различной для материалов, не проявляющих синхронной генерации ВГ (l_c порядка 10—30 мкм), и материалов, обладающих синхронной генерации ВГ (теоретическое значение $l_c \to \infty$). На этом основан способ выявления материалов с большим коэффициентом преобразования излучения лазера в излучение ВГ.

Величина $I^{2\omega}$ связана с физическими константами кристалла. Для области насыщения $I^{2\omega}$ от $\hat{r}$ (в случае природных кристаллов $\hat{r} \geqslant 80$ мкм) эту связь можно представить как

$$I^{2\omega} \approx N_1 < [\chi^{(2)}(2\omega)]_1^2 > (\hat{l}_c^2)_1 \, A^{-1}B; \qquad (18)$$

$$A = N_2 < [\chi^{(2)}(2\omega)]_2^2 > (\hat{l}_c^2)_2 \{[n(2\omega) - n(\omega)]^2 [n(\omega) + 1]\}_2^{-2},$$

$$B = \{[n(2\omega) + 1]^2 [n(\omega) + 1]\}_1^2,$$

где нижние числовые индексы 1 и 2 отсылают соответственно к изучаемому образцу и эталону: N_1, N_2 — число зерен, генерирующих ВГ соответственно в пробе и эталоне; $n(\omega)$, $n(2\omega)$ — соответственно показатели преломления на основной частоте и частоте гармоники. Усреднение проводится по различным ориентациям частиц порошка.

Выражение (18) позволяет сделать ряд очевидных, но важных выводов: 1) если в качестве эталона выступает один и тот же материал (кварц с $\hat{r} \geqslant 80$ мкм) и диаметр фотометрируемой поверхности сохраняется постоянным ($N_2 = \text{const}$), то A — постоянная; 2) если исследуются образцы одного и того же минерала, но разного генезиса, то N_1 и B — величины постоянные, так как образцы разного генезиса отличаются по n в лучшем случае во втором — третьем знаке после запятой; 3) если проба и эталон содержат один и тот же ацентричный материал (например, кварц), то $I^{2\omega}$ пропорциональна N_1/N_2.

На основе первых двух выводов можно утверждать, что для генетически разных образцов одного минерала, прозрачного на λ_1 и λ_2, изменения $I^2\omega$ превышающие погрешность эксперимента, связаны только с изменениями $\chi^{(2)}(2\omega)$ и l_c. Изменения $I^{2\omega}$, в первую очередь, обусловлены вариациями величины $\chi^{(2)}(2\omega)$. Когерентная длина определяется частотной дисперсией n: $l_c \sim [n(2\omega) - n(\omega)]^{-1}$ и отлична от нуля в любых средах. Нелинейная восприимчивость $\chi^{(2)}(2\omega)$ равна нулю в кристаллах с центром инверсии. Следовательно, восприимчивость $\chi^{(2)}(2\omega)$ — мера ацентричности структуры (мера смещения ионов от положений, которые бы они занимали в решетке с центром инверсии). Другими словами, величина $I^{2\omega}$ отражает изменения структурного и химического состояния решетки.

Из третьего вывода следует, что $I^{2\omega}$ пропорциональна отношению числа частиц, в которых луч лазера генерирует ВГ. Следовательно, если эталон — мономинеральная проба кварца, а образец — полиминеральная проба, содержащая зерна кварца, то по $I^{2\omega}$ можно судить о концентрации кварца в образце.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ АНАЛИЗА МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ И ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Блок-схема экспериментальной установки (рис. 86) включает лазер на гранате с Nd^{3+} λ_1 (λ_1 1064 нм), работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения импульсов 1 и 12,5 Гц. Излучение на λ_1 1064 нм глазом не воспринимается. Это инфракрасное излучение. Зато вторая гармоника попадает в зеленую область видимого спектра. Длина волны ВГ λ_2 равна 532 нм. Диаметр луча на выходном зеркале лазера 5 мм. Мощность основного излучения в импульсе порядка 1—2 МВт, а длительность импульса около 10 нс.

Установка, показанная на рис. 86, *а*, предназначена для измерения относительной интегральной интенсивности ВГ и относительного пропускания на λ_2 532 нм порошковых образцов. Излучение лазера частично удваивается в кристалле дигидрофосфата калия. Около 20% не преобразованного во ВГ излучения лазера направляется в опорный канал с помощью пластинки (20%-ное зеркало на λ_1 1064 нм), а оставшаяся часть излучения вводится через фильтр КС-17 и призму полного внутреннего отражения в светогерметичную камеру. В камере на дисковом препаратоводителе горизонтально располагаются эталонные и исследуемые препараты. Поворотом дискового препаратоводителя нужный образец или эталон устанавливается на пути луча ла-

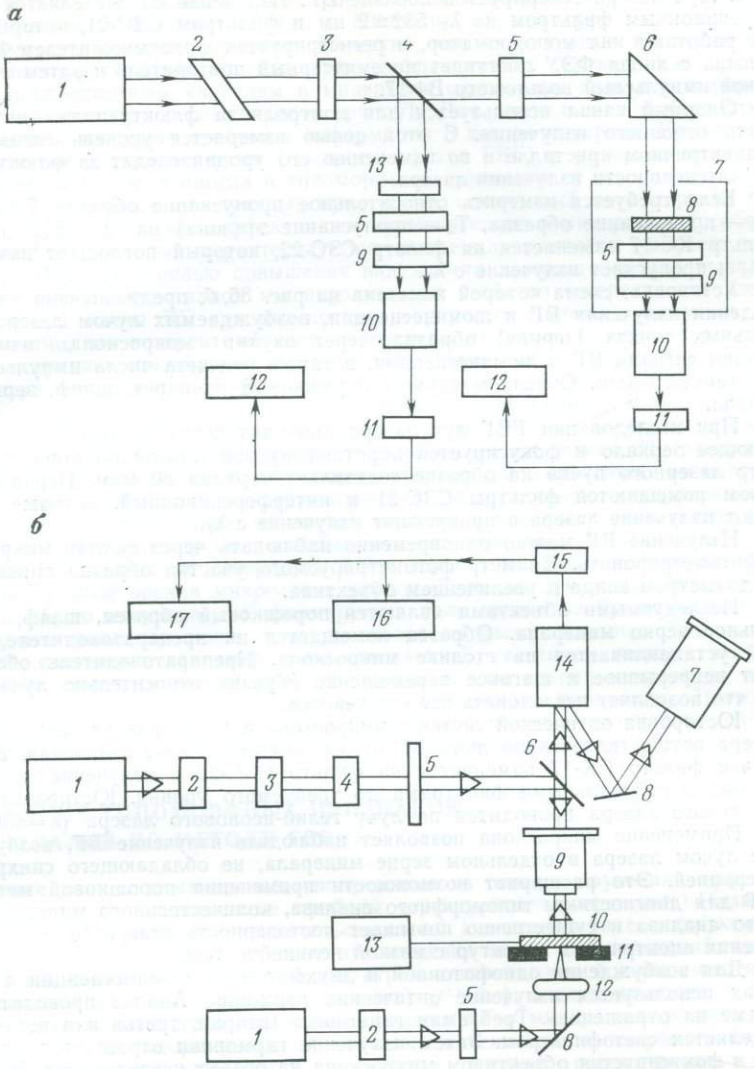


Рис. 86. Блок-схемы экспериментальных установок для макроскопического (*а*) и микроскопического (*б*) анализов образцов:

а — макроскопический анализ: *1* — лазер ЛТИ; *2* — удвоитель частоты излучения лазера; *3* — фильтр КС-17 или СЗС-22; *4* — 20%-ное зеркало, λ=1064 нм; *5* — $Ф_2$ — нейтральные фильтры; *6* — призма полного внутреннего отражения; *7* — светогерметичная камера; *8* — исследуемый образец или эталон; *9* — фильтр СЗС-21 и интерференционный для λ_2 532 нм; *10* — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-39а; *11* — эмиттерный повторитель; *12* — цифровой импульсный вольтметр; *13* — опорный образец

б — *1* — лазер ЛТИ (λ_1=1064 нм); *2, 3, 4* — элементы для преобразования лазерного излучения во вторую (λ_2 532 нм), третью (λ_3 355 нм) и четвертую (λ_4 266 нм) гармоники соответственно; *5* — фильтр для выделения нужного излучения и его ослабления; *6* — поворотная пластинка; *7* — окуляр микроскопа; *8* — зеркало; *9* — объектив микроскопа; *10* — образец; *11* — столик микроскопа; *12* — короткофокусная линза; *13* — устройство для перемещения образца относительно луча лазера; *14* — спектрофотометрическая насадка СФН-10; *15* — эмиттерный повторитель; *16* — цифровой импульсный вольтметр В4-17; *17* — частотомер 43-35А

зера. Луч лазера генерирует в образце ВГ. Излучение ВГ выделяется интерференционным фильтром на λ_2 532±2 нм и фильтром СЗС-21, которые вместе работают как монохроматор, и регистрируется фотоумножителем ФЭУ-39. Сигнал с анода ФЭУ поступает на эмиттерный повторитель и затем на цифровой импульсный вольтометр В4-17.

Опорный канал используется для контроля за флюктуациями интенсивности основного излучения. С этой целью измеряется уровень сигнала ВГ в ацентричном кристалле и по изменению его уровня следят за флюктуациями интенсивности излучения лазера.

Если требуется измерить относительное пропускание образца $T=(T_1/T_2)$ (T_1 — пропускание образца, T_2 — пропускание эталона) на λ_2 532 нм, то фильтр КС-17 заменяется на фильтр СЗС-22, который поглощает излучение с λ_1 и пропускает излучение с λ_2.

Установка, схема которой показана на рис. 86, *б*, предназначена для наблюдения излучения ВГ и люминесценции, возбуждаемых лучом лазера в отдельных точках (зернах) образца, через окуляр микроскопа, измерения уровня сигнала ВГ и люминесценции, а также подсчета числа импульсов ВГ и люминесценции. Образцом служит порошковый препарат, шлиф, зерно минерала.

При исследовании ГВГ луч лазера проходит через фильтр КС-17, отражающее зеркало и фокусируется короткофокусной линзой на образец. Диаметр лазерного пучка на образце составляет порядка 80 мкм. Перед объективом помещаются фильтры СЗС-21 и интерференционный, которые поглощают излучение лазера и пропускают излучение с λ_2.

Излучение ВГ можно одновременно наблюдать через окуляр микроскопа и фотометрировать. Диаметр фотометрируемого участка образца определяется диаметром зонда и увеличением объектива.

Исследуемыми объектами являются порошковый образец, шлиф и отдельное зерно минерала. Образец помещается на препаратоводителе, который устанавливается на столике микроскопа. Препаратоводитель обеспечивает непрерывное и шаговое перемещение образца относительно луча лазера, что позволяет исследовать все его участки.

Юстировка оптической системы микроскопа и установление зерна на пути лазера осуществляется по лучу ВГ от удвоителя частоты излучения. В этом случае фильтр СК-17 заменяется на фильтр СЗС-22 и излучение на λ_2 ослабляется нейтральными фильтрами до требуемого уровня. Юстировка твердотельного лазера проводится по лучу гелий-неонового лазера ($\lambda=630$ нм).

Применение микроскопа позволяет наблюдать излучение ВГ, возбуждаемое лучом лазера в отдельном зерне минерала, не обладающего синхронной генерацией. Это расширяет возможности применения порошковой методики ГВГ для диагностики, типоморфного анализа, количественного минералогического анализа и существенно повышает достоверность лазерного метода выявления ацентричных структур с низкой нелинейностью.

Для возбуждения однофотонной и двухфотонной люминесценции в минералах используется излучение оптических гармоник. Анализ проводится по «схеме на отражение». Требуемая гармоника (вторая, третья или четвертая) выделяется светофильтром. Затем излучение гармоники отражается пластинкой и фокусируется объективом микроскопа на объект исследования. Возбужденное в образце излучение люминесценции проходит через объектив, пластинку, фильтр, который блокирует попадание излучения гармоники в окуляр и монохроматор, а далее в соответствии с оптической схемой микроскопа СФН-10. Люминесценцию можно наблюдать через окуляр микроскопа и фотометрировать.

Лазерный микроскоп, в котором для возбуждения люминесценции минералов применяются наносекундные импульсы оптических гармоник, существенно расширяет возможности люминесцентного анализа минерального сырья.

МЕТОД КОГЕРЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ

Выявление минералов с ацентричной структурой представляет собой важную практическую и научную задачу. Минералы без центра инверсии

обладают пьезо- и линейным электроскопическим эффектом, пироэлектрическим эффектом, эффектом ГВГ и т. д. Напротив, все эти эффекты запрещены в минералах с центром инверсии. Известно, что структурные исследования прежде всего устанавливают симметрию дифракционной картины. Как правило, по дифракционным явлениям в минералах однозначно нельзя установить класс симметрии (пространственную группу). Для правильного выбора класса симметрии минерала требуется информация о центре инверсии. Кроме этого, отсутствие центра инверсии (наличие эффекта ГВГ) у минерала является его диагностическим, а иногда и типоморфным признаком.

Метод выявления ацентричных кристаллов, основанный на измерении величины $I^{2\omega}$, оказался малоэффективным применительно к минералам (особенно к слюдам), которые характеризуются экстремально низким уровнем сигнала ВГ. Поэтому с целью повышения надежности лазерного метода выявления ацентричных кристаллов мы использовали свойство когерентности электромагнитной волны ВГ при диагностике «природы» светового импульса.

Известно, что когерентный свет, рассеянный от экрана, создает в плоскости регистрации «пятнистую картину». Излучение ВГ, которое генерирует луч лазера в ацентричном зерне минерала, когерентно. С другой стороны, поверхность зерна неровная. Следовательно, зерно ацентричного минерала служит одновременно источником когерентного излучения электромагнитной волны ВГ и рассеивающим экраном. Электромагнитные волны ВГ, распространяющиеся от небольших рассеивающих центров, расположенных на поверхности зерна, испытывают конструктивную и деструктивную интерференцию, что приводит к образованию пятнистой картины в плоскости регистрации излучения ВГ. Эту картину можно наблюдать под микроскопом.

Если луч лазера не генерирует ВГ в зерне минерала и нет мешающих засветок, то поле зрения микроскопа темное. Если же луч лазера генерирует ВГ в зерне, то излучение ВГ формирует в поле зрения изображение в виде темных и зеленых крапинок, т. е. возникает пятнистая картина. Мешающие засветки, связанные, например, с флуоресценцией, свечением твердых частиц, разогретых лазерным излучением, не создают в поле зрения микроскопа пятнистой картины, так как подобного рода излучения не когерентны. Поэтому излучение ВГ диагностируется однозначно. Такой метод выявления ацентричных структур мы назвали методом когерентной микроскопии.

ВЫЯВЛЕНИЕ ТИПОМОРФНЫХ ПРИЗНАКОВ У МИНЕРАЛОВ ПО МЕТОДУ ГВГ

Новые данные о минералах, получаемые на основе изучения эффекта ГВГ восполняют существенные пробелы структурной минералогии. Наличие излучения ВГ у минерала свидетельствует об ацентричности его структуры, а интенсивность излучения зависит от смещений ионов из положений, которые бы они занимали в структуре с центром инверсии: чем больше смещения, тем больше (при прочих равных условиях) $\chi^{(2)}(2\omega)$, а следовательно, и $I^{2\omega}$. Поэтому взаимосвязи типа «наличие излучения ВГ у минерала — условия его образования» или «нормированная величина интенсивности излучения ВГ — кристаллохимические особенности минерала» следует рассматривать как «структурный типоморфизм».

Наиболее интересные результаты получены по нефелину и слюдам [37]. Для нефелина типоморфным признаком служит величина $I^{2\omega}$, которая отражает химический состав и степень упорядочения ионов Al и Si в тетраэдрических позициях. В случае слюд установлено, что одноименная слюда независимо от политипной модификации может встречаться в природе как с ацентричной, так и центросимметричной структурой. Это иногда находит свое отражение в содержаниях Al и Si в тетраэдрических позициях и в условиях образования минералов. Например, исследованные образцы флогопита не различались политипной модификацией и химическим составом, но одни из них оказались без центра инверсии, а другие с центром инверсии. В результате было установлено, что ацентричность структуры флогопита — показатель его рассланцованности (тектонических деформаций).

КВАНТОВООПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

В основе квантовооптического метода (КОМ) количественного определения концентрации ацентричного минерала в дробленой полиминеральной пробе лежит эффект ГВГ. Решение этой задачи оказалось возможным благодаря выполнению трех следующих условий.

1. Эффект ГВГ возбуждается в порошковом образце.

2. Эффект ГВГ избирательно возбуждается только в зернах одного минерала. Выполнение этого условия достигается в силу того, что в подавляющем большинстве распространенных минералов ГВГ запрещена по симметрии (например, в полевых шпатах, кальците, флюорите). Одновременно ГВГ разрешена в таких минералах, как кварц, бертрандит, нефелин, турмалин, сфалерит и др. [37]. Во многих случаях кварц или нефелин встречаются в парагенезисе с минералами, в которых запрещена ГВГ (например, кварц в гранитах, гранитных пегматитах, породах рыхлых отложений, нефелин в нефелиновых сиенитах), или наличие в пробе ацентричных минералов не мешает определению концентрации кварца (нефелина).

3. Между величиной относительной интенсивности ВГ полиминерального образца и числом зерен, в которых луч лазера генерирует ВГ, существует зависимость. Установление этой зависимости — центральный вопрос КОМ анализа. В идеальном случае эту зависимость можно представить как

$$I^{2\omega} = \left(I_1^{2\omega}/I_2^{2\omega}\right) \approx N_1/N_2.$$

Столь простая (линейная) зависимость между $I^2\omega$ и $N_1 (N_2 = \text{const})$ реализуется только для оптически однородных смесей, т. е. смесей, минеральные компоненты которых, помещенные в одну и ту же иммерсионную среду, близки по своим характеристикам пропускания света на λ_1 и λ_2. В общем случае это выражение следует представить как

$$I^{2\omega} = R\,(T^i)\,(N_1/N_2), \qquad (19)$$

где постоянная R — функция коэффициентов пропускания T^i $(i=1,2)$ на λ_1 и λ_2. Если считать выражение (19) справедливым для природных объектов, то $R(T^i)$ следует положить равной единице при любых концентрациях ацентричного минерала в образце, когда минералы не различаются по T^i и, напротив, положить $R(T^i) \neq 1$ и характеризовать ее определенной величиной для каждой возможной концентрации ацентричного минерала в образце, когда наполнитель и ацентричный минерал различаются по T^i.

Экспериментальные результаты подтвердили сказанное. Оказалось, что одна и та же смесь, например кварц+микроклин, характеризуется бесконечным набором зависимостей $I^2\omega$ от концентрации кварца в смеси, если микроклины отличаются по коэффициенту пропускания. Сказанное ставит под сомнение широкое применение КОМ анализа даже на кварц. Однако Л. Б. Мейснеру удалось решить проблему градуировочного графика.

Суть решения состояла в том, что устанавливается связь не между двумя параметрами: $I^2\omega$ и C (C — концентрация ацентричного минерала в образце, %), а между тремя параметрами: $I^2\omega$, C и T. Эта связь имеет как графическое, так и аналитическое выражение. График строится на основе исследования любых искусственных смесей. Он устанавливает связь между C и T для каждого возможного значения $I^2\omega$ в интервале от $I^2\omega = 0$ до $I^2\omega = 1$. Аналитическое выражение имеет вид

$$C = \left(I^{2\omega}/T\right) 100.$$

Таким образом, квантовооптический метод анализа концентрации свободного кварца (а также любого другого ацентричного минерала) сводится к измерению двух параметров: $I^2\omega$ и T, отношение которых равно содержанию кварца (или другого ацентричного минерала) в образце (препарате). Анализ проводится на дробленом материале до верхней крупности зерен — 100 мкм (или более мелком). Из дробленого материала готовятся монослойные пре-

параты, как было описано выше. В качестве эталона используется препарат из синтетического (или природного) кварца.

Рассмотренный метод характеризуется следующими параметрами:

— порог обнаружения около 0,5%; интервал определяемых концентраций от 1 до 100%;

— относительная погрешность колеблется от 10 до 15% в зависимости от уровня сигнала ВГ и прозрачности образца на λ_2, т. е. в зависимости от того, больше или меньше 0,05 величина I^2 и больше или меньше 50% величина T;

— производительность от 20 до 100 анализов в час в зависимости от степени автоматизации процесса анализа;

— величина навески для материала, содержащего кварц, около 40 мг;

— анализируемый материал и эталон должны быть дроблеными до 100 или более мелкого класса, но не ниже чем 5 мкм.

Квантовооптический метод анализа кварца является наиболее эффективным по производительности (до ста анализов в час), простым по приготовлению образцов, процессу анализа и обработке его результатов и наиболее надежным методом.

ЛАЗЕРНЫЙ ОПТИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Лазерный оптико-геометрический (ЛОГ) метод анализа был предложен Л. Б. Мейснером и Ю. А. Черкасовым в 1981 г. Суть его сводится к подсчету числа импульсов ВГ и полного числа лазерных импульсов, распределенных на поверхности образца. Содержание ацентричного минерала в образце (шлиф или порошковый образец) определяется по отношению числа импульсов ВГ к полному числу импульсов и, таким образом, отпадает необходимость в эталоне и измерении величин I^2 и T.

Метод основан на использовании нелинейного оптического эффекта и поэтому применим к слабоконтрастным породам (кварц+полевой шпат). Он позволяет определить одну, в лучшем случае две фазы, например, одну в проходящем свете (кварц), а другую в отраженном (киноварь). Анализ содержания ацентричного минерала по ЛОГ методу осуществляется на установке, показанной на рис. 86, *б*. Метод и описанная аппаратура позволяют определять концентрацию таких люминесцентных минералов, как апатит, шеелит, циркон и др., в дробленом материале, шлифах (без покровного стекла), кернах и брикетах. Анализ сводится к подсчету относительного числа импульсов люминесценции.

Часть IV
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

16. РАСТВОРИМОСТЬ МИНЕРАЛОВ

Растворимость минералов является одним из их свойств, играющих важную роль в природных геохимических процессах и широко используемых при химической переработке и различных исследованиях минерального сырья. В минералогической практике, в частности, растворимость минералов используется как диагностический признак при их определении. Она также лежит в основе большинства химических методов фазового анализа руд, применяемого для выявления их состава и природы примесей в минералах. Растворимость минералов широко используют при технологической переработке минерального сырья гидрохимическими (гидрометаллургическими) методами.

В физико-химической литературе величиной растворимости принято называть концентрацию вещества в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с твердой фазой. Эта величина характерна для каждого индивидуального вещества и растворителя, зависит лишь от температуры и давления. Для веществ, плохо растворимых в воде, растворимость выражают величиной произведения растворимости, которая является также важной их характеристикой.

Растворение твердых веществ в воде обычно сопровождается гидратацией ионов и электролитической диссоциацией молекул. Процесс может протекать обратимо, в связи с чем в некоторых случаях обратный процесс приводит к получению твердой фазы, отличающейся от исходной степенью гидратации.

Подавляющая часть минералов в воде практически не растворяется, поэтому для их перевода в водный раствор применяют химические реагенты. Химическое растворение минералов и других веществ обычно протекает необратимо и приводит к образованию новых продуктов реакции. В природных и технологических процессах при неполном растворении минералов в раствор может переходить лишь часть химических элементов, входящих в их состав.

Поэтому обычно под растворением минерала понимают такое его взаимодействие с раствором, при котором в любой форме в жидкую фазу переходят все или некоторые из минералообразующих элементов. Соответственно, растворимостью называют способность минерала к такому взаимодействию. Взаимодействие с растворителем, сопровождающееся образованием новых фаз, часто называют разложением. Некоторые авторы так называют любое химическое растворение. Нами растворимость рассматривается как реакционная способность минералов по отношению к различным водным растворителям. Необходимым условием такого взаимодействия в первую очередь является термодинамическая реакционная способность (ТРС) системы минерал — растворитель, определяемая ее удалением от равновесного состояния и количественно выражаемая отрицательным значением изменения свободной энергии Гиббса Δg_p^0 в результате ожидаемого взаимодействия. Для большого числа минералов, реагентов и ионов в водной среде в настоящее время известны свободные энергии образования, что позволяет рассчитать изменение свободной энергии различных реакций растворения, во всяком случае в стандартных условиях, и таким путем оценить термодинамическую реакционную способность минерала по отношению к тому или иному растворителю.

Однако реальная реакционная способность минералов, особенно при обычной и умеренно повышенной температуре, не определяется одной термодинамикой. Здесь часто решающую роль играют кинетические ограничения, из-за которых многие термодинамически возможные взаимодействия протекают крайне медленно или практически полностью заторможены. Как будет показано ниже на конкретных примерах, растворимость минералов — его реальная реакционная способность по отношению к растворителю — в большинстве случаев определяется кинетическими факторами.

Скорость химического растворения минералов, которая могла бы служить мерой их растворимости, помимо температуры и давления, которое имеет практическое значение лишь в случае участия в реакции газовой фазы, зависит от концентрации реагентов, величины поверхности раздела твердой и жидкой фаз, гидрохимических и других условий растворения.

Влияние названных факторов проявляется различно в зависимости от того, какая стадия сложного гетерогенного процесса растворения контролирует его скорость. Различают три основные стадии: 1) внешнедиффузионная — диффузия реагентов и продуктов реакции из объема растворителя к этой поверхности и обратно происходит через диффузионный слой, прилегающий к поверхности твердого вещества; 2) кинетическая, включающая адсорбцию реагента и химическую реакцию на поверхности раздела фаз и десорбцию продуктов реакции; 3) «внутридиффузионная» — диффузия реагента и продуктов осуществляется через слой нерастворимого твердого вещества, обволакивающего поверхность растворяемого; такой слой может образовываться как новая твердая фаза в процессе растворения или изначально присутствовать на поверхности минерала.

Для каждой стадии характерно свое сопротивление протеканию реакции. Наибольшее сопротивление определяет общую скорость процесса. Если путем перемешивания внешнедиффузионное сопротивление можно свести к минимуму, то адсорбционно-кинетическое и «внутридиффузионное» могут тормозить реакцию и явиться причиной плохой растворимости минерала, термодинамически способного к растворению. Возможности количественного сопоставления растворимости различных минералов в настоящее время крайне ограничены. Такое сопоставление затруднительно даже для тех немногих минералов, кинетика растворения которых в различных растворителях более или менее детально изучена. Этому препятствует отсутствие единой методики исследования и обработки экспериментальных данных, в частности, единого выражения константы скорости растворения, которая могла бы служить количественной характеристикой растворимости минералов.

Растворимость минералов определяется прежде всего химическим составом и характером связей минералообразующих элементов и радикалов, определяющих их свойства. Изменчивость последних крайне ограничивает возможности установления общих закономерностей, связывающих растворимость с составом, и тем более со структурой, влияние которой явно обнаруживается лишь при сопоставлении растворимости полиморфных разностей одного и того же минерала или ряда минералов, очень близких по составу. Разностям с более плотной упаковкой и, соответственно, обладающим большей плотностью и твердостью, присуща меньшая реакционная способность по отношению к большинству химических реагентов. Различные нарушения структуры, ее разупорядочение, аморфизация, а также присутствие посторонних примесей, как входящих в решетку, так и находящихся в виде самостоятельных фаз, могут существенно повысить скорость растворения. Напротив, труднорастворимые примеси, расположенные на поверхности минеральных зерен, создают дополнительное диффузионное сопротивление и уменьшают размер реагирующей поверхности, чем затрудняют растворение.

На растворимость всегда большое влияние оказывает измельчение минералов, при котором возрастает удельная поверхность. В случае сверхтонкого измельчения, достигаемого в планетарных и вибрационных мельницах, часто происходит активация минералов, выражающаяся в резком увеличении их растворимости в результате нарушения структуры кристаллической их решетки, возникновения дефектов или полной аморфизации.

Рассмотрим возможности и особенности растворения минералов отдельных классов.

САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Все более или менее часто встречаемые в земной коре самородные металлы термодинамически не реакционноспособны по отношению к воде, растворам щелочей, не содержащим кислорода и других окислителей, что определяется положительным значением их электродного потенциала. Однако все они, за исключением платины, золота и серебра, реакционноспособны по отношению к кислороду, как в водной среде, так и в безводной. Они располагаются в следующий возрастающий по ТРС к кислороду ряд в водной среде: медь, селен, висмут, теллур, ртуть, мышьяк, сурьма, графит, алмаз, сера. Фактически окисление всех этих элементов кислородом в водной среде заторможено и трудно осуществимо. Для того чтобы перевести их в раствор, приходится прибегать к другим средствам.

Универсальным растворителем для самородных металлов и полиметаллов является царская водка, которая благодаря содержанию активного хлора может быть одновременно сильным окислителем и комплексообразователем. Это особенно существенно для растворения платины и золота. Большая часть металлов и полиметаллов растворима в азотной и концентрированной серной кислотах, которые при нагревании проявляют окислительные свойства. Растворение самородных металлов и полиметаллов существенно облегчается в присутствии многих комплексообразователей. В присутствии цианид-иона золото и серебро растворяются в щелочной среде при окислении кислородом воздуха. Многие из рассматриваемых металлов образуют прочные комплексы с хлором, медь — с аммиаком. Для растворения золота в технике используют также растворы тиомочевины. Предложен ряд органических комплексообразователей, в том числе аминокислоты, являющиеся продуктом жизнедеятельности микроорганизмов. На комплексообразовании, например, основано растворение меди в аммиачной воде, ртути — в растворе хлористого железа, которое совмещает окислительную и комплексообразующую функции.

Самородные неметаллы, несмотря на их очень большое сродство к кислороду и устойчивость образуемых ими в водной среде комплексных анионов с кислородом, окисляются в водной среде с большим трудом. Обычно чтобы их перевести в водный раствор, используют, например, сухое окисление (сжигание) серы кислородом и растворение образующегося газообразного оксида. Особенность серы — ее растворимость во многих аполярных органических растворителях. С образованием комплексных соединений полисульфидов и тионовых соединений она может быть растворена также в водных растворах сульфида аммония, сульфата натрия и др. В сильно щелочной среде возможно окисление и растворение серы кислородом (при повышенной температуре и давлении) и другими окислителями. Есть указания на возможность подобного окисления графита с переведением его в раствор в виде карбонат-иона.

СУЛЬФИДЫ

Все природные сульфиды практически не растворимы в воде. Произведения растворимости наиболее растворимых из них составляют величины 10^{-16} для троилита, 10^{-13} — алабандина, 10^{-21} — миллерита, 10^{-23} — вюртцита, 10^{-25} — сфалерита. Эти минералы с большей или меньшей интенсивностью растворяются без окисления в соляной кислоте с выделением сероводорода. Галенит и сфалерит можно растворить, не окисляя в растворах гидроксидов щелочных металлов в результате реакции:

$$MeS + 2OH^- = Me^{2+} + H_2S.$$

Сульфид натрия в щелочном растворе способен растворять сульфиды мышьяка, сурьмы, олова, ртути с образованием в растворе тиосолей. Сульфиды серебра и меди растворяются в растворе цианидов, образуя цианидные комплексы и элементарную серу.

Некоторые сульфиды (галенит, сфалерит, троилит, пирротин) реагируют с раствором сульфата меди по обменной реакции:

$$MeS + Cu^{2+} \rightleftarrows CuS + Me^{2+}.$$

Такие реакции возможны и с другими сульфидами и растворами солей при том условии, что произведение растворимости образующегося сульфида меньше, чем произведение растворимости исходного сульфида. Перечисленные выше реакции растворения сульфидов в большинстве случаев интенсивно протекают лишь при нагревании. При этом интенсивность взаимодействия может существенно зависеть от генетических особенностей минерала, наличия в нем примесей, структурных нарушений и др.

Большинство приемов растворения сульфидов и подобных им минералов основано на окислении серы (мышьяка, селена, теллура) до нулевой или положительной валентности, при которой они образуют устойчивые комплексные анионы с кислородом. Как и самородная сера, сульфиды обладают большим сродством к кислороду, термодинамически способны окисляться многими окислителями. Однако, как и в случае серы, реакции окисления сульфидов заторможены. Так, при обычных условиях в воздушной и водной средах, содержащих кислород, сульфидные минералы, если и окисляются, то лишь с очень малой скоростью. В природных условиях их окислению обычно способствуют тионовые бактерии, которые и используются при переработке сульфидных руд. Интенсивное окисление сульфидов в водной среде происходит при нагревании и повышенном давлении кислорода. В кислой среде такое окисление в зависимости от условий может привести к образованию элементарной серы и ионов тяжелых металлов в растворе или к полному окислению с переходом всей серы в раствор в виде сульфат-ионов. В щелочном растворе сера обычно окисляется до сульфат-иона и переходит в раствор. Аналогично ведут себя мышьяк, сурьма, селен, олово, молибден, свинец, цинк, теллур и висмут, т. е. те элементы, которые способны образовывать в щелочной среде комплексные анионы с кислородом. Железо, медь, никель, кобальт переходят в новые гидрооксидные твердые фазы.

Чаще, чем кислород, особенно в лабораторной практике, для окисления сульфидных минералов применяют другие окислители: крепкую азотную и концентрированную серную кислоты, царскую водку, гипохлорит натрия в щелочном растворе, растворы хлорного железа и многие другие. Возможности здесь разнообразны, что создает предпосылки для поиска условий селективного растворения отдельных сульфидов. Однако такая задача осложняется влиянием индивидуальных, генетических особенностей сульфидных минералов на их реальную реакционную способность. У сульфидов такое влияние обнаруживается в наибольшей степени, что связано с их полупроводниковыми свойствами и электрохимическим механизмом их взаимодействия с растворами.

ОКСИДЫ И ГИДРОКСИДЫ

Минералы этого класса, за редким исключением (арсенолит, сасаит), практически не растворимы в воде. Оксиды и гидроксиды, обладающие основными свойствами, которые, как правило, ослабевают с повышением валентности и электроотрицательности элемента, растворяются в кислотах. Реакцию растворения в кислотах можно рассматривать как обратимую, учитывая, однако, что в случае безводных оксидов обратная реакция в большинстве случаев приводит к образованию гидратированной формы, которая и определяет равновесное состояние системы минерал — раствор. Для каждого оксида имеется равновесное значение pH раствора, ниже которого термодинамически возможно его растворение. Теоретически такое значение pH должна приобретать вода, находящаяся в контакте с чистым минералом. Это значение связано с произведением растворимости оксида (гидроксида) следующей зависимостью: $pH = 14 - \lg n/[(n+1) - pL/(n+1)]$, где n — заряд катиона, pL — отрицательное значение логарифма произведения растворимости.

У минералов — оксидов двухвалентных металлов равновесное значение pH находится в щелочной области, составляя максимум 10,4 (для брусита и периклаза) и минимум 7,3 (для бертрандита). Все минералы этой группы растворяются в разбавленных кислотах. Наиболее легко растворяется брусит, наиболее трудно — бромеллит. Строгой координации между реальной реакционной способностью и равновесным значением pH (в данном случае выражающем ТРС) не наблюдается.

Оксиды трехвалентных металлов характеризуются меньшим произведением растворимости, равновесное значение pH у них находится в кислой области, в пределах от 7 у гиббсита до 3,7 у гётита. Этому способствует ТРС этих оксидов по сравнению с оксидами предыдущей группы. Однако в ряду полуторных оксидов в большей мере проявляются кинетические сопротивления и связанные с ними особенности поведения отдельных видов. Так, гематит и гётит растворяются в кислотах значительно легче практически нерастворимых корунда и диаспора, что находится в полном противоречии с величинами их равновесных pH, а следовательно, и ТРС. Исключительная стойкость корунда по отношению даже к концентрированным кислотам и другим агрессивным реагентам обусловлена кинетической заторможенностью реакций.

Минералы — оксиды четырехвалентных элементов, у которых основные свойства выражены еще слабее (максимальное равновесное значение pH 2,5 имеет уранинит), в разбавленных кислотах растворяются с большим трудом или совсем не растворяются. Здесь также существенную роль играют кинетические причины, так как большинство из этих минералов, включая касситерит и бадделеит, термодинамически способно к взаимодействию с умеренно разбавленными кислотами ($\geqslant 1$ н). Реально среди минералов — диоксидов наиболее реакционноспособны по отношению к кислотам уранинит и торианит, что, вероятно, связано с нарушенностью их кристаллической решетки в результате метамиктного распада и окисления.

Большинство сложных оксидов: шпинели, титано-ниобаты, титанаты — кислотостойки. Они разлагаются лишь крепкими кислотами при сильном нагревании или вовсе не разлагаются. Для многих из них характерен избирательный переход в раствор одного из основных элементов минерала с образованием твердой фазы — оксида другого элемента. Так, при взаимодействии перовскита с раствором соляной или азотной кислоты в раствор переходит кальций, а TiO_2 остается в твердой фазе.

Гидроксиды и оксигидраты обычно легче растворяются в разбавленных кислотах, чем соответствующие оксиды. Иногда на растворимость того или иного оксида существенное влияние оказывает анион кислоты, что может быть связано с образованием комплексов аниона с элементом оксида, восстановительным или окислительным действием аниона, а возможно, и его каталитическим действием. Кроме того, играет роль истинная растворимость солей, образующихся при взаимодействии оксида с кислотой. Твердый продукт реакции может создать дополнительное диффузионное сопротивление. Наибольшая способность к комплексообразованию присуща фтористоводородной кислоте, что связано с сильной агрессивностью данной слабой кислоты по отношению ко многим минералам, в том числе нерастворимым в других кислотах. Это единственная кислота, растворяющая кварц и другие разновидности кремнезема. Она разлагает корунд, бадделеит, танталониобаты и другие особо кислотоупорные минералы.

При растворении минералов, представляющих собой оксиды металлов переменной валентности, существенную роль могут играть окислительно-восстановительные процессы. Так, в присутствии восстановителя значительно ускоряется восстановление гематита, гётита и магнетита, легко растворяется практически нерастворимый без восстановления пиролюзит, а также оксиды, содержащие четырехвалентный марганец. Это легко объясняется большей основностью оксидов низшей валентности и большей устойчивостью в кислой среде соответствующих катионов. Роль восстановителя при растворении пиролюзита может играть хлор-ион, поэтому он растворяется при нагревании в соляной кислоте с выделением хлора. Растворение уранинита резко интенсифицируется в присутствии окислителей и становится возможным в сильно

разбавленных 0,1 н растворах кислот при обычной температуре. Это объясняется большой устойчивостью уранил-иона в кислых растворах.

Примерами растворения оксидов на основе комплексообразования также могут служить растворение куприта, тенорита, бунзенита аммиаком и углекислым аммонием, аргентита и куприта цианистыми солями, уранинита растворами углекислых щелочей в присутствии окислителя, которым может быть и кислород воздуха.

Многие минералы и оксиды проявляют амфотерные или исключительно кислотные свойства. В числе первых можно назвать цинкит, глет, браннерит, оксиды алюминия, сурьмы, висмута, касситерит, циркон, рутил. Ко вторым относятся кварц и некоторые разновидности кремнезема, арсенолит, сасаит, а также пиролюзит. И те, и другие могут быть растворены в щелочных растворах гидроксидов и карбонатов щелочных металлов. Термодинамически такое растворение возможно для всех подобных минералов, в большинстве случаев с достаточной интенсивностью осуществляется лишь при большой концентрации едкой щелочи и высокой температуре. Так, для растворения измельченного кварца в 5—10 н. растворе гидроксида натрия необходима температура 150—200 °С. Аморфные разновидности кремнезема растворяются значительно легче, при температуре не выше 100 °С. Из оксидов алюминия лишь гиббсит растворяется подобно аморфному кремнезему, для растворения бёмита требуется температура не ниже 160—200 °С, диаспора — 240—260 °С, корунд не растворяется и при этой температуре. Рутил, а также титанаты и тантало-ниобаты разлагаются при обработке раствором едкого натра, образуя нерастворимые титанаты, тантало-ниобаты натрия. При использовании раствора КОН можно перевести тантал и ниобий в раствор, так как, в отличие от тантало-ниобатов натрия, их калиевые аналоги растворимы.

СИЛИКАТЫ И ДРУГИЕ КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

По отношению к кислотам силикатные минералы принято разделять на три группы: 1) растворимые с образованием геля кремнекислоты; 2) разлагаемые с отделением кремнезема в виде порошкового, скелетного или другого негелеобразного остатка; 3) практически не взаимодействующие или разлагаемые с большим трудом — кислотостойкие. Последняя группа наиболее многочисленна. Неоднократные попытки связать растворимость силикатов с их составом, структурой кристаллической решетки или ее энергетическими параметрами не привели к необходимым результатам и позволили выявить лишь некоторые частные закономерности.

С химической точки зрения силикаты представляют собой соли слабых кремниевых, алюмокремниевых и других кислот, а потому должны разлагаться сильными кислотами. Термодинамический расчет подтверждает реакционную способность подавляющего большинства силикатов по отношению к растворам кислот, хотя количественно она всегда меньше реакционной способности оксидов тех металлов, которые входят в состав силиката. Кислотостойкость силикатных стекол и полевых шпатов объясняют образованием защитной пленки на поверхности минерала в результате ионообменного взаимодействия на поверхности минерала его катионов с ионами водорода в растворе. Такой механизм убедительно подтвержден экспериментально, но он едва ли может быть перенесен на силикаты некаркасной структуры, во всяком случае, на кольцевые и островные, среди которых имеется немало кислотостойких минералов.

Растворимость силикатов в кислотах в первую очередь должна зависеть от их основности, под которой понимается отношение числа атомов кислорода, связанного с основными оксидами, к числу атомов кислорода, связанного с кислыми оксидами. Коэффициент основности может быть вычислен по формуле $К_в = 0{,}5\,n\ (0{,}5\,n — m)$, где n — заряд аниона, m — общее число атомов кислорода и эквивалентного числа замещающих его атомов. Растворимость может зависеть от основности оксидов, которая уменьшается с повышением валентности и электроотрицательности. Термодинамическая реакционная способность может быть вычислена для идеализированной реакции полного замещения всех металлических ионов (включая алюминий, замещающий кремний)

ионами водорода с образованием аморфного кремнезема. Зависит она от основности как силиката, так и входящих в него катионов, возрастая с увеличением той или другой.

Анализируя имеющиеся довольно ограниченные сведения о фактической реакционной способности силикатных минералов, можно видеть, что в некоторых отношениях наблюдается ее связь с основностью и ТРС, но вместе с тем имеется немало исключений из этого правила.

Силикаты с изолированными тетраэдрами SiO_4 — ортосиликаты имеют наиболее высокую основность $K_в=1$. Среди них много минералов, более или менее легко растворимых в растворах разбавленных кислот (ларнит, форстерит, фаялит, виллемит и другие, ТРС которых лежит в пределах от 16 до 5,3). Вместе с тем находятся и кислотостойкие минералы: гранаты, андалузит, фенакит, циркон. Кислотостойкость циркона согласуется с его малой ТРС[1], равной —1,6. Андалузит в этом отношении также несколько уступает перечисленным растворимым минералам, его ТРС равна 4,7. Термодинамическая реакционная способность гранатов находится на уровне фаялита-форстерита. Торит и коффинит значительно менее кислотостойки по сравнению с цирконом при столь же малой ТРС порядка 2 и —0,5. Очевидно, здесь выявляются те же причины, которые были отмечены для торианита и уранинита. В присутствии окислителя коффинит легко растворяется в сильно разбавленных кислотах.

Силикаты кольцевой структуры отличаются меньшей основностью $K_в=0,5—0,75$. Из растворимых можно назвать волластонит и родонит, которые характеризуются относительно большой ТРС (7 и 6). В то же время кордиерит, близкий к ним по величине ТРС, равной 5,6, кислотостоек.

Все минералы цепочечной и ленточной структуры имеют постоянную основность $K_в=0,5$ и 0,44. Для тех же минералов, ТРС которых можно рассчитать, она находится в пределах 3,5 (для сподумена) и 5,9 (для диопсида). Однако все эти минералы, как пироксены, так и амфиболы, в кислотах не растворяются, и из них наименее кислотоупорен диопсид.

Среди разнообразных минералов слоистой структуры, основность которых колеблется от 0,375 до 0,85 и которые характеризуются различной степенью замещения кремния алюминием и наличием гидроксильных групп или других добавочных анионов, большинство видов (особенно породообразующие минералы) относится к трудно разлагаемым. Наиболее кислотоупорные пирофиллит и тальк имеют наименьшую основность 0,375 и относительно малую ТРС 3,7—3,5. К ним приближается несколько менее кислотостойкий мусковит $K_в=0,47$, ТРС=3,5. Биотит и флогопит в отличие от мусковита растворимы при нагревании в разбавленных кислотах при той же основности, что и у мусковита, но отличаются от него более высокой ТРС, равной 6,6—8,3. Наиболее легко растворимые минералы, как, например, серпентин (ТРС=7,2), шамозит относятся к наиболее основным ($K_в=0,75$). Каолинит при той же основности, но меньшей ТРС, равной 3,0, значительно более кислотоек. Замена катионов магния на алюминий приводит к понижению как термодинамической, так и реальной реакционной способности.

Среди каркасных безводных алюмосиликатов, которые отличаются минимальной основностью $K_в=0,067—0,134$, встречаются как кислотоупорные, так и легко растворимые минералы. К кислотоупорным относятся альбит, микроклин и другие минералы группы ортоклаза. В ряду плагиоклазов реакционная способность возрастает с повышением основности — анортит растворяется в разбавленных кислотах. Еще легче растворяются в кислотах минералы группы нефелина. Промежуточное положение между альбитом и нефелином занимает группа лейцита. Таким образом, внутри рассматриваемого подкласса хорошо выдерживается связь между растворимостью минералов в кислотах, их основностью и ТРС, которая характеризуется следующими значениями: для альбита и микроклина 1,9—2,3, анортита 5, анальцима и лейцита 3,6—3,9, калифилита и нефелина 6—7. Заметим, что различие растворимости каркасных алюмосиликатов можно объяснить и со структурных пози-

[1] Здесь и далее отрицательные значения стандартной энергии реакции на 1 моль кислорода в силикате.

ций. Повышение их основности связано с замещением большого числа атомов кремния на алюминий в кремнекислородных тетраэдрах и внедрением в решетку избыточных ионов щелочного металла, что приводит к ослаблению структуры — увеличению ее дефектности.

Таким образом, можно сделать вывод, что при рассмотрении силикатов по отдельным структурным типам, большинство которых характеризуется узкими пределами или постоянством степени основности, выявляется корреляция между растворимостью минералов в кислотах, основностью и ТРС.

Рассматривая совокупность силикатов, необходимо обратить внимание на роль алюминия: замещение им кремния в кремнекислородных тетраэдрах приводит к повышению реакционной способности минералов: минералы, содержащие алюминий шестерной координации в катионной части, как правило, кислотостойки. Большинство уже отмеченных нарушений корреляции относится к минералам с алюминием в катионной части.

Фтористоводородная кислота является универсальным средством разложения силикатов, в результате чего образуются прочные кремнефторидные комплексы. При разложении силикатов фтористоводородной кислотой кремний переводится в раствор в виде анионов SiF_6^{2-}. В раствор переходят также щелочные металлы, большинство же других элементов, входящих в состав силикатов, образует нерастворимые фториды. Скорость взаимодействия с фтористоводородной кислотой кварца и других разновидностей кремнезема и отдельных силикатов различна, что в некоторых случаях позволяет применить эту кислоту при фазовом анализе минерального сырья и продуктов его переработки.

При использовании щелочных способов вскрытия бокситов и других разнообразных видов минерального сырья большое значение имеет взаимодействие силикатов с растворами гидроксидов щелочных металлов (едких щелочей). При обычной температуре взаимодействие силикатов с щелочными растворами протекает очень медленно. Достаточной интенсивности оно достигает при температуре кипения раствора и более высокой. С химической точки зрения следует отметить, что реакционная способность силикатов по отношению к растворам щелочей должна возрастать с понижением их основности, хотя амфотерность алюминия и некоторых других металлов, которые могут входить в катионную часть силиката, усложняет такое представление. Имеющиеся данные показывают, что при температуре кипения или несколько ниже ее кроме аморфного кремнезема в щелочах интенсивно разлагаются каолинит и некоторые другие глинистые минералы. Для растворения кварца требуется нагревание до 150—180 °С при концентрации гидроксида натрия 8 н. В близких условиях разлагаются полевые шпаты и плагиоклазы. При температуре 250—300 °С разлагаются мусковит, а также слюды, амфиболы, пироксены и гранаты.

При разложении силикатов и алюмосиликатов растворами щелочей, как правило, образуются новые твердые фазы. Все неамфотерные металлы остаются в твердом остатке в виде гидроксидов, оксидов или новообразовавшихся силикатов. Алюминий при щелочном разложении силикатов образует гидроалюмосиликаты, подобные цеолитам, с которыми в твердой фазе остается значительная часть кремния. При разложении нефелина, каолинита, мусковита и ряда других минералов кремний в раствор переходит лишь в незначительном количестве. В соответствии с протекающими химическими реакциями кремний полностью остается в новых твердых фазах. На примере каолинита экспериментально показано, что образование новых фаз происходит через раствор путем переосаждения.

Среди минералов, принадлежащих к другим подклассам кислородсодержащих соединений: боратов, фосфатов, вольфраматов, сульфатов, карбонатов, находится большая часть всех водорастворимых минералов. Это бораты щелочных и щелочноземельных металлов, карбонаты щелочных металлов, сульфаты щелочных металлов кальция, магния, железа, никеля, цинка, меди.

Бораты, фосфаты и карбонаты, не растворимые в воде и представляющие собой соли слабых кислот, легко растворяются в разбавленных минеральных кислотах, а некоторые и в органических. Если анион кислоты образует с катионом минерала труднорастворимую соль, образуется новая твердая фаза,

которая может препятствовать реакции. Поэтому для растворения предпочтительно использовать соляную и азотную кислоту. Карбонаты растворяются наиболее легко. Этому способствует их значительная ТРС, а также то, что образуемая углекислота удаляется из сферы реакции. В соответствии с ТРС кальцит разлагается легче магнезита, а магнезит легче сидерита. Бораты и фосфаты также характеризуются большой ТРС по отношению к кислотам и легко растворяются. У вольфрамитов ТРС очень мала и они разлагаются лишь крепкими кислотами, образуя нерастворимую вольфрамовую кислоту. Значения стандартной свободной энергии кислотного растворения кальцита, кальциоборита, фосфата кальция и шеелита составляют соответственно: —101, —223, —37, —2 и +4. Они не растворимы в воде. Сульфаты, будучи солями сильной и нелетучей кислоты, практически в кислотных растворах не растворяются.

Минералы рассматриваемых классов, катионы которых амфотерны, как, например, алунит и англезит, можно растворить растворами щелочей. Если катион не амфотерен, растворы едких щелочей разлагают минерал с переведением в раствор аниона и образованием новой гидроксидной или оксидной фазы. Для переведения аниона или катиона в раствор в результате обменной реакции применяются также растворы солей. Например, шеелит разлагают в автоклавных условиях с переведением вольфрама в раствор по реакции:

$$CaWO_{4\,тв} + Na_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_{3\,тв} + Na_2WO_4.$$

Для протекания подобной реакции слева направо необходимо, чтобы произведение растворимости образующейся твердой фазы было меньше произведения растворимости исходного материала.

Для растворения труднорастворимых минералов этого класса могут быть использованы также различные комплексообразующие элементы, в том числе органические комплексоны.

ГАЛОГЕНИДЫ

К этому классу также относятся значительная часть водорастворимых минералов: хлориды щелочных металлов и магния — галит, сильвин, карналлит, бишофит и фторид натрия — виллиомит. При их растворении существенных кинетических затруднений не наблюдается. Растворение измельченного минерала в горячей воде достигается быстро. В большинстве случаев скорость растворения ограничивается внешней диффузией. Не растворимые в воде минералы более или менее интенсивно разлагаются серной кислотой из-за летучести галоидоводородных кислот и переводятся в сульфаты. Щелочи с большей или меньшей интенсивностью разлагают минералы этого класса, переводя анион в раствор и образуя твердый гидроксид неамфотерных катионов. Карналлит в разбавленных растворах щелочей растворяется легко и полностью вследствие амфотерности алюминия и способности к образованию алюмофторидных комплексов. В отличие от него разложение флюорита щелочью происходит лишь при высокой температуре и большой концентрации реагента.

Растворы алюминиевых солей, а также борной кислоты (кислые растворы боратов) хорошо растворяют все фториды с образованием фторалюминатных и фторборатных комплексов. Для переведения в раствор аниона труднорастворимого галогенида можно также использовать обменные реакции, подобные уже названным.

17. СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ

МЕТОД СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ

Сущность метода заключается в последовательной многократной обработке руд и минералов различными реагентами (обычно неорганическими и органическими кислотами различных концентраций), определении относительной скорости их разрушения и перехода в раствор основных минералообразующих элементов в зависимости от продолжительности каждой из разовых

обработок при заранее заданных (выбранных) температурном режиме и соотношении твердой и жидкой фаз (Т : Ж).

В отличие от классического фазового химического анализа, используемого при изучении минерального состава руд, селективное растворение используется для изучения скорости и характера растворения и разрушения минералов, а также для установления или уточнения форм связи элементов в минералах.

Оценивая возможности метода, следует учитывать, что в каждом конкретном случае в зависимости от состава и свойств изучаемых объектов для работы могут быть выбраны среды с самыми разнообразными значениями pH, различные температурные режимы и продолжительность обработки. Это в целом обеспечивает достаточно высокую эффективность и универсальность метода, а также возможность использования его для исследования различных руд и минералов.

Метод селективного растворения характеризуется высокой информативностью результатов, экспрессностью и доступностью использования с целью получения кинетических и других характеристик. При этом применяются обычные химические реактивы и посуда (полиэтиленовая при работе с кремнийсодержащими образцами), а также нагреватели (водяная или воздушная баня) и механические или магнитные перемешивающие устройства.

Селективное растворение целесообразно проводить с навесками порядка 2—10 г, хотя при определенных условиях они могут быть и меньше, и больше. Основными из этих условий можно считать, во-первых, содержание и растворимость исследуемого элемента в навеске, при которых в раствор переходит такое его количество, которого достаточно для достоверного количественного определения в фильтрате после каждой (от первой до последней) обработки, и, во-вторых, необходимость получения такого количества сухого остатка, которого достаточно для проведения последующих анализов или экспериментов.

Оптимальным соотношением твердой и жидкой фаз, как показывает анализ экспериментальных данных [42], следует считать Т : Ж = 1 : 30—1 : 50, исключающим образование пересыщенных растворов и изменение скорости растворения минералов.

Число обработок и продолжительность каждой из них могут изменяться в зависимости от цели эксперимента. Так, для оценки направленности процесса или получения информации об относительной растворимости того или иного элемента (скорости его перехода в раствор) число обработок должно быть не менее 5—7, что устанавливается правилами графического анализа полученных данных. Если необходимо одновременно с этими данными получить сведения о скорости частичного или полного разрушения минерала, равно как и при проводимой параллельно химической очистке конечного продукта, число обработок и их продолжительность могут значительно возрасти. В последнем случае может потребоваться и изменение режима растворения пробы. В обоих случаях вопрос об окончании эксперимента, как и о степени разрушения или растворения того или иного минерала, решается на основе данных ИКС и рентгеновской дифрактометрии.

Получение кинетических характеристик обеспечивается как результатами химического анализа фильтратов после каждого из опытов, так и, при необходимости проверки баланса, по результатам химического анализа твердой фазы. Эти данные в комплексе с данными проводимого после каждой обработки ИК-спектрометрического и рентгенодифрактометрического контроля за изменением минерального состава проб позволяют при всех способах растворения получать достоверную информацию о характере и скорости разрушения (или термохимической устойчивости) минералов и руд, весьма важную для оценки их технологических свойств и прогнозирования их поведения в технологических процессах. Контроль за изменением минерально-фазового состава пробы весьма важен.

В ряде случаев, например при растворении в 0,25—2 н HCl и NaOH проб, содержащих минералы глинозема и сложные алюмосиликаты и ферро-алюмосиликаты (типа хлорита, шамозита и др.), интенсивное разрушение минералов (устанавливается ИКС и другими методами) часто вовсе не сопровожда-

ется столь же интенсивным переходом в раствор отдельных элементов вследствие образования достаточно устойчивых в этих условиях фаз. Если ориентироваться только на данные химических анализов растворов и твердых остатков, можно прийти к неправильной оценке химической (термохимической) устойчивости тех или иных минералов.

В общем случае последовательность операций при селективном растворении проб может быть следующей. Берут навеску (обычно 2—10 г) исследуемого материала с определенным заранее химическим составом, высыпают ее в рабочий стакан и заливают реагентом, объем и концентрация которого установлены для данной серии экспериментов. Сразу же после этого стакан устанавливают на водяную (воздушную) баню, разогретую до заданной температуры, опускают в него мешалку, не доводя ее на 5—7 мм до дна, включают привод (1000—1200 об/мин) и записывают начало активного растворения пробы. По истечении заданного времени (0,5—1,0 или 3 ч) выключают привод, поднимают и смывают мешалку дистиллированной водой над стаканом, доводя одновременно уровень жидкости до исходной отметки, стакан извлекают из бани и оставляют для остывания и отстаивания на 0,5—1 ч; отфильтровывают раствор (полностью или основную его часть) и замеряют объем. Колбы с фильтратами маркируют.

Полнота отделения раствора и дальнейшие операции определяются как необходимостью проведения весового контроля за растворимостью осадка, так и особенностями используемых методических приемов. В частности, если необходим весовой контроль, осадок полностью отделяют от раствора, промывают на фильтре горячей водой (50—60 °С), собирая промывные воды в отдельную емкость, затем сушат при 50—70 °С и взвешивают. После этого отбирают из осадка в отдельный пакетик около 150 мг на ИКС и рентгеноструктурный анализы. При продолжении эксперимента в каждом из последующих опытов взвешенный сухой остаток вновь ссыпают в стакан и заливают реагентом, повторяя затем все операции. Если нет необходимости в контрольном взвешивании, то отмытый осадок смывают дистиллированной водой в рабочий стакан, доводя количество воды до половины рабочего объема. Другую половину в этом случае составит раствор реагента, вводимый перед началом очередной обработки в два раза большей концентрации, чем в первом опыте.

В этом случае может быть использован и еще один методический прием: декантированием отделяют от осадка (сливая на фильтр) основную часть отстоявшегося раствора, фиксируя его объем, а оставшуюся часть, обычно 10—20 мл, доводят дистиллированной водой до половины рабочего объема. Как и в предыдущем случае, перед началом очередной обработки объем доводят до полного раствором реагента в 2 раза большей концентрации, чем в первом опыте.

Такой прием более удобен, но требует дополнительной расчетной операции, поскольку вместе с оставшейся частью раствора в фильтрат следующего опыта переносится и некоторое количество элементов, завышающее фактическое их извлечение. Поэтому при определении скорости переноса элементов в раствор это их содержание, легко определяемое по известным данным для каждого предыдущего опыта, необходимо вычесть из общего содержания элементов, рассчитываемого на весь объем фильтрата в каждом из последующих опытов. Содержание элементов, механически переносимых в последующий опыт с оставшейся частью раствора, рассчитывается исходя из содержания элементов во всем объеме раствора для данного опыта.

Поскольку чаще всего селективное растворение проводят на достаточно тонком материале (—200, —325 меш), а сопровождается оно дальнейшей его диспергацией, то одним из трудоемких элементов методики становится полное отделение дисперсной твердой фазы от раствора. Для интенсификации процесса в подобных случаях целесообразно применять вакуумное фильтрование. При этом для работы можно рекомендовать специальные одно- и многопозиционные вакуумные установки, позволяющие применять как разнообразные воронки для мембранных и обычных фильтров, так и различные толстостенные колбы.

Весьма эффективно для этих целей применять в комплексе с фильтрова-

нием центрифуги, например, типа ЦЛС-2 или ЦЛС-3, выпускаемые заводом физических приборов («Физприбор»), с пробирками (стаканами) относительно большой (0,25—0,5 л) вместимости, выполненными из стекла или полиэтилена. Твердую фазу от рабочего раствора, а затем при повторном (2—3-х кратном) центрифугировании и от промывной жидкости отделяют в несколько раз быстрее, чем при обычном фильтровании.

Накопленные фильтраты и сухой остаток подвергают химическому анализу. Полученные данные обрабатывают одновременно, используя для этих целей унифицированные рабочие таблицы, содержание которых определяется объемом необходимой информации. Целесообразно использовать рабочие таблицы как можно более полного объема, где записывают все данные о режиме проведения опытов, химическом и фазовом составе исходных, промежуточных и конечных продуктов, расчетные данные, механические потери на фильтрах, за счет отбора пробы на ИКС, рентгеновский и другие анализы, а также соотношения элементов в фильтратах.

Основными критериями оценки форм связи исследуемых элементов в минералах являются значения их корреляционных соотношений с минералообразующими элементами в исходных образцах, сухих остатках и растворах.

Информативность соотношения количеств (в процентах от исходного содержания) перешедших в раствор элементов обусловлена характером их связи в минералах. Элементы, определяющие структуру минерала и входящие в его решетку изоморфно, по мере растворения должны переходить в раствор (как и оставаться в еще нерастворившейся твердой фазе) в равных соотношениях, тогда как внеструктурные элементы-примеси из микровключений должны переходить в раствор в соответствии с растворимостью последних. Поэтому и корреляционный коэффициент для минералообразующих элементов на любом этапе растворения минерала-носителя должен быть равен или близок единице. Для примесных элементов он будет существенно отличаться (в большую или меньшую сторону), что связано с относительной растворимостью основного и примесного минералов. На графике это соответственно выразится в совпадении или несовпадении кривых извлечения элементов.

Присутствие в пробе других минералов, содержащих одноименные ионы, приведет к изменению угла наклона кривых и значения коэффициента корреляции [42].

Графический анализ результатов селективного растворения в ряде случаев позволяет количественно определить долю выноса элементов за счет сопутствующих минералов и вынос элементов в раствор в каждом сливе и в целом за опыт. В частности, если известен фазовый состав пробы, а также если хотя бы один из элементов входит в состав одного известного минерала, то построенная для этого элемента кривая выноса в раствор может рассматриваться как характеристическая для всех элементов, определяющих структуру минералов. В этом случае содержание других элементов в растворе, превышающее то, которое соответствует характеристической кривой для основного элемента (в тех же единицах измерения), может быть оценено как вклад других минеральных компонентов пробы.

Таким образом, по кинетическим характеристикам, полученным при селективном растворении минералов, можно не только выявить направленность процесса, но и с высокой степенью достоверности установить, входит ли тот или иной элемент в минерал как минералообразующий или изоморфно замещает таковой, или принадлежит примесной минеральной фазе. Естественно, что в сложных случаях для окончательного вывода о форме вхождения элементов необходимо сопоставить данные рассматриваемого метода с данными, полученными другими методами. Важным аспектом применения селективного растворения в комплексе с ИКС и рентгеновской дифрактометрией является изучение относительной растворимости минералов различных структурных разновидностей. Получаемые при этом данные представляют большой интерес, поскольку могут быть использованы для прогнозирования поведения минералов различных генетических типов в технологических процессах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ

В качестве примера применения метода селективного растворения рассмотрим наиболее сложные случаи, относящиеся к далеко не завершенным спорам о формах вхождения германия в магнетиты и титана в минералы глинозема. В частности, в отношении германия в 1959 и 1963 гг. одни исследователи, как Г. С. Момджи, В. М. Григорьев и др., высказывались за изовалентный изоморфизм Ge^{2+} и Fe^{2+}, в 1961 г. другие, как Харис, если и допускали изоморфизм, то только гетеровалентный — замещение Fe^{3+} на Ge^{4+}. В равной мере в 1972—1975 гг. Г. И. Бушинский и др. утверждали, что Ti изоморфно замещает Al в минералах глинозема, а К. С. Ершова, Л. С. Солнцева и др. считали, что Ti входит в состав примесных минералов — рутила, анатаза, ильменита, сфена.

Причины расхождения мнений различны, но часто выводы делаются по данным разных методов анализа, чаще всего рентгеновской дифрактометрии или ИКС, хотя известно, что и эти методы имеют определенные ограничения в применимости (присутствие большого числа фаз сходного состава, рентгеноаморфных фаз, минералов сходных кристаллических структур и др.). Именно поэтому в сложных случаях обоснованные выводы могут быть сделаны только при проведении комплексных исследований, включающих одновременное использование ряда физических методов анализа с физико-химическими.

Для уточнения формы нахождения германия в минералах железа были проведены специальные опыты по селективному растворению большого числа (более 40) германийсодержащих образцов магнетита, ильваита, гематита, а также их синтетических аналогов, в 0,1 и 1,0 н растворах HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 и в ряде других реагентов.

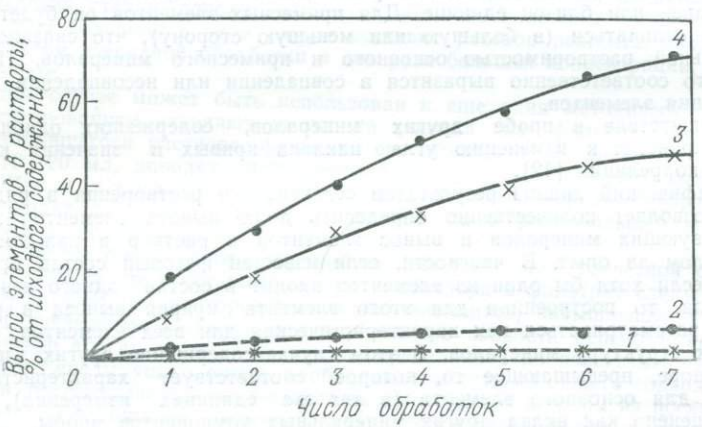


Рис. 87. Вынос элементов в растворы при селективном растворении магнетита в 0,1 н. растворе H_2SO_4:
1 и *2* — Fe и Ge при 25 °С; *3* и *4* — Fe и Ge при 85 °С

Из данных, полученных в результате проведенных экспериментов, был сделан вывод о непропорциональном, и тем более не равномерном, извлечении германия и железа из всех изученных образцов природных и синтетических продуктов.

Применение реагентов различной концентрации и изменение режимов обработки (температура от комнатной до 85—90 °С, суммарное время обработки от 5 до 152 ч), приводит к частичному изменению соотношения количеств извлекаемых в растворы элементов, но при этом общая картина процесса не изменяется: германий из всех образцов магнетита и гематита

извлекается в существенно больших, чем железо, количествах, для ильваита наблюдается обратная картина.

На графике (рис. 87) приведены результаты селективного растворения образца магнетита (обр. № 597-1). Объем реагента 200 мл, продолжительность разовой обработки 1 ч. Исходная навеска 6,0 г, содержание Ge 0,0029% (0,174 мг в пробе), Fe_3O_4 (общ.) 97,0%; FeO 29,72%; Fe 4,065 г; $Ge : Fe = 4{,}29 \cdot 10^{-5}$.

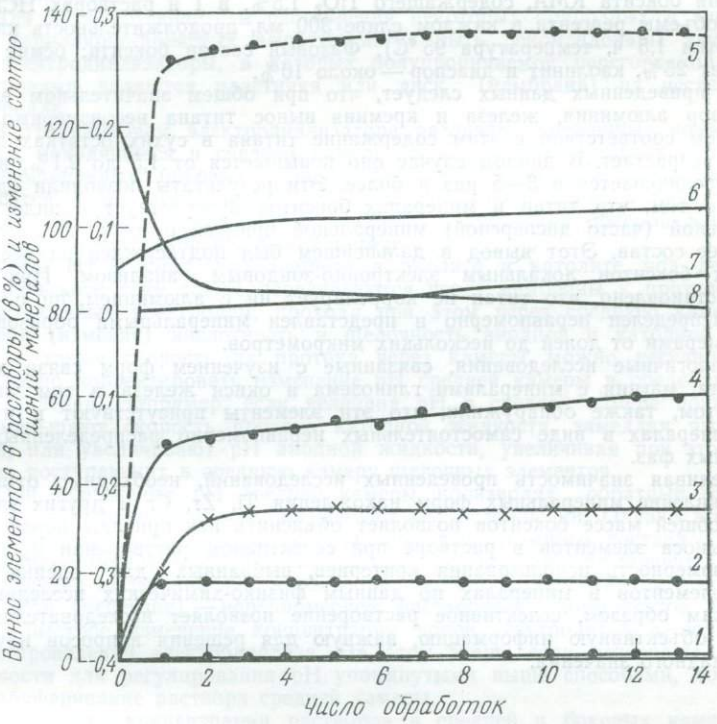


Рис. 88. Вынос эпементов в растворы из образца боксита Яковлевского месторождения при селективном растворении в 1,0 н. HCl.

1 — TiO_2; *2* — Al_2O_3, % от исходного содержания; *3* — Fe_3O_4; *4* — TiO_2; *5* — Al_2O_3, % от содержания в шамозите. Отношения: *6* — каолинит : бемит+шамозит; *7* — диаспор : шамозит; *8* — шамозит : бёмит

Рассматривая приведенные данные, нетрудно убедиться в том, что германий и железо извлекаются как самостоятельные компоненты смеси: после 7 одночасовых обработок при температуре 25 °С извлекается Ge около 8% и Fe 3% (Ge : Fe в растворах изменяется от 7,8 до 17,4), при 85 °С — Ge более 72% и Fe около 49% (Ge : Fe изменяется в пределах 4,03—8,7).

Полученные данные позволили сделать вывод о том, что германий в магнетите присутствует в виде самостоятельной минеральной примеси. Дальнейшее изучение форм связи германия и железа в природных минералах железа и его синтезированных аналогах позволило установить, что германий может находиться в виде водной окиси и закись-окиси типа $GeO \cdot H_2O$ или $GeO \cdot GeO_2 \cdot nH_2O$.

На изучение форм связи титана с минералами глинозема было обращено особое внимание в силу большой роли, которую отводят взаимосвязи

титана и алюминия при построении различных генетических концепций. С целью выявления форм связи титана и алюминия в минералах бокситов автором были детально изучены практически все генетические типы бёмитовых, гибситовых и диаспоровых бокситов.

Полученные результаты подтвердили, что титан, как и ряд других элементов, входит в состав самостоятельных минералов, присутствующих в бокситах в виде механической примеси. Наиболее характерным примером может служить график (рис. 88), построенный по данным селективного растворения боксита КМА, содержащего TiO_2 1,5%, в 1 н растворах HCl (рабочие объемы реагента в каждом сливе 300 мл, продолжительность каждой обработки 1,5 ч, температура 95 °С). Фазовый состав боксита: бёмит 65%, шамозит 25%, каолинит и диаспор — около 10%.

Из приведенных данных следует, что при общем значительном выносе в раствор алюминия, железа и кремния вынос титана несоизмеримо мал. В полном соответствии с этим содержание титана в сухих остатках значительно возрастает. В данном случае оно повышается от 1,5 до 2,1%, в других — увеличивается в 3—5 раз и более. Эти результаты позволили сделать вывод о том, что титан в минералах бокситов присутствует в виде самостоятельной (часто дисперсной) минеральной примеси и изоморфно не входит в ее состав. Этот вывод в дальнейшем был подтвержден на всех минералах бокситов локальным электронно-зондовым анализом. При этом было установлено, что титан не коррелирует ни с алюминием, ни с железом, распределен неравномерно и представлен минеральными образованиями размерами от долей до нескольких микрометров.

Аналогичные исследования, связанные с изучением форм связи хрома, циркония, магния с минералами глинозема и окиси железа, в том числе с шамозитом, также обнаружили, что эти элементы присутствуют в изученных минералах в виде самостоятельных неравномерно распределенных минеральных фаз.

Оценивая значимость проведенных исследований, необходимо отметить, что выявление минеральных форм нахождения Ti, Zr, Cr и других элементов в общей массе бокситов позволяет объяснить как причины неравномерного выноса элементов в растворе при селективном растворении проб, так и правомерность использования критериев, выбранных для оценки форм связи элементов в минералах по данным физико-химических исследований.

Таким образом, селективное растворение позволяет исследователям получать объективную информацию, важную для решения вопросов научного и прикладного значения.

18. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Электродиализ начал применяться для решения минералогических и технологических задач примерно с 1950 г. проф. Е. В. Рожковой. Метод был использован для изучения относительной растворимости минералов, изучения их состава и свойств, моделирования природных процессов и изучения форм вхождения элементов в состав минералов. Расширение области применения электродиализа сопровождалось не только детальной разработкой режимов проведения экспериментов, но и созданием электродиализаторов новых конструкций, использованием более совершенной электроаппаратуры для проведения процесса и регистрации различных параметров систем.

Учитывая, что эти вопросы в значительной мере освещены в работе [57], ниже рассматриваются только отдельные теоретические положения, особенности современной аппаратуры и примеры использования метода.

Электродиализ основан на использовании электролиза для интенсификации выноса ионов электролита из диализной ячейки — сосуда или емкости с полупроницаемыми стенками. Диализная ячейка размещается между поло-

жительно и отрицательно заряженными электродами с определенным градиентом потенциала, создаваемым внешним источником постоянного тока. Основным и принципиальным элементом большинства электродиализаторов является трехкамерная ячейка, образованная в общем сосуде двумя полупроницаемыми перегородками (мембранами). При этом средняя камера предназначена для раствора электролита или суспензии, а боковые, заполняемые проточной диализной жидкостью, — для размещения электродов (обычно изготавливаемых из платиновой сетки), а также питающих и отводных патрубков.

Для изучения кинетики растворения некоторых природных и синтетических капиллярно-пористых веществ могут быть рекомендованы двухкамерные электродиализаторы, в которых полупроницаемой перегородкой между электродами являются пластинка или диск (мембрана) из исследуемого материала.

В трехкамерном электродиализаторе различно заряженные ионы электролита, находящиеся в средней камере (в том числе перешедшие в нее из противоположных боковых камер), под действием электрического тока выносятся через мембраны к электродам противоположного знака заряда и затем в молекулярном состоянии вместе с проточной боковой жидкостью удаляются из катодной и анодной камер.

Ионы H^+ и OH^-, находящиеся в анолите и католите, под действием электрического тока также передвигаются через мембраны к противоположно заряженным электродам, проходя при этом через среднюю камеру. Регулируя (изменяя) кислотность и щелочность анодной и катодной жидкостей, а также скорость их протока через камеры, можно регулировать и постепенно корректировать изменение pH средней камеры в пределах заданных значений. Например, если величина pH в средней камере понижается, то уменьшают скорость протока катодной жидкости, замедляя вынос щелочей, или увеличивают pH анодной жидкости, увеличивая при этом количество поступающих в среднюю камеру щелочных элементов.

При повышении pH средней камеры производят обратные операции. Обычно pH средней камеры регулируют без осложнений. Однако это может быть затруднительно при электродиализе руд сложного состава (или минеральных смесей), содержащих хорошо растворимые компоненты. Основная причина колебаний pH в растворе средней камеры (в том числе жидкой фазе суспензии) — неравномерное растворение компонентов и достаточно быстрое изменение концентрации ионов электролитов в первый момент проведения электродиализа. На этом этапе, если исчерпаны все возможности для регулирования pH упомянутыми выше способами, допускается забуферивание раствора средней камеры.

Изменение концентрации растворов в средней и боковых камерах, обусловленное введением в боковые камеры необходимых реагентов и растворимостью находящихся в средней камере минеральных компонентов, обычно приводит к нарушению ионного равновесия по обе стороны каждой из полупроницаемых перегородок. В связи с этим при электродиализе наряду с электролизом перенос ионов может осуществляться за счет диализа. Электролиз также может сопровождаться дополнительным эффектом — электроосмосом, вследствие чего суммарный эффект может явиться результатом наложения всех упомянутых процессов. При высокой степени очистки суспензии от электролитов электролиз часто сопровождается электрофоретическим перемещением твердых частиц к положительно или отрицательно заряженному электроду, в результате чего эти частицы оседают на соответствующей мембране. Наиболее эффективный способ очистки — кратковременное переключение полюсов на электродах при интенсивном перемешивании суспензии.

Ведущую роль в переносе ионов электролита из растворов любой концентрации играет электролиз. Диализ становится заметным при высоких концентрациях электролита в растворе (особенно в средней камере). При этом становится заметным и электроосмос: он сказывается на значительном изменении объема раствора в средней камере, которое при неизменной концентрации раствора можно предотвратить лишь уменьшением

подаваемого на электроды напряжения. При существенном уменьшении концентрации ионов электролитов в растворе электроосмос практически не проявляется.

Электродиализ растворов «умеренной» концентрации (около 0,01—0,1 н) оказывается в несколько раз более эффективным по сравнению с диализом уже при силе тока порядка 15—25 мА. При электродиализе более концентрированных растворов электролитов сила тока может быть увеличена до 40—50 мА и более, однако в большинстве случаев ее удерживают на уровне 20—40 мА, чтобы избежать существенного разогрева жидкости в средней камере, если таковая не снабжена специальным холодильником.

Перенос ионов электролита под действием электрического тока регулируется строгими соотношениями, устанавливаемыми законом Фарадея, в соответствии с которым на перенос 1 моля вещества затрачивается постоянное количество электричества $F=I\cdot t$ (где I — сила тока, t — время), а именно 96500 кулонов, или 1 фарадей.

Однако при электродиализе эти соотношения не выдерживаются прежде всего из-за того, что значительное количество электричества расходуется на перенос ионов водорода и гидроксила.

В теории электродиализа коэффициент использования электричества, выраженный в процентах, характеризуется отношением теоретического его количества q к фактически затраченному q_1 на перенос ионов электролита, называемым кажущимся выходом по току $A=q/q_1\cdot 100$ (в %).

Определение истинного выхода по току должно учитывать перенос ионов за счет диализа, интенсивность которого в значительной мере определяется природой мембран.

Теоретические и экспериментальные исследования в этой области, проведенные А. В. Марковичем в 1949 и 1951 гг., О. Н. Григоровым и др. в 1958 г., позволили установить, что перенос ионов электролита в боковые камеры как из растворов, так и из суспензий определяется долей участия каждого из этих ионов или числами переноса в порах мембран. В связи с этим при электродиализе рекомендуется применять электрохимически активные мембранные перегородки, изменяющие числа переноса ионов. Подбором соответствующих мембран создают условия для преимущественного (или опережающего) выноса одного из ионов и изменения pH среды в нужную сторону согласно выбранному режиму проведения опытов.

В лабораторной практике чаще всего пользуются перегородками из пергамента (отрицательный заряд) и кожи (положительный заряд в интервале pH 2,4—6,0) или двумя пергаментными перегородками. Реже применяют мембраны из целлофана и керамики (при длительном эксперименте, например при моделировании природных процессов).

Использование пергамента в качестве катодной и анодной мембран способствует поддержанию устойчивых значений pH в кислой среде, вплоть до 2,8—3,0. Создание щелочных сред с pH до 9,5—10,0 облегчается применением пергамента в качестве катодной, а кожи — анодной мембран.

Эффективность использования электрохимически активных мембран может значительно снижаться при изменении концентрации электролита. Это снижение обычно не поддается точной количественной оценке. В результате это приводит к тому, что по мере все более полной очистки суспензий от ионов электролита применение уравнения электродиализа для расчета выходов по току или чисел переноса не обеспечивает получения их достоверных значений. Поэтому существенное изменение концентрации ионов электролитов в средней камере допустимо лишь при необходимости полной очистки суспензии, контролируемой уменьшением электропроводности электролита до электропроводности дистиллированной воды (сила тока в цепи падает до 2—4 мА).

При достаточно высоких и устойчивых концентрациях и значениях pH растворов в средней камере электрохимические характеристики мембран практически не изменяются, что позволяет на практике с постоянной погрешностью (q/q_1 практически постоянно) количественно оценивать перенос ионов электролита в боковые камеры в зависимости от количества прошедшего через них электричества q_1. При этом можно получить объектив-

ные представления о кинетике выноса ионов и относительной растворимости образованных ими соединений.

В условиях проведения электролиза устойчивая концентрация ионов электролита, позволяющая поддерживать необходимое равновесие элементов в средней и боковых камерах, обеспечивается путем подбора рациональной массы исследуемого материала — с учетом того, что суммарное содержание анализируемых элементов в накопленных объемах боковых жидкостей должно быть существенно выше порога чувствительности метода.

Как известно, растворимость вещества в значительной мере зависит от крупности частиц в обрабатываемых пробах. Поэтому для электролиза используют пробы, измельченные в серии опытов до одинаковой крупности, обычно —200 или —325 меш. В тех же целях суспензии в средней камере перемешиваются с постоянной интенсивностью. Это достигается применением мешалок одинакового размера, устанавливаемых в камерах на одинаковую глубину и вращающихся с постоянной скоростью (например 1200 об/мин при использовании мешалки с лопаткой около 15 мм).

Материал для исследований должен быть предварительно охарактеризован по химическому и, желательно, минерально-фазовому составу, что необходимо для получения кинетических характеристик и контроля за химической устойчивостью отдельных минеральных компонентов.

При изучении обогащенных или практически мономинеральных труднорастворимых продуктов масса материала проб может составлять 0,1—0,5 г, а при изучении веществ, содержащих элементы с большой подвижностью, 6—20 и даже 30 г.

Электродиализ в зависимости от решаемой задачи может быть проведен в режиме непрерывного процесса (например, при очистке суспензии от ионов электролитов) или условно разделен на этапы (например, при изучении кинетики растворения и т. п.), длительность которых устанавливается прохождением через растворы определенного, заранее заданного или определяемого экспериментально количества электричества (обычно до $0{,}25—0{,}5 \cdot 10^3$ кКл). Процесс может проводиться как с разгрузкой, так и без разгрузки средней камеры.

Скорость протока растворов в боковых камерах может изменяться от 0,1 до 3,0 л/ч, поэтому естественно, что в ряде случаев накапливаются очень большие их объемы за один слив. При малой концентрации элементов возможность их прямого анализа практически исключается. Для концентрации элементов обычно используют непрерывное, по мере накопления, упаривание боковых жидкостей с последующим переводом на удобный для анализа объем или сменные ионообменные ловушки, устанавливаемые на сливных патрубках каждой камеры.

Накопленные объемы анодной и катодной жидкостей отбирают и после соответствующей подготовки анализируют, количественно определяя вынос элементов за данный слив. Число таких последовательно накопленных сливов зависит от общей продолжительности электродиализа, обеспечивающей достижение поставленной цели, но не должно быть менее 5, чтобы избежать ошибки при проведении графического анализа.

Общее количество прошедшего через камеры электричества, достигающее иногда $10 \cdot 10^3$ кКл и более, обычно рассчитывают по силе тока I и времени t проведения электродиализа. Однако удовлетворительные результаты здесь могут быть получены лишь при условии поддержания в контролируемые интервалы времени постоянной силы тока. Более точные расчеты могут быть выполнены при непрерывной автоматической записи силы тока, времени и напряжения или при использовании последовательно включенного в цепь кулонометра. В последнем случае несколько уменьшается разность потенциалов на электродах и соответственно градиент потенциала, определяемый как отношение разности потенциалов к расстоянию между электродами. При постоянной силе тока градиент потенциала может изменяться по мере изменения электропроводности суспензии в средней камере и электродных жидкостей в боковых камерах. Уменьшение концентрации ионов приводит к снижению силы тока в цепи и ее коррекция достигается повышением напряжения.

В ряде экспериментов для контроля за режимом процесса используется не сила тока, а градиент потенциала, поэтому при работе постоянно осуществляется коррекция напряжения. Необходимость применения того или иного способа контроля за режимом процесса при определении относительной растворимости руд и минералов (литологических типов руд, минералов различного генезиса) обусловлена различным составом излучаемых объектов. В частности, контроль за режимом электродиализа по силе тока необходим при изучении образцов близкого химического состава, по напряжению — при изучении руд и горных пород с различным содержанием хорошо растворимых минералов. В последнем случае сила тока и выходы по току при электродиализах каждого из сопоставляемых образцов будут соответствовать пропорциональным соотношениям элементов в средней и боковых камерах.

Практика применения электродиализа показывает, что при высоком (и даже умеренном) содержании ионов электролита в растворе или жидкой фазе суспензии процесс их переноса достаточно эффективно проходит при градиенте потенциала порядка 30 В/см. При существенном уменьшении концентрации ионов, обусловленном, например, быстрым удалением легко растворимых компонентов, или при исследовании труднорастворимых веществ эффективность процесса может быть обеспечена только путем значительного повышения градиента потенциала — до 100—200 В/см. Однако стандартные выпрямители на 600 В силой тока до 100 мА, используемые с кулонометром и электродиализаторами рекомендованного ранее [57] типа, не обеспечивают достижение таких параметров. Высоковольтные выпрямители во многих случаях также не могут быть использованы, поскольку обычно рассчитаны на силу тока порядка 5—30 мА.

Наиболее доступным и эффективным путем повышения градиента потенциала явилось использование электродиализатора с более тонкой (до 2 см) средней камерой и раздвижными электродами. Таким образом может быть уменьшено расстояние между электродами в 2—4 раза и повышен градиент потенциала.

В последние годы были разработаны и успешно применены на практике новые электродиализаторы, в которых учтена возможность проведения электродиализа в инертной среде, в условиях CO_2 или другого газообразного реагента, осуществлена непрерывная автоматическая регистрация физико-химических параметров в системе с помощью электродов, расположенных непосредственно в средней камере. Конструкция электродиализаторов допускает увеличение числа камер, что позволяет проводить дифференцированное разделение ионов и моделировать минералообразующие процессы.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА ПРИ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Один из интересных примеров использования электродиализа — изучение формы вхождения урана во фторапатит метасоматического происхождения. Особенностью проведения этих исследований было непрерывное наблюдение за кинетикой перехода в раствор урана и минералообразующих компонентов апатита (CaO, P_2O_5). Условия опытов: навеска 3,0 г, pH суспензии в средней камере 3, катодная и анодная перегородки — пергамент, боковые жидкости — бидистиллат (pH в катодной камере 4,8).

Как и следовало ожидать, при электродиализе урансодержащего апатита, так же как и при электродиализе чистого апатита, P_2O_5 и CaO переходят в боковые камеры в равных соотношениях в течение всего электродиализа. В то же время уран извлекается в раствор независимо от них и, как правило, сильно опережает их вынос. Наиболее интенсивный вынос урана, как и при селективном растворении тех же проб (рис. 89), отмечается на первых этапах обработки. Практически полное удаление урана из апатита при его электродиализе было установлено после прохождения через камеры $8 \cdot 10^3$ кКл электричества. Количество растворившегося апатита к этому времени составило 40% от исходной навески.

Результаты проведенных исследований, обнаружившие отсутствие какой-либо корреляции в выносе урана, P_2O_5 и CaO, позволили сделать вывод о том, что уран не входит изоморфно в кристаллическую решетку апатита; позже это было подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями. Решение вопросов о форме вхождения различных элементов, в том числе титана, германия и других, в рудообразующие минералы представляет большой интерес не только для минералогов, но и для технологов.

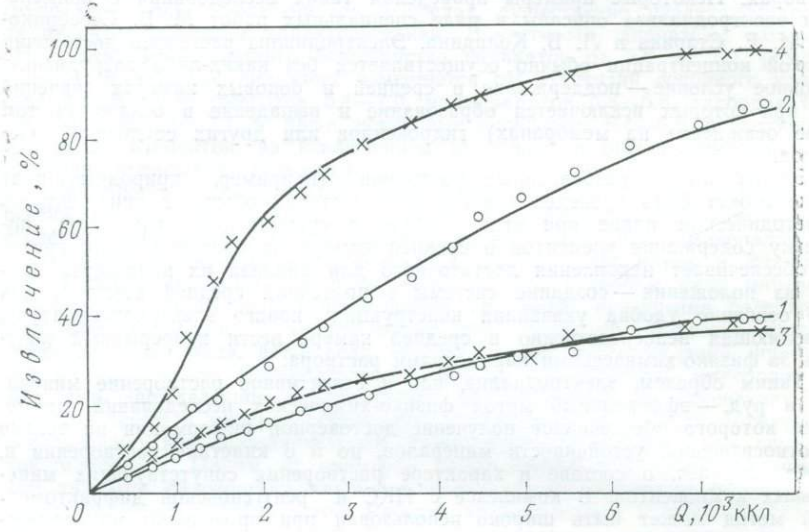


Рис. 89. Вынос в раствор фосфора и урана в процессе электродиализа двух образцов урансодержащего апатита.
Образец один: *1* — P_2O_5; *2* — U. Образец два: *3* — P_2O_5, *4* — U

Данные электродиализа могут быть также использованы для уточнения поведения отдельных компонентов. Так, электродиализ титансодержащего шамозит-бемитового боксита КМА показал, что при постоянной скорости извлечения в раствор алюминия и железа вынос кремния резко замедляется, что сказывается на уменьшении отношений SiO_2/A_2O_3 и SiO_2/Fe_2O_3, соответственно с 2,5 и 1,2 до 0,81 и 0,35. При условии что основным поставщиком кремнезема в раствор является только шамозит (каолинит труднорастворим, других растворимых минералов кремнезема в боксите не было), можно было предположить, что существенное снижение выноса кремнезема обусловлено образованием какого-то побочного продукта, достаточно устойчивого в условиях опыта. ИК-спектрометрией нерастворившегося остатка действительно был выявлен такой продукт — аморфная водная окись кремнезема.

Известно, что растворение минерала с элементом, изоморфно входящим в его решетку, сопровождается поступлением в раствор пропорциональных количеств всех минералообразующих элементов. Поэтому кривые их выходов в раствор должны совпадать, а отношение элементов соответствовать их отношению в исходном образце. В присутствии других (растворимых) минералов, содержащих те же элементы, неизбежно нарушение этого условия в результате неодинакового изменения их суммарных количеств в растворе. Кривые выходов в этом случае, естественно, не совпадут, соотношение элементов будет иным, чем в исходном образце. Как и при селективном растворении проб, роль основного и сопутствующих минералов может быть оценена на основе анализа графических материалов.

В тех случаях, когда известно, что хотя бы один элемент принадлежит определенному минералу, полученная для него кривая выхода по току

может быть использована как характеристическая, и по ней может быть рассчитан вынос элементов собственного минерала, а превышающие их количества оценены как вклад сопутствующих минеральных компонентов. В рассмотренном выше примере электродиализа образца шамозит-бёмитового боксита этот вклад составляет в среднем по каждому сливу: для SiO_2S 0,03%, для Al_2O_3 0,18%.

Одна из важных задач — выяснение формы нахождения элементов в растворах. Некоторые примеры проведения таких исследований с применением электродиализа описаны в ряде специальных работ М. Б. Серебряковой, И. Е. Старика и Л. Б. Колядина. Электродиализ растворов достаточно высокой концентрации обычно осуществляется без каких-либо затруднений. Основное условие — поддержание в средней и боковых камерах значений pH, при которых исключается образование и выпадение в осадок (в том числе осаждение на мембранах) гидроксидов или других соединений элементов.

Электродиализ разбавленных растворов (например, природных вод) также может быть проведен в электродиализаторах обычного типа. Однако в методическом плане при этом требуются существенные изменения, поскольку содержание элементов в средней камере при разовой ее разгрузке не обеспечивает накопления достаточного для анализа их количества. Выход из положения — создание системы с проточной средней камерой, для чего особенно удобна указанная конструкция нового электродиализатора, позволяющая непосредственно в средней камере вести непрерывный контроль за физико-химическими параметрами раствора.

Таким образом, электродиализ, как и селективное растворение минералов и руд, — эффективный метод физико-химических исследований, применение которого обеспечивает получение достоверной информации не только об относительной устойчивости минералов, но и о кинетике растворения и, в ряде случаев, о составе и характере растворения сопутствующих минеральных компонентов. В комплексе с ИКС и рентгеновской дифрактометрией метод может быть широко использован при проведении минералого-технологических исследований.

19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ И ЩЕЛОЧНОСТИ МИНЕРАЛОВ И РУД ПО pH СУСПЕНЗИИ

Одним из наиболее важных вопросов при изучении месторождений и уточнении поисковых критериев является выяснение условий образования минералов и оценка влияния различных факторов, определяющих физико-химические параметры среды.

При проведении исследований в этой области экспериментаторы чаще всего ограничиваются определением pH и Eh среды, значение которых в дальнейшем вместе с данными о составе, концентрации, температуре и давлении жидких и газообразных компонентов используют для построения диаграмм устойчивости минералов в поликомпонентных системах и для реставрации условий образования конкретных минералов и руд.

Современные теоретические разработки этих вопросов, основанные на использовании строгих термодинамических констант, позволяют во многих случаях приблизиться к определению истинных значений физико-химических параметров минералообразующей среды. Однако и здесь не исключены некоторые вероятностные допущения относительно значений этих параметров, поскольку многие минералы при определенных концентрациях и температурах растворов могут образовываться и оставаться устойчивыми в широком диапазоне pH и Eh. Таким образом, значения pH и Eh, измеренные на каком-нибудь участке рудной залежи, в источнике или в различных участках водоемов, часто не позволяют однозначно охарактеризовать условия образования минералов.

Показатель кислотности-щелочности pH суспензий минералов и руд можно рассматривать как физико-химический параметр, характеризующий особенности состава конкретных образований, зависящий от состава мине-

ралообразующей среды. Следовательно, значения pH суспензий минералов могут дать некоторую дополнительную информацию о физико-химических ее параметрах. Обычно, как отмечал еще в 1957 г. Н. М. Страхов, их измерение также не позволяет получать точные количественные физико-химические константы минералообразующей среды.

В работе [57] приведена таблица со значениями pH суспензий для групп минералов, различающихся катионным и анионным составом, свидетельствующая о том, что эти значения часто близки или совпадают для групп минералов, образующихся в средах, существенно различающихся по их кислотно-щелочным характеристикам. В частности, диапазоны изменения pH суспензий абсолютного большинства силикатов от 5,8 до 7,0, реже до 7,2—7,4. В этом же диапазоне изменяются pH суспензий основного количества фосфатов и арсенатов 6,4—7,0, вольфраматов 5,8—6,6, галоидов 6,0—6,8, оксидов 5,9—7,4 и даже некоторых сульфатов 6,4—6,8 и карбонатов различных элементов, за исключением щелочных и щелочноземельных, pH суспензий которых достигает 9,4—10,4.

При прочих равных условиях некоторое влияние на величину pH суспензий минералов оказывает тип аниона: наиболее низкие значения pH суспензий характерны для сульфатов, затем галоидных минералов, несколько более высокие — для силикатов, затем карбонатов и фосфатов. Общей закономерностью является лишь то, что в любом ряду минералов значения pH их суспензий повышаются по мере повышения содержания щелочных элементов. В то же время pH суспензий образцов каждого минерала этого ряда, даже если они из разных месторождений, практически не изменяются. Следовательно, значение pH суспензий минералов может дать определенное представление об относительных изменениях кислотности среды в минералообразующем процессе и, кроме того, может быть использовано как дополнительный диагностический признак при определении минералов. Одним из примеров использования pH суспензий минералов является диагностика кварца и выявление на основе этого параметра его типоморфных особенностей. Работы, проводившиеся в этой области под руководством Е. В. Рожковой, были использованы в дальнейшем для проведения сравнительной оценки кварца различных генераций из различных месторождений и решения ряда геологических и минералогических задач.

Определение pH суспензий может быть весьма полезным и в ряде других случаев, например, при изучении осадочных отложений. Значение pH суспензий для каждого слоя позволяет судить о физико-химических особенностях и химической активности минеральных образований, а также о литологических особенностях изучаемой толщи.

Оценивая возможности и перспективы использования значений pH суспензий минералов для решения генетических вопросов, следует отметить как наиболее эффективное направление изучение особенностей состава и физико-химических свойств одноименных минералов, руд или пород различных месторождений.

Для измерений pH используются стандартные pH-метры типа pH-340 и другие, применение которых исключает возможность ошибок, возникающих за счет субъективного восприятия цветовых характеристик, используемых при колориметрическом методе определения pH суспензий. С целью получения сопоставимых данных измерение pH суспензий минералов и руд проводится при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 30 — 1 : 50.

Для определения максимальных значений pH суспензий, образование которых возможно при нормальном и повышенном содержании щелочных элементов в пробах, используются специальные измерительные микроячейки, представляющие собой выполненные в одном блоке из органического стекла (могут быть и стеклянными) цилиндрические или конические выборки глубиной до 20 мм и диаметром до 18 мм. В эти ячейки вводят измерительные электроды и массу анализируемого материала. Электроды устанавливают таким образом, чтобы они не касались стенок ячеек и их дна. Затем ячейки заполняют свежеприготовленной пробой, предварительно измельченной до размера зерен меньше 0,07 мм и смешанной с водой в заранее выбранном соотношении Т : Ж.

Равномерно распределив массу пробы в ячейках (шарик стеклянного и оттянутый носик сравнительного электрода должны быть покрыты пробой) и, уплотнив ее, поверхность ячеек закрывают кусочком полиэтиленовой пленки; pH суспензии непрерывно измеряют и записывают с момента заполнения ячеек в течение последующих 2—3 ч. При более длительных отрезках времени в ячейки по мере подсыхания пробы добавляют по нескольку капель дистиллированной воды (pH 6,4).

В качестве электрода сравнения при этих измерениях необходимо использовать специальный контактный хлорсеребряный электрод, который в отличие от стандартного проточного электрода, работающего при значительном подтоке KCl, представляет собой электрод, введенный в заполненную насыщенным раствором KCl специальную ампулу с оттянутым удлиненным капилляром внизу, куда впаяны несколько длинных волокон природного асбеста. Из такого электрода, при наличии полного диффузионного контакта, KCl не вытекает, что создает необходимые условия для электрометрического измерения pH в ячейках малого объема при больших отношениях Т : Ж (10 : 1).

Для визуальной оценки кислотности или щелочности среды могут быть использованы герметично закрывающиеся ампулы или небольшие пробирки с пробками, в которые сначала вводятся полоски индикаторной бумаги, а затем испытуемая проба в виде кашицы или сухого порошка упомянутой выше крупности, смачиваемого затем несколькими каплями дистиллированной воды с pH 6,4. По изменению окраски индикаторной бумаги судят о pH среды, создаваемом пробой данного состава. Таким образом получают предварительную информацию о химической активности ее компонентов.

Определение значений pH суспензий минералов и руд наряду с уточнением основных физико-химических параметров pH и Eh систем в ряде случаев может быть использовано не только для оценки условий образования отдельных минеральных компонентов, но и для расшифровки механизма образования отдельных типов руд в той или иной геохимической обстановке.

20. УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

При детальном исследовании минерального состава руд, их обогатимости и технологической переработке существенное значение имеет определение удельной поверхности минеральных агрегатов, слагающих руды. Это особенно важно для тонкодисперсных глинистых и коллоидных компонентов минеральных комплексов.

Удельная поверхность минералов — величина, характеризующая отношение межфазной поверхности диспергированных (измельченных) минералов к их объему ($см^2/см^3$) или массе ($см^2/г$). Измерение удельной поверхности в сочетании с гранулометрическим составом руд позволяет определить размеры частиц отдельных минералов. Для менее дисперсных минеральных комплексов часто ограничиваются только гранулометрическим анализом, но для тонкодисперсных систем целесообразно определять удельную поверхность минеральных агрегатов.

С развитием обогащения, химико-металлургической переработки минерального сырья, а также исследований по изучению процессов минералообразования используются многие физико-химические явления, для оценки которых необходимо измерение удельной поверхности минеральных частиц, позволяющее более глубоко вскрыть их механизм. К ним относятся: физическая сорбция, хемосорбция, ионный обмен, окисление, флокуляция, коагуляция, стабилизация суспензий, жидкостная экстракция и др. Например, при изучении удельной поверхности железосодержащих минералов (магнетит, гематит, гидрооксиды железа) и кварца были определены особенности их морфологии и генезиса. Показана принципиальная возможность использования этой величины в качестве типоморфного признака минералов и при подготовке рудного материала перед обогащением.

Измерение удельной поверхности позволяет определить во флотации плотность сорбционного слоя реагентов, в первую очередь собирателей на поверхности минеральных частиц, что позволяет установить оптимальный расход реагентов. Следует отметить, что наряду с определением удельной поверхности необходимо учитывать вещественную и энергетическую микронеоднородность минеральной поверхности, связанную с составом и особенностями ее кристаллического строения.

Определение удельной поверхности используется при изучении красного шлама и его компонентов при переработке бокситов. В ряде случаев определяют удельную поверхность руд и продуктов обогащения для выбора оптимальных режимов сгущения и обезвоживания. Известны работы по измерению удельной поверхности при сверхтонком измельчении кварца и сульфидных минералов, где была установлена зависимость удельной поверхности, химического состава, pH водной фазы от особенностей кристаллической структуры минералов и степени их измельчения.

В зависимости от крупности минералов, характера поверхности (пористости, трещиноватости) и требуемой точности измерения применяют тот или иной метод определения удельной поверхности.

Существующие методы определения удельной поверхности делятся на четыре класса: микроскопические, седиментационные, фильтрационные и адсорбционные.

Микроскопический метод предусматривает использование оптической, проекционной и электронной микроскопии, позволяет определить размер отдельных частиц. Для расчета удельной поверхности по этому методу требуется применять коэффициенты, учитывающие форму минеральных зерен.

Седиментационные методы включают фотоседиментацию весовую и пипеточную. Они основаны на использовании формулы Стокса для скорости осаждения частиц. Эти методы применяются для приблизительной оценки удельной поверхности, так как не в полной мере учитывают форму минеральных частиц.

Адсорбционные методы основаны на адсорбции инертных газов при низких температурах и давлениях, паров органических жидкостей — метилового спирта, бензола и др. Методы весьма точные и позволяют определять не только внешнюю поверхность, но и внутреннюю — тупиковые поры. Адсорбционные методы делятся на статические (объемный, весовой) и динамические (определение по форме пика, объемный). Наиболее точный метод определения удельной поверхности, который может быть использован в промышленных условиях, — метод газохромотографической высокотемпературной тепловой десорбции.

Фильтрационные методы, основанные на определении скорости фильтрации жидкости или газа через слой минералов. Основной недостаток методов, основанных на фильтрации жидкостей — неустойчивость минерально-порошковых фильтров: в ряде случаев происходят коагуляция минеральных частиц и образование на них адсорбционных слоев.

Методы, основанные на фильтрации воздуха (газа) через слой минерального порошка при атмосферном давлении (метод Кармана — Товарова) и в условиях вакуума (метод Дерягина) характеризуют внешнюю поверхность минерального порошка, включая сквозные поры. Метод Кармана — Товарова менее точен, чем метод Дерягина.

Метод Дерягина основан на измерении сопротивления протеканию разреженного воздуха через слой минерального порошка и позволяет измерять поверхность при крупности минералов от 0,8 до 0,005 мм. Измерения осуществляются в кнудсеновском режиме, т. е. создается течение воздуха, при котором соударения молекул воздуха между собой становятся редкими по сравнению с ударами о стенки извилистых каналов в слое минеральных частиц. Удельная поверхность определяется по формуле

$$S = \frac{3 \cdot 10^{-5} \rho^2 \Delta p}{KQ\sqrt{T}\,\Delta x},$$

где S — удельная поверхность, м²/кг; ρ — плотность минерального порошка,

кг/м³; Δp — разность давления под порошком и над ним (показание манометра в м), умноженное на ускорение g (м/с²) и плотность жидкости в манометре d (кг/м³); K — отношение массы порошка к объему; Q — число молей газа, протекающих через 1 м² слоя порошка за 1 с; T — абсолютная температура, °С; Δx — высота слоя порошка, м. Расход воздуха определяют при помощи ареометра. В табл. 32 приведены результаты измерения удельной поверхности минералов, измельченных до различной крупности.

Как следует из табл. 32, при измельчении минералов их удельная поверхность возрастает равномерно и только в интервалах крупности — 0,020

Таблица 32

Удельная поверхность минералов (м²/кг), определенная на приборе Дерягина

Крупность, мм	Минералы					
	Флюорит	Кварц	Берилл	Касситерит	Молибденит	Колумбит
0,8	215	180	201	—	—	—
0,5	301	284	290	—	—	—
0,3	510	415	452	—	—	—
0,2	651	505	600	—	—	—
0,15	780	602	654	—	1680	812
0,10	890	812	900	5895	2345	1624
0,074	1300	1075	1270	8738	3896	2010
0,044	1995	1620	1792	10695	5965	2800
0,020	2974	2190	2512	—	9986	3652
0,010	5836	4930	4867	—	—	—

и 0,010 мм наблюдается резкое увеличение поверхности. Это определяется в первую очередь образованием значительного количества минеральных частиц крупностью менее 0,005 мм (до 80—85%).

Сопоставляя величины удельных поверхностей тонких классов (—0,1; 0,074; 0,044 мм) флюорита, кварца, берилла с аналогичными классами касситерита, молибденита и колумбита, следует отметить, что поверхность последних больше в 5—6 раз, что свидетельствует о наличии у этой группы минералов сквозных пор, поверхность которых учитывается в методах с использованием газопроницаемости.

Таким образом, анализируя современные методы определения удельной поверхности измельченных материалов, можно отметить, что наиболее удобны и приемлемы два метода: адсорбционный, дающий полную поверхность измеряемого вещества, и фильтрационный — метод Дерягина, определяющий внешнюю поверхность (включая сквозные поры). Оба метода могут быть использованы с успехом в лабораторных исследованиях при изучении минерального сырья.

21. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Термический анализ представляет собой метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе при программированном изменении температуры. С помощью этого метода обнаруживают тепловую природу, эндо- или экзотермический характер и температурный интервал превращения. Одновременно с проведением термического анализа часто измеряют и регистрируют ряд других параметров образца в зависимости от температуры, например, массу, размеры, магнитные, оптические, электрические и другие характеристики, что составляет суть методов термогравиметрии, термодилатометрии, термомагнитометрии и т. п. Использование термического анализа вместе с другими методами

при изучении одного образца принято называть комплексным термическим анализом.

Термический анализ, являющийся традиционным методом исследования минерального сырья, применяют для диагностики отдельных минеральных видов, а также для качественного и количественного фазового анализа полиминеральных объектов. Наиболее эффективно его использование при анализе вещественного состава бокситов, глин, карбонатных пород, железных, медных, урановых руд, цеолитов, природных солей, асбестового сырья, при количественном определении кварца, кристобалита, граната, гипса, алунита, сподумена, пирита, некоторых слюд и других минералов. Кроме того, результаты термического анализа оказываются полезными при решении ряда геологических, минералогических, петрографических, кристаллохимических и технологических задач. В частности, при массовом опробовании на стадиях поисков, разведки и оценки месторождений полезных ископаемых, при корреляции осадочных образований в геологических разрезах, при определении фаций метаморфизма, степени гидротермального изменения пород и форм нахождения в них рассеянного органического вещества, при оценке характера постседиментационных изменений осадочных пород и проницаемости нефтяных формаций, при установлении состава продуктов раскристаллизации вулканических стекол, при изучении типоморфизма, изоморфизма и процессов выветривания, при исследовании физико-химических свойств, термохимических реакций, определении температур образования и условий синтеза, а также при уточнении состава и структуры некоторых минералов, при характеристике новых, редких и малоизученных минералов, при технологическом контроле качества и переработки минерального сырья, при разработке и совершенствовании технологических схем обогащения или вскрытия некоторых руд с помощью термического воздействия и т. д.

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Основоположник термического анализа А. Ле-Шателье, который в 1887 г. впервые использовал Pt—PtRh термопару для регистрации температуры образца при нагревании и получил данные о термическом поведении некоторых глинистых и карбонатных минералов. В 1899 г. У. Робертс-Остен увеличил чувствительность метода, предложив использовать две термопары, включенные навстречу друг другу. Спай одной термопары помещался в образец, а другой — в эталонный термоинертный материала. В ходе нагревания измеряли разность температур между образцом и эталоном. Этот метод получил название *дифференциального термического анализа*. Дальнейшее развитие метода связано с именем акад. Н. С. Курнакова, который в 1904 г. сконструировал пирометр — прибор для термического анализа, получивший впоследствии его имя. Основные технические решения, воплощенные в этом приборе, использовали при конструировании термоаналитической аппаратуры вплоть до последнего времени. В 1958 г. Ф. Паулик, Е. Паулик и Л. Эрди создали дериватограф — прибор для комплексного термического анализа. В настоящее время идея комплексирования методов термического анализа реализована в большинстве современных термоаналитических приборов.

Большой вклад в развитие теории и практики термического анализа минералов внесли советские ученые: Л. Г. Берг, Ф. В. Сыромятников, А. И. Цветков, В. П. Иванова, Г. О. Пилоян, Н. Д. Топор и др., а за рубежом — Р. Маккензи, У. Смозерс, Я. Чайнг, М. Фельдвари-Фогл, Ф. Паулик, Е. Паулик, Л. Эрди, Д. Тодор, У. Уэндландт, В. Смайкет-Клосс и др.

Широкому внедрению термического анализа в различные области науки и техники способствовало создание в 1968 г. Международной конфедерации по термическому анализу (JCTA), первым президентом которой был советский ученый проф. Л. Г. Берг. В 1980 г. в ФРГ состоялась VI конференция JCTA. Большую работу проводят соответствующие комитеты JCTA

для решения вопросов стандартизации и номенклатуры, а также публикации результатов в специализированных журналах.

В СССР начиная с 1953 г. регулярно проводят Всесоюзные совещания по термическому анализу. В 1961 г. была образована Всесоюзная комиссия по термографии. В 1973 г. создан Научный совет АН СССР по термическому анализу.

Для обсуждения новых работ в области термического анализа минерального сырья и внедрения передового опыта в практику производственных геологических организаций Мингео СССР организует школы и семинары. Первый такой семинар состоялся в 1980 г. в г. Симферополе.

МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур ΔT между исследуемым образцом и термоинертным эталонным материалом в зависимости от температуры или времени при изменении температуры среды по заданной программе $T_o - T_э = \Delta T = f(T, t)$. В результате анализа получается кривая ДТА. При ее графическом изображении разность температур ΔT откладывают по оси ординат, а время t или температуру T по оси абсцисс слева направо.

Если превращения в образце отсутствуют, $\Delta T = 0$, кривая ДТА должна иметь вид прямой, совпадающей с нулевой линией, параллельной оси абсцисс. На практике кривая ДТА обычно отклоняется в ту или другую сторону от нулевой линии, так как теплофизические свойства образца и эталона при нагревании изменяются различным образом. Такой участок кривой ДТА называют базисной линией. Температура образца может изменяться в результате фазовых переходов и химических реакций, связанных с изменением энтальпии. К таким процессам относятся: плавление, кипение, испарение, сублимация, перестройка или разрушение кристаллической структуры, а также реакции диссоциации, дегидратации, разложения, окисления, восстановления и т. п. Эти процессы сопровождаются выделением или поглощением тепла и вызывают соответственно экзотермические или эндотермические эффекты на кривой ДТА.

Современный прибор ДТА (рис. 90) состоит из электрической печи *1* с программным регулятором температуры *2*, держателя образца *3* и эталона *4*, дифференциальной термопары *5*, усилителя сигнала этой термопары *6* и регистрирующего устройства *7* (обычно двухканального самопишущего потенциометра). Второй канал самописца необходим для записи одновременно с кривой ДТА температурной кривой нагревания образца, которая используется для определения температуры термических эффектов. Кривая нагревания регистрируется отдельной термопарой или применяется комбинированная термопара. Принято настраивать аппаратуру ДТА так, чтобы экзотермическая реакция вызывала отклонение кривой ДТА вверх, а эндотермическая — вниз от базисной линии. Обработка полученных результатов сводится к выявлению определенных характеристик термического эффекта, в роли которых выступают температуры начала, окончания и пика эффекта, его высота, площадь, индекс формы и температурный интервал, а также отклонение кривой ДТА от нулевой линии в области термического эффекта (рис. 91).

Анализ совокупности характеристик одного или нескольких термических эффектов на кривой ДТА позволяет идентифицировать исследуемое вещество (минерал) и оценить его содержание в пробе. При качественной интерпретации результатов ДТА используют атласы эталонных термических кривых.

В последние десятилетия в термоаналитической практике широко распространен комплексный термический анализ. Это связано с тем, что результаты, полученные отдельными независимыми методами, не отличаются достаточной надежностью и плохо сопоставимы между собой, так как в условиях проведения термического анализа процесс разложения образца управляется кинетическими параметрами, свойственными данной термической реакции, а также скоростью тепло- и массопереноса в образце.

При этом концентрация газообразных продуктов разложения в образце и вблизи него постоянно изменяется. Для получения воспроизводимых результатов на разных приборах и разными методами необходимо стандартизировать экспериментальные условия или поддерживать во время эксперимента стабильное парциальное давление газообразных продуктов разложения образца. Исследования в этом направлении привели к созданию держателей образца с самогенерируемой атмосферой, из которых газообразные продукты разложения удаляются свободно, а диффузия газа окружающей атмосферы в противоположном направлении к образцу затруднена. Это

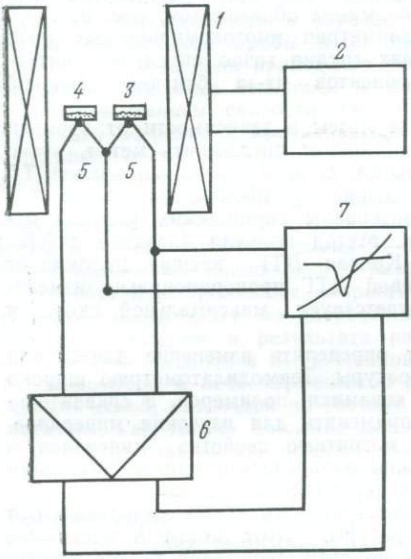


Рис. 90. Схема прибора для дифференциального термического анализа

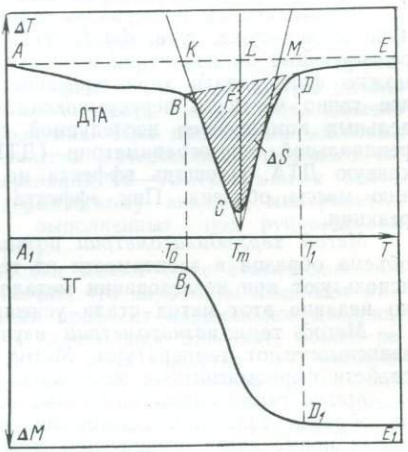


Рис. 91. Кривые дифференциального термического анализа и термогравиметрии.
AE — нулевая линия; *AB*, *DE* — базисные линии; *BCD* — эндотермический эффект; *B* — начало термического эффекта, при T_0; *C* — пик термического эффекта, при T_m; *D* — окончание термического эффекта, при T_1; *CF* — высота пика термического эффекта; ΔS — площадь пика термического эффекта; *LM* : *KL* — индекс формы термического эффекта; B_1 — начало изменения массы; D_1E_1 — окончание изменения массы; $(T_1—T_0)$ — температурный интервал реакции

сохраняет во время эксперимента стабильное парциальное давление над образцом, примерно равное атмосферному. Применяя также держатели образца и используя квазиизотермический режим нагревания (при котором температура печи регулируется таким образом, что термическая реакция протекает очень медленно с постоянной скоростью), можно добиться воспроизводимых результатов при хорошем разрешении термических эффектов. Однако решить проблему можно, если получить воспроизводимые результаты путем комплексирования разных методов. При этом удается стандартизировать экспериментальные условия, значительно увеличить получаемую информацию и повысить уверенность интерпретации термоаналитических данных.

При исследовании минерального сырья совместно с дифференциальным термическим анализом наиболее часто используют термогравиметрию (ТГ). Кроме того, в комплексе с ДТА и ТГ в той или иной степени применяют дифференциальную термогравиметрию (ДТГ), термодилатометрию, термомагнитометрию, термоволюметрию и анализируют состав газообразных продуктов, выделяющихся из образца в результате термических реакций.

Термогравиметрия — метод, позволяющий регистрировать массу образца в зависимости от температуры или времени при нагревании или охлаждении его в заданной среде с регулируемой скоростью $m=f(T, t)$. Результат измерений, представленный в графической форме, называется термогравиметрической кривой. По оси ординат откладывают изменение массы сверху вниз, а по оси абсцисс — время или температуру слева направо. Термогравиметрия дает информацию о процессах, которые в ходе нагревания приводят к изменению массы образца и поэтому является менее информативной, чем дифференциальный термический анализ, но с большим успехом используется при количественном определении фазового состава. По термогравиметрической кривой определяют начальную и конечную температуры, температурный интервал реакции и изменение массы образца (см. рис. 91).

Интерпретация результатов термогравиметрии многокомпонентных проб осложняется тем, что в некоторых случаях трудно точно определить интервалы изменения массы отдельных компонентов из-за близких значений температур ихтермических реакций.

Одновременная регистрация изменения массы в зависимости от времени или температуры, т. е. $dm/dt=f(T, t)$, позволяет предложить метод, чутко реагирующий на изменение скорости реакции. В этом случае на кривой ТГ можно фиксировать характеристические точки перегибов и определять более точно частично перекрывающиеся интервалы термических реакций отдельных компонентов исследуемой смеси. Метод получил название дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Кривая ДТГ внешне напоминает кривую ДТА. Площадь эффекта на кривой ДТГ пропорциональна изменению массы образца. Пик эффекта соответствует максимальной скорости реакции.

Метод термодилатометрии позволяет определять изменение длины или объема образца в зависимости от температуры. Термодилатометрию широко используют при исследовании металлов, керамики, полимеров, а сравнительно недавно этот метод стали успешно применять для изучения минералов.

Метод термомагнитометрии изучает магнитные свойства минералов в зависимости от температуры. Метод можно использовать при исследовании свойств ферромагнитных минералов и их термических реакций.

Метод термоволюметрии позволяет регистрировать объем выделяющегося из образца газа при повышении температуры. Этот метод в настоящее время применяется ограниченно, так как по сути дела дает те же результаты, что и термогравиметрия, но проводить обработку и анализ данных термоволюметрии более сложно, особенно если при термическом разложении исследуемой пробы образуется смесь газов, состоящая из нескольких компонентов.

Для получения информации о составе исследуемого образца и природе термических реакций одновременно с ДТА или ТГ нередко проводят анализ выделяющегося газа. Обычно с этой целью используют масс-спектрометрию, газовую хроматографию или термогазтитриметрию.

Дальнейшее развитие термоаналитического приборостроения несомненно расширит круг методов термического анализа, применяемых для исследования минерального сырья. Перспективной в этом отношении является *дифференциальная сканирующая калориметрия* (ДСК). Метод ДСК проще использовать для количественных определений минералов, чем ДТА, но внедрение этого метода ограничивается пока верхним температурным пределом приборов ДСК, равным 500—800 °С. Заслуживает внимание также эманационный термический анализ, который имеет некоторые преимущества перед ДТА и ТГ, так как позволяет изучать структурные превращения в веществе при нагревании, не сопровождающиеся тепловыми эффектами.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Анализируя данные, полученные с помощью ДТА и ТГ, необходимо учитывать факторы, влияющие на характер термических кривых. Среди них выделяются две группы: факторы, связанные с измерительным прибором,

и факторы, обусловленные особенностями самих образцов минералов и их смесей.

В первой группе общими для ДТА и ТГ факторами являются скорость нагревания, среда, в которой происходит эксперимент, форма и материал держателя образца, быстродействие и чувствительностью регистратора, а также скорость записи. Кроме того, при проведении ДТА следует учитывать размер и форму печи, диаметр проволоки и изоляции узла термопары, а также ее размещение в образце.

К особенностям образцов минералов относятся их масса, размер частиц, кристаллохимические особенности, плотность упаковки, теплофизические свойства, влияние инертного наполнителя, набухание или усадка при нагревании, растворимость в образце выделяющихся газов, теплота реакции, состав исследуемой пробы и ее предварительная обработка. Подробный анализ этих факторов приведен в работах [45, 65, 82] и др. Поэтому кратко рассмотрим лишь некоторые из них.

С повышением скорости нагревания возрастает температура пика термического эффекта и увеличивается его высота, т. е. как бы возрастает чувствительность прибора. Изменяя скорость нагревания, можно улучшить разрешение соседних термических эффектов. Площадь термического эффекта, если ΔT изменяется в зависимости от времени, и температура начала термического эффекта почти не зависят от скорости нагревания. Обычно используют скорость нагревания 5—10 град/мин. При проведении массовых производственных анализов для характеристики качественного фазового состава образцов применяют скорости нагревания 60—70 град/мин и более. Положительный опыт по скоростному термическому анализу минеральных объектов накоплен в результате работ, выполненных под руководством Ф. В. Сыромятникова и В. П. Ивановой [63].

Атмосфера в печи термической установки может быть статической или динамической, различной по составу. Известно, что карбонаты начинают разлагаться, как только давление диссоциации превысит парциальное давление углекислого газа вблизи образца. Изменяя парциальное давление, можно регулировать температуру диссоциации исследуемого вещества. В динамической газовой среде по сравнению со статической атмосферой термические эффекты, связанные с реакциями дегидратации или диссоциации, смещаются в область низких температур. Современные технические средства позволяют точно регулировать скорость газового потока и поддерживать его на постоянном уровне, благодаря чему можно получить стабильный воспроизводимый состав атмосферы в реакционной камере. Поэтому следует отдавать предпочтение проведению эксперимента в динамической атмосфере. Изменяя состав газа в печи термической установки, можно изменять взаимодействие образца с газовой средой, стимулируя или подавляя реакции окисления и восстановления.

Форма держателя образца также влияет на результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализов. Использование держателей образца тарелочного типа способствует в ряде случаев лучшему разделению термических эффектов, чем применение держателей типа тигля с высокими стенками. Материал держателя образца может реагировать с пробой или оказывать каталитическое действие на термическую реакцию.

Особенности образца пробы также влияют на получаемые результаты. Прежде всего это касается подготовки проб для анализа, которая включает выбор массы пробы, ее измельчение, обработку химическими реагентами, выбор инертного наполнителя и т. п. Все эти операции заметно сказываются на точности и достоверности получаемых данных.

Масса образца существенно влияет на величину площади и температуру термического эффекта. С уменьшением массы образца температура пика термического эффекта сдвигается в область низких температур. На этой основе В. Смайкет-Клосс предложил проводить количественный фазовый анализ методом ДТА по предварительно построенным для разных минералов графикам зависимости температуры пика термического эффекта от массы искомого компонента [86]. При определенных условиях площадь термического эффекта пропорциональна массе образца, и, кроме того, она

зависит от меньшего числа экспериментальных факторов, чем температура пика или высота термического эффекта, что позволяет более широко применять этот параметр для количественных определений.

Массу образца выбирают в зависимости от чувствительности аппаратуры, термоактивности исследуемых минералов и решаемых задач. Например, для определения следов серы и органического вещества были использованы образцы горных пород массой несколько сотен граммов, а количественное определение хризотил-асбеста и кварца в заводской пыли удалось провести на образцах массой несколько десятков микрограммов. Поскольку отбирать монофракции минералов крайне трудно, минералоги предъявляют требования к уменьшению массы образца. Принято считать, учитывая достижения современного термоаналитического приборостроения, что оптимальной является масса образца, равная 10 мг. В общем случае следует иметь в виду, что чем больше скорость нагревания, тем меньше может быть масса образца, которая необходима для анализа. Уменьшение массы образца желательно и с точки зрения теплофизики. Идеальным является, по-видимому, вариант, когда спай термопары используется непосредственно в качестве держателя образца. В этом случае теплообмен с окружающей средой происходит только через выделяющиеся газы и провода термопары. Следовательно, число факторов, влияющих на результаты термического анализа, будет минимальным. Однако с уменьшением массы навески возникает ряд нерешенных пока технических проблем и возрастает вероятность, что образец, взятый для исследования, будет недостаточно представительным. Кроме того, увеличение навески до 1,5—2 г способствует в ряде случаев лучшему разрешению термических эффектов некоторых минералов в смеси (например, доломита и кальцита). Поэтому массу образца выбирают в зависимости от конкретных условий и задач эксперимента. Обычно исследуются образцы массой 10—500 мг.

Для получения более достоверных результатов пробу перед анализом иногда обрабатывают кислотами с целью удаления карбонатов, которые мешают определению серпентина и глинистых минералов; перекисью водорода, чтобы избавиться от органических веществ при исследовании глин и карбонатных пород; отмывают водой для элиминирования влияния хлоридов на термические реакции глинистых и карбонатных минералов. В ряде случаев образцы глин обрабатывают органическими соединениями: этиленгликолем, пиридином и др.

Глинистые минералы особенно чувствительны даже к слабому химическому воздействию. Поэтому необходима особая осторожность при подготовке их к термическому анализу. Для удаления карбонатов из образцов глин к хорошим результатам приводит обработка пробы ацетатом аммония, подкисленным уксусной кислотой до pH 3—4,5. Чтобы получить после такой обработки образцы идентичной влажности, их необходимо выдержать несколько дней в вакуумном эксикаторе над насыщенным раствором $Mg(NO_3)\cdot 6H_2O$ (относительная влажность 55% при 18 °С).

При «разбавлении» пробы следует учитывать возможность взаимодействия между образцом и инертным наполнителем. Известно, например, что оксид алюминия α-Al_2O_3, обычно используемый в качестве разбавителя в термическом анализе и считающийся термоинертным в широком температурном диапазоне, способен реагировать при температуре выше 1150 °С с ангидритом. Не исключена возможность взаимодействия между α-Al_2O_3 и природным органическим веществом, так как имеются сведения о способности некоторых органических соединений образовывать комплексы с оксидом алюминия. Оксид магния, который иногда применяют в термическом анализе для разбавления образца, активно реагирует с оксидами серы, образующимися при разложении сульфидов и сульфатов.

Особенно важен вопрос измельчения образца при подготовке его к термическому анализу. Известно влияние измельчения на термическое поведение каолинита, серпентина, слюд, диаспора, гиббсита, кварца и других минералов. Интенсивное растирание уменьшает степень кристалличности, иногда вызывает частичную диссоциацию, дегидратацию минерала и окисление химических элементов в составе минерала, имеющих переходную

валентность; изменяет механизм термических реакций и, наконец, приводит к полному разрушению структуры минерала и образованию аморфизованной фазы. Поэтому наиболее подходящей для большинства минералов является фракция 0,074 мм. Более крупный материал может давать ложные эффекты на кривых ДТА и ТГ, вызванные растрескиванием. В тонкоизмельченном материале увеличивается вероятность нежелательных твердофазных реакций между компонентами образца. При исследовании глинистых минералов, наоборот, целесообразно использовать фракцию <0,001 мм и проводить диспергацию пробы с помощью ультразвуковой обработки. Наиболее точную информацию о термических свойствах амфиболов можно получить, используя фракцию 0,07—0,05 мм. При подготовке к термическому анализу слюд и хризотил-асбестов их следует не растирать, а нарезать.

В то же время, подвергая минерал интенсивному растиранию, можно в ряде случаев получить дополнительные сведения. Например, о более тонких различиях в прочностных характеристиках хризотил-асбестов. В последние годы методы термического анализа стали активно использовать для изучения механохимических реакций и процессов механического активирования некоторых минералов.

Игнорирование условий проведения эксперимента и свойств образца может привести к отрицательным выводам при интерпретации данных термического анализа и дискредитировать сам метод. Поэтому разработаны специальные нормативы, которыми должен руководствоваться исследователь при публикации термоаналитических результатов. При описании кривых ТГ и ДТА должны быть приведены следующие данные:

— характеристика всех веществ (образец, эталон, разбавитель) с указанием их названия, эмпирических формул или эквивалентных сведений по химическому составу;

— данные о способе получения исследуемых веществ, их предыстории, условий предварительной обработки, степени химической чистоты;

— средняя скорость изменения температуры в исследуемом интервале температур;

— характеристика атмосферы, окружающей образец (давление, состав, степень чистоты), с указанием типа атмосферы: статическая; самогенерируемая или динамическая (с потоком газа, пропускаемого через образец или обтекающего его). Если образец находится в атмосферных условиях, следует указать давление и влажность. Если давление отличается от атмосферного, необходимо указать методы его измерения;

— сведения о размерах, форме и материале держателя образца;

— при графическом изображении кривых ДТА или ТГ шкала времени наносится по оси абсцисс в определенном масштабе слева направо;

— должны быть указаны методы идентификации промежуточных и конечных продуктов термических реакций;

— должна быть точно воспроизведена оригинальная термическая кривая;

— по возможности должна быть дана расшифровка, подтвержденная дополнительными экспериментальными данными, каждого термического эффекта.

При опубликовании ТГ-данных необходимы следующие дополнительные сведения:

— характеристика термовесов, включающая указание местонахождения термопары;

— масса образца; на графике шкала массы наносится по оси ординат, потерю массы следует наносить сверху вниз;

— если применяется метод ДТГ, следует указать способ получения производной и соответственно обозначить единицы измерений по оси ординат.

При опубликовании кривых ДТА необходимо указать еще следующие данные:

— массу образца, а при разбавлении — условия разбавления;

— привести характеристику прибора, включающую данные о форме и материале термопар и расположении дифференциальной и измерительной термопар;

— должно быть указано на шкале ординат отклонение ΔT при данной температуре; на графике положительную разность температур по отношению к эталону нужно откладывать вверх, а отрицательную вниз.

Соблюдение этих нормативов позволит сопоставлять результаты, полученные разными исследователями на различных приборах.

АППАРАТУРА ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В современном термоаналитическом приборостроении существует два направления. Первое направление предусматривает выпуск простых дешевых приборов для ДТА и или ТГ, которые используются главным образом в производственной практике. Второе направление решает вопросы создания приборов для комплексного термического анализа. Такие приборы применяют для решения сложных научно-исследовательских задач. Современное оборудование для термического анализа полностью автоматизировано и позволяет получать точные воспроизводимые результаты в стандартизированных условиях.

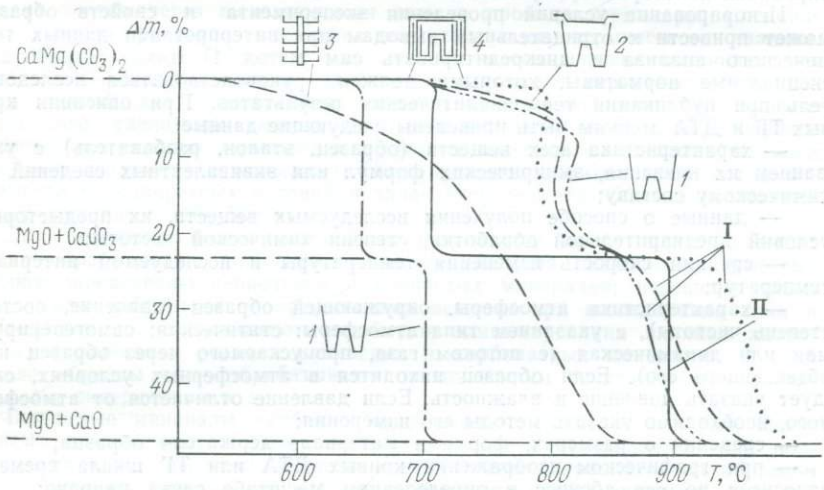


Рис. 92. Термогравиметрические кривые термической диссоциации доломита, зарегистрированные с использованием различных держателей образца и режимов нагревания.
По Ф. Паулику, Е. Паулику
Тигли — чашечные: *1* — без крышки; *2* — с крышкой; *3* — тарелочный; *4* — лабиринтный. Режимы: I — динамический; II — квазиизотермический

В последнее время для исследования минерального сырья широко используется венгерский термоанализатор «Дериватограф» (фирма МОМ). Прибор одновременно регистрирует результаты ДТА, ТГ, ДТГ и записывает температурную кривую нагревания *T*. Последние модели «Дериватограф 1500 *D*» и «*Q*-1500 *D*» выпускаются в настольном варианте, температурный диапазон приборов расширен до 1500 °С. Тиристорный программный регулятор температуры обеспечивает дискретный выбор скорости нагревания от 0,6 до 20 град/мин. Результаты регистрируются самопищущим потенциометром на диаграммной ленте. «Дериватограф *Q*-1500 *D*» позволяет работать в квазиизотермическом и квазиизобарическом режимах. Квазиизотермический режим создается с помощью специального устройства, которое тормозит скорость нагревания печи, как только начинается изменение массы образца. Скорость нагревания снова возрастает после окончания термической реакции. Квазиизобарический режим достигается с помощью специального лабиринтного тигля (рис. 92, *4*). Совмещение квазиизотермического и

квазиизобарического режимов значительно увеличило разрешающую способность прибора. Для проведения термомеханических измерений дериватограф укомплектован дилатометрической приставкой. При использовании этой приставки и «Дериватографа Q» можно проводить дилатометрические измерения в квазиизотермических условиях, что дает дополнительную ценную информацию при исследовании твердофазных реакций, фазовых переходов, процессов рекристаллизации и др. Кроме того, фирма МОМ выпускает термогазтитриметрическое устройство, предназначенное для анализа газообразных продуктов, образующихся при термическом разложении вещества. Принцип действия термогазтитриметрического устройства, работающего в комплексе с дериватографом, заключается в следующем. С помощью газа-носителя исследуемые газообразные продукты переносятся из печи термоанализатора в поглотительный сосуд (абсорбер). В абсорбер погружены электроды pH-метра, который управляет автоматической бюреткой с титрующим раствором. При поглощении анализируемого газа измеряется pH раствора, и pH-метр приводит в действие бюретку, которая подает в абсорбер титрующий раствор. Объем титрующего раствора соответствует количеству поглощенного газа. С поршнем бюретки связан потенциометр, электрический сигнал которого пропорционален перемещению поршня. Регистрирующее устройство (шестиканальный потенциометр) одновременно с кривыми ДТА, ТГ, ДТГ и Т записывает кривую расхода титрующего раствора, эквивалентного количеству поглощенного газа (термогазтитриметрическую кривую — ТГТ) и кривую изменения скорости расхода титрующего раствора (дифференциальную термогазтитриметрическую кривую — ДТГТ). Прибор позволяет количественно определять CO_2, SO_2, SO_3, H_2O и другие газообразные фазы, выделяющиеся из образца при нагревании до 1500 °С (см. рис. 93).

Существенного прогресса в разработке новых приборов для термического анализа достигли фирмы «Меттлер» (Швейцария), «Сетарам» (Франция), «Ригаку-Денки» (Япония), «Нетч» (ФРГ), «Перкин-Эльмер», «Дюпон» (США) и др. Приборы этих фирм для комплексного термического анализа отличает широкий температурный диапазон (включая область отрицательных температур), контролируемая газовая атмосфера и вакуум в печи, большой выбор скоростей нагревания (до 160 град/мин), высокоточные и чувствительные системы для ТГ и ДТА, позволяющие работать с образцами массой порядка 10 мг, возможность проведения анализа газов с помощью газового хроматографа или масс-спектрометра. Интересные новинки предложены фирмой «Нетч». Применение трехкамерной системы напуска в приборах этой фирмы позволяет проводить масс-спектрометрический анализ газов, выделяющихся из образца, нагреваемого при атмосферном давлении. Разработано два варианта конструкции ввода газовой пробы в масс-спектрометр при помощи платинового или керамического капилляров. Керамический используется в опытах, когда необходимо исключить каталитическое влияние платины. Эта же фирма выпускает приставку для эманационного термического анализа, который можно проводить совместно с ДТА и ТГ или термодилатометрией.

Конструирование современной аппаратуры для термического анализа ведется с учетом достижений компьютерной техники. Применение микропроцессоров позволяет программировать изменение скорости нагревания в ходе эксперимента, т. е. осуществлять быстрый нагрев в области температур, где термические эффекты отсутствуют, и термостатировать образец во время фазового превращения, проводить автоматическую замену атмосферы, изменять масштаб шкалы регистратора, калибровать температурную шкалу, проводить сбор, хранение и обработку получаемой информации.

Среди отечественных приборов для термического анализа следует отметить комплекс аппаратуры, разработанный ЦКБ УП АН СССР. Он состоит из программного регулятора температуры ПРТ-1000 м, низкочастотного термического регистратора НТР-73 и дифференциального автоматического газового волюметра ДАГВ-70-2М. Эти приборы позволяют проводить ДТА и термоволюметрический анализ в диапазоне температур от —100 до

+1000 °С. Особый интерес представляют установки серии ДТА, предназначенные для скоростного дифференциального термического анализа и позволяющие регулировать наклон базисной линии.

ПРИМЕНЕНИЕ ДТА И КОМПЛЕКСНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

К настоящему времени получены эталонные термические кривые для более чем 1000 минералов. Сравнивая кривую ДТА исследуемого образца с эталонными кривыми, можно проводить качественную оценку состава полиминеральных смесей. При этом необходимо учитывать возможное несовпадение эталонной и экспериментальной кривых, которое может быть результатом различных условий проведения эксперимента. Все же при некотором опыте практической работы качественный анализ проводится вполне уверенно.

Термический анализ можно применять для исследования только термоактивных минералов, т. е. таких, которые испытывают фазовые превращения или химические реакции в определенном температурном интервале (обычно 20—1000 °С). Это несколько ограничивает возможности метода, так как группа термопассивных веществ включает ряд важных породообразующих минералов. Увеличить сферу применения ДТА можно, если расширить температурный диапазон исследований или активировать термопассивные минералы тем или иным химическим реагентом. Например, термопассивные до 1000 °С барит, целестин, гранаты, некоторые амфиболы и слюды обнаруживают термические эффекты, если увеличить температуру до 1200 °С. Флюорит, не имеющий термических эффектов при нагревании до 1000 °С, в смеси с углекислым натрием Na_2CO_3 дает характерный эндотермический эффект около 550 °С, который является результатом плавления эвтектики Na_2CO_3—CaF_2. Это позволило, например, обнаружить флюорит методом ДТА в продуктах технологической переработки редкоземельных концентратов, где его определение с помощью рентгенографического анализа было невозможно из-за полного наложения межплоскостных отражений флюорита и других минералов.

Использование химических соединений, которые при нагревании активно реагируют с одним минералом и не оказывают влияния на процесс термического разложения других, помогает при идентификации образцов, имеющих сходные характеристики термических эффектов. Такой методический подход называется «реакционным ДТА».

Добавление твердых окислителей V_2O_5, CuO, MnO_2 к образцам сульфидных руд позволяет надежно проводить их качественный анализ, так как в этом случае каждый сульфид характеризуется определенной четко фиксируемой температурой окисления.

При подготовке для ДТА образцы глин иногда обрабатывают этиленгликолем, пиперидином и другими органическими соединениями. Это повышает уверенность диагностики глинистых минералов, а также позволяет количественно определять галлуазит, гидрогаллуазит и монтмориллонит в смеси с каолинитом.

Подобные методические приемы значительно расширяют возможности термического анализа, и это направление требует дальнейшего развития.

Широко используется ДТА при количественном фазовом анализе. Применение метода в этой области основано на сравнении характеристик термического эффекта искомого минерала с характеристиками термического эффекта того же или другого минерала, содержащегося в стандартной смеси или добавленного в исследуемую смесь в известном количестве. В качестве характеристик термического эффекта можно использовать площадь ΔS, высоту $(\Delta T)_m$ и температуру пика T_m. Соотношение между площадью термического эффекта и массой термоактивного компонента m определяется по формуле

$$1/\Delta S = A + B \cdot 1/m,$$

где A, B — константы.

Для высоты и температуры пика термического эффекта будут иметь место аналогичные формулы:

$$1/(\Delta T)_m = (A' + B')\,1/m;$$
$$1/T_m = (A'' + B'')\lg m,$$

где A', A'', B', B'' — константы [54].

Все практические методы количественного ДТА можно разделить на две группы: метод внешнего стандарта и метод внутреннего стандарта. В методе внешнего стандарта кривую ДТА стандартной смеси записывают отдельно от кривой исследуемой смеси. Существует несколько модификаций этого метода: метод калибровочной кривой, пропорциональный метод, метод добавки и метод компенсации. В методе внутреннего стандарта, впервые предложенном Л. Г. Бергом в 1961 г., известное количество минерала-стандарта вводится в исследуемую смесь и на кривой ДТА записываются два термических эффекта, искомого минерала и минерала-стандарта. Количественный расчет проводится по соотношению площадей этих термических эффектов.

Методы количественного ДТА успешно применялись в последнее время для определения доломита, магнезита, гипса, сподумена, граната и других минералов. Хорошие результаты получены методом ДТА при определении кварца в глинах и тальке. Методика основана на использовании обратимого $\alpha \longrightarrow \beta$-перехода в кварце. Сравнительный анализ результатов показал, что ДТА имеет преимущество перед химическим и рентгенографическим методами при определении низких содержаний кварца. Предел обнаружения кварца методом ДТА составляет 0,5—1%. Относительная погрешность анализа ±10%. Обработка с помощью вычислительной техники результатов, полученных при регистрации температуры образца (кривая T), позволила снизить предел обнаружения кварца до 0,25%. Этот способ свободен от многих факторов, вызывающих погрешность в классическом ДТА.

Комплексное использование ДТА и ТГ открыло новые возможности для количественного фазового анализа, так как результаты, полученные методом термогравиметрии, более точные, а их обработка более проста. Зная стехиометрический состав, процесс и продукты разложения минерала, можно подсчитать его содержание в пробе, если измерить потерю массы в температурном интервале термической реакции. Основные трудности, с которыми приходится сталкиваться при фазовом анализе многокомпонентных минеральных смесей, возникают при определении температурных интервалов перекрывающихся термических реакций. Большую помощь при этом оказывает использование в комплексе с ДТА и ТГ дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), данные которой позволяют точнее определить точки перегиба на ТГ-кривой (рис. 93). В ряде случаев положительного эффекта при разделении двух соседних термических эффектов можно добиться, изменяя массу образца, скорость нагревания, форму держателя образца и газовую атмосферу. Применение атмосферы CO_2 в печи термоаналитической установки позволило, например, повысить уверенность идентификации и увеличить точность количественного определения карбонатных минералов в глинах, провести количественные определения кальцит-доломит и кальцит-доломит-магнезитовых смесей при содержании в них минералов начиная с 2%, разделить термические эффекты магнезита и пирита в углях, с большей точностью определить кальцит в бокситах. Заменяя в ходе эксперимента водородную атмосферу на азот, а затем на воздух, можно методом ДТА на основе фазовых переходов и окислительно-восстановительных реакций оксидов железа провести количественный анализ гиббсит-гётитовых смесей. Присутствие в исходном образце гематита или магнетита не влияет на результаты определения.

Интересные данные получены при количественном ТГ-анализе смеси доломита и кальцита с добавкой карбоната натрия, который, по-видимому, оказывает катализирующее действие, снижая температуру распада доломита на составляющие его карбонаты магния и кальция. Это позволяет с высокой точностью определить содержание кальцита и доломита в исследуе-

мом образце, так как в этом случае температурный интервал диссоциации магнезитовой составляющей доломита не перекрывается температурным интервалом диссоциации кальцита (рис. 94).

При полном совпадении температурных диапазонов термических эффектов двух или более минералов их количественное определение возможно, если скорости изменения массы минералов различны при определенных температурах. Используя данные дифференциальной термогравиметрии

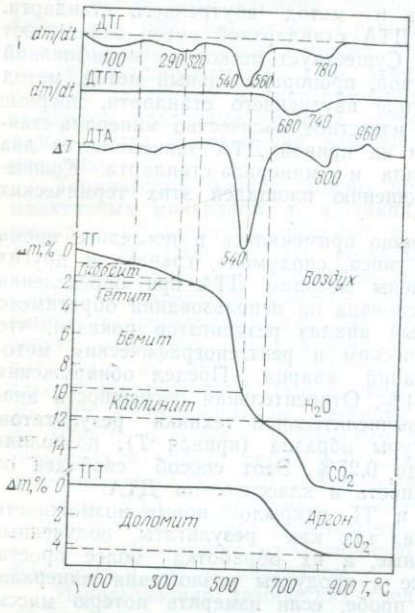


Рис. 93. Результаты комплексного термического анализа (ДТА, ТГ, ДТГ, ТГТ и ДТГТ) образца боксита

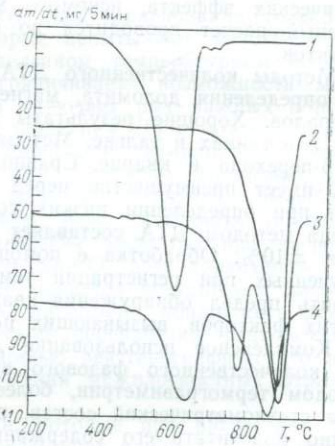


Рис. 94. Кривые дифференциальной термогравиметрии магнезита (1), кальцита (2), доломита (3) и смеси доломита с Na_2CO_3 (4)

(ДТГ), составляют систему уравнений, например для двухкомпонентной смеси:

$$X + Y = 1,$$

$$\frac{dm_x}{dt} X + \frac{dm_y}{dt} Y = \frac{dm_{xy}}{\partial t},$$

где X, Y — содержания искомых компонентов $\frac{dm_x}{dt}$ и $\frac{dm_y}{dt}$ — скорость изменения массы эталонных минералов при температуре T; $\frac{dm_{xy}}{dt}$ — скорость изменения массы исследуемого образца при температуре T.

Решив эту систему уравнений, определяют количество искомых компонентов. Этот метод показал хорошие результаты при анализе цеолитовых туфов и каолинит-бемитовых бокситов.

Изучение сложных по составу минеральных объектов целесообразно проводить, используя комплексный термический анализ с применением газовой хроматографии, масс-спектрометрии или термогазтитриметрии. Определение состава газов, образующихся в ходе дифференциального термического анализа, позволило более надежно оценить содержание графита в сланцах, алунита, сульфидов, талька и других минералов. Удовлетворительные результаты достигнуты с помощью комплекса ДТА—ТГ — масс-спектрометрии при фазовом анализе глин, представляющих собой смесь каолинита, иллита, карбонатных минералов, пирита и органического вещества. Термо-

газтитриметрический анализ позволяет определить содержания карбонатных минералов и пирита в бокситах с точностью 0,1% (см. рис. 93).

Метод ДТА можно успешно применять для определения содержания в минералах изоморфных примесей, так как последние влияют на положение термических эффектов. Например, существует линейная зависимость температуры разрушения пентландита от содержания в нем кобальта, что позволяет использовать метод ДТА для оценки состава минерала с точностью определения кобальта около 1%. При изучении цинковых доломитов было установлено, что при замещении Mg^{2+} в кристаллической решетке доломита на Zn^{2+} температура пика термического эффекта первой стадии диссоциации доломита снижается почти на 100 °С при содержании цинка около 7%. Установлена зависимость между температурой пика этого термического эффекта и отношением Zn/Mg в доломите. Изоморфные примеси Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} увеличивают температуру диссоциации сидерита. На этой основе разработан быстрый и простой метод оценки качества сидеритовых руд.

В последние годы в практике термических исследований все чаще стали использовать термодилатометрию. Дилатометрические данные в комплексе с результатами ДТА позволяют более уверенно диагностировать минералы бокситов и в ряде случаев проводить оценку их содержания. Сравнение результатов, полученных методами ДТА, ТГ и дилатометрии, показало, что последний дает дополнительную информацию при изучении слоистых минералов и позволяет по эффектам в области высоких температур (>700 °С) идентифицировать минералы группы монтмориллонита. По дилатометрической кривой можно оценить в монтмориллоните также содержание железа в октаэдрической координации. Дилатометрическое изучение минералов группы каолинита позволило сказать, что у диккита имеется аномальный эффект расширения при 650 °С. Это дает возможность диагностировать 5% и более диккита в смеси с каолинитом и галлуазитом.

Использование термомагнитного анализа в комплекс с ДТА и ТГ пока распространено ограниченно при изучении минерального сырья, хотя этот метод имеет определенные перспективы. Например, термомагнитометрия была успешно применена для изучения процесса диссоциации сидерита. Установлена прямая связь между содержанием изоморфных примесей в сидерите и температурой точки Кюри шпинели, образующейся при его диссоциации. Более широкому применению метода может способствовать возможность проведения термомагнитных испытаний без каких-либо дополнительных приспособлений на дериватографе, оснащенном печью 1500 °С, так как переменный ток, питающий печь, создает магнитное поле, взаимодействующее с ферромагнитным образцом.

Исследование возможностей отечественного прибора ДАГВ-70-2М, предназначенного для термоволюметрического анализа, показало, что этот прибор после небольшой модернизации можно успешно использовать для количественного определения состава карбонатных пород, причем в ряде случаев полученные результаты более точные, чем результаты аналогичных экспериментов, выполненных на дериватографе.

Приведенные примеры иллюстрируют значение и возможности термического анализа для исследования минерального сырья. В настоящее время без широкого использования этого метода невозможно всестороннее изучение вещественного состава многих рудных и нерудных месторождений полезных ископаемых и решение ряда минералого-петрографических задач. Однако следует иметь в виду, что наибольший эффект от применения термического анализа достигается при сопоставлении полученных результатов с данными других методов

22. ВКЛЮЧЕНИЯ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕД И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Включения в минералах представляют собой уникальные объекты, сохранившие до настоящего времени законсервированные в полостях минералов порции тех сред, из которых происходило минералообразование.

Н. П. Ермаков [21] приводит следующее определение понятия «включение»: «под включением вообще следует понимать участок кристалла, вещественно не входящий в его закономерную структуру, герметически изолированный в процессе роста минерала-хозяина и имеющий с ним фазовую границу».

С помощью методов изучения включений в минералах можно непосредственно получать объективные количественные данные о температурах, давлениях, составе и концентрации среды минералообразования. По этим данным с помощью соответствующих термодинамических расчетов можно рассчитать Eh и pH среды минералообразования и формы нахождения в ней обнаруженных компонентов. В настоящее время практически ни одна работа, претендующая на серьезное исследование процессов минералообразования и генезиса руд, не обходится без привлечения методов изучения включений. В последнее время эти методы все шире используются для решения практических задач: поисков и разведки месторождений полезных ископаемых, выявления связи оруденения и его источников с различными геологическими объектами, увязки околорудных изменений с процессами жильного заполнения и т. д.

Включения минералообразующих сред содержат практически все минералы. Количество включений в минералах может достигать огромных значений — до 1 млн. на 1 мм^3. Средние размеры включений изменяются от единиц микрометров до их сотен.

По Н. П. Ермакову [21], включения классифицируются как по их составу и состоянию, так и по их генезису. Первая классификация подразделяет включения на три основных класса: затвердевшие и остаточно-магматические; газовые (пневматолитовые) и водно-жидкие; смешанные (гидротермальные). Классификация по генетическому признаку также содержит три основных класса включений: первичные сингенетические; мнимовторичные (первично-вторичные) субсингенетические и вторичные эпигенетические. Чрезвычайно важно также подразделение включений на категории нормальные, сопутствующие и аномальные, каждая из которых характеризуется определенной степенью информативности. Интерпретация результатов определения физико-химических параметров минералообразования по включениям может быть достоверной только в том случае, если исследователь смог грамотно определить принадлежность изученных им включений к соответствующим разновидностям.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ ПОД МИКРОСКОПОМ

Предварительный просмотр и изучение включений под микроскопом необходимы в любом случае использования методов термобарогеохимии. При изучении включений под микроскопом исследователь должен решить следующие задачи: 1) определить число генераций включений, содержащихся в исследуемом материале, и их ориентировочные количественные соотношения; 2) для включений каждой генерации установить: категорию информативности, генетический класс, вид, тип и класс согласно классификации включений по составу и состоянию;

3) определить степень пригодности имеющихся в исследуемом материале включений для решения поставленных задач намеченными методами.

Результаты изучения включений под микроскопом записываются в рабочем журнале. При этом делаются необходимые зарисовки и микрофотографии.

МЕТОД ГОМОГЕНИЗАЦИИ

Метод используется для определения температур гомогенизации содержимого включений, а попутно в некоторых случаях позволяет получать дополнительную качественную информацию о составе включений (путем наблюдения присутствующих в полости включений жидких и твердых фаз), концентрации содержащихся в них веществ, давлении минералообразования и агрегатном состоянии минералообразующей среды.

В 1858 г. Г. Сорби опубликовал работу, в которой впервые изложил основы метода гомогенизации. Однако только после работ Н. П. Ермакова, предложившего в 40-х годах новый принцип нагревания препаратов в замкнутом воздушном пространстве, метод получил широкое развитие.

Другим фактором, способствовавшим развитию и более широкому применению метода гомогенизации, явились работы советских исследователей Л. Н. Хетчикова, Б. А. Дороговина, Л. А. Самойловича, В. Б. Наумова, Г. Ф. Ивановой, посвященные дальнейшей разработке важных вопросов теории метода, соотношения температур гомогенизации и минералообразования, влияния углекислоты на температуру гомогенизации, оценке степени информативности сопутствующих и аномальных включений.

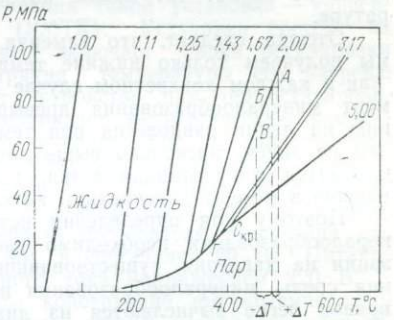


Рис. 95. Диаграммы состояния воды в координатах $P—T$

Важным этапом в истории развития метода гомогенизации явилось начало широкого его применения к включениям расплава в минералах. На возможность изучения температур гомогенизации расплавных включений Н. П. Ермаков указывал еще в 1950 г. Однако широкое изучение расплавных включений началось лишь в конце шестидесятых годов новосибирской школой исследователей включений (таких, как В. С. Соболев, И. Т. Бакуменко и др.). Первые же результаты этих исследований дали уникальные объективные сведения об особенностях существования магматических расплавов и условиях магматогенной кристаллизации минералов.

Теория метода гомогенизации основана на допущении гомогенности среды в момент консервации включения — первый постулат метода, по Н. П. Ермакову [21, 22]. Сущность процессов, происходящих при охлаждении включений среды любого агрегатного состояния, может быть сформулирована следующим образом: гомогенные порции среды, законсервированные в теле минерала, по мере падения температуры в ходе геологического процесса переходят в гетерогенное состояние с обособлением твердых, жидких и газовых фаз. Путем нагревания включений можно проводить процесс в обратном направлении вплоть до достижения температуры полной гомогенизации включения.

Температура гомогенизации является минимальной температурой кристаллизации, или, более точно, она характеризует ту температурную границу, ниже которой не могла происходить кристаллизация участка минерала, содержащего исследуемое первичное, изначально гомогенное включение.

Для включений жидких растворов это с очевидностью следует из рассмотрения диаграмм состояния жидкостей. Обратимся, например, к диаграмме состояния воды (рис. 95). На этой диаграмме помимо линии равновесия жидкость — пар нанесены изохоры, показывающие изменение давления в зависимости от температуры выше линии равновесия для систем с различными удельными объемами. При нагревании газожидкого включения находящаяся в нем жидкость будет расширяться, занимая все больший и больший объем полости включения. При этом давление в полости с ростом температуры будет проходить по линии равновесия жидкость — пар. В определенный момент жидкость расширится до такой степени, что паровая фаза исчезнет, а жидкость заполнит весь объем полости включения. Произойдет гомогенизация. С этого времени объем, занимаемый жидкостью в полости включения, не сможет больше увеличиваться. Изменение состояния системы при дальнейшем повышении температуры будет проходить при постоянном объеме, т. е. зависимость температуры от давления определится изохорой, соответствующей удельному объему системы в момент ее

гомогенизации. Это значение удельного объема, а следовательно, и температуры гомогенизации строго определено для каждого включения объемом его полости и массой находящегося в ней вещества, которое с момента гомогенизации целиком заполняет включение.

Гетерогенизация включений (появление паровой фазы) произойдет только тогда, когда температура и давление достигнут значений, соответствующих точке начала изохоры на линии равновесия. После этого при дальнейшем охлаждении включения жидкость в нем будет сжиматься, пока вновь не займет тот объем, который она занимала при комнатной температуре.

Отсюда следует, что замеряя температуры гомогенизации включений, мы получаем только нижние температурные границы их образования, так как в каждом конкретном случае нам неизвестно, насколько давление в момент минералообразования превышало давление, соответствующее давлению на линии равновесия при температуре гомогенизации, а следовательно, мы не знаем, насколько выше линии равновесия по соответствующей изохоре находится фигуративная точка, характеризующая *P—T*-условия, существовавшие в момент консервации включения.

Поэтому для определения истинных температур гидротермального минералообразования необходимо ввести поправки к температурам гомогенизации на давления, существовавшие во время его протекания. Если давления среды минералообразования известны, то значения температурных поправок легко вычисляются из диаграмм состояния воды или, точнее, систем, приближающихся по составу к исследуемым, если имеются необходимые экспериментальные данные.

Большой интерес поэтому представляют экспериментальные определения величин температурных поправок на давления, выполненные при изучении включений в синтетических минералах с известными условиями роста (В. Б. Наумов, В. С. Балицкий, Л. Н. Хетчиков; Б. А. Дороговин, Л. А. Самойлович и др.). Эти исследования показали, что температурная поправка увеличивается с ростом давления. Так, при давлениях до 50 МПа она не превышает 35 °С, при 70 МПа — равна 47—50 °С, а при 100 МПа — приближается к 70 °С. Вопрос о соответствии температур гомогенизации расплавных включений истинным температурам кристаллизации вулканических и плутонических пород изучен довольно детально В. И. Чупиным с соавторами в 1975 г. Очевидно, что при определении этого соответствия необходимо учитывать сжимаемость как минерала-хозяина, так и расплава. В процессе кристаллизации минерал-хозяин находится под определенной нагрузкой. После снятия нагрузки минерал не подвергается более сжатию, объем включения несколько возрастает. Для заполнения этого дополнительного объема включение в ходе его гомогенизации должно быть нагрето выше той температуры, при которой оно формировалось. Следовательно, температурная поправка на сжимаемость минерала-хозяина отрицательная. Поправка на сжимаемость расплава за счет давления имеет такой же смысл, что и поправка на давление для водных систем, и она положительная. Обе поправки, имеющие разный знак, суммируются и полученная величина прибавляется к температуре гомогенизации. Поправка на сжимаемость расплава всегда больше поправки на сжимаемость минерала-хозяина и поэтому окончательная поправка к температуре гомогенизации всегда положительна.

Таким образом, температура гомогенизации включений расплава, так же как и в случае газожидких включений, определяет нижнюю границу температуры кристаллизации минерала-хозяина, так как поправки к температурам гомогенизации расплавных включений всегда положительны. Поскольку коэффициенты сжимаемости расплава и минерала-хозяина обычно достаточно близки, то величины поправок должны быть значительно меньше, чем для включений водных систем, и ими в первом приближении можно пренебречь. Их значение становится существенным только при больших давлениях (сотни миллионов паскалей).

Часто исследователи затрачивают неоправданно много сил, чтобы определить истинные температуры, а практической необходимости в этом нет.

Знание истинных температур действительно нужно лишь при проведении различных термодинамических расчетов и построений с целью строгого описания физико-химических условий минералообразования. В большинстве случаев можно оперировать значениями температур гомогенизации как относительными величинами, характеризующими нижнюю температурную границу минералообразования.

Применяемую аппаратуру для исследований методом гомогенизации можно подразделить на средне- и высокотемпературную. С помощью среднетемпературных установок производят нагревание препарата до 600—700 °С. Одна из наиболее удачных конструкций такой установки — универсальная минералогическая термокамера (УМТК). Установка состоит из термокамеры и пульта управления, который включает блоки регулировки скорости нагревания препарата и регистрации температуры его нагрева. Блок регистрации температуры содержит устройство для термостатирования холодного спая термопары и предусматривает автоматическую компенсацию поправки на температуру термостатирования, так что регистрирующий прибор непосредственно показывает истинную температуру нагрева.

Термометрическая установка УМТК позволяет проводить исследования в интервале температур от +25 до +650 °С, обеспечивая точность измерения температур в пределах +2 °С. Мощность нагревателя рассчитана для препарата, имеющего размеры 5×5×0,3 мм, и составляет 20 Вт. Питание установки производится от сети переменного тока напряжением 220 В.

В настоящее время предложено много конструкций высокотемпературных термокамер. Главная их характеристика — способ устройства нагревателя для достижения высоких температур. В высокотемпературных термокамерах, использующих конвективно-теплопроводный способ передачи тепла, обычно применяются двухступенчатые нагреватели (Ю. А. Долгов, Л. Ш. Базаров). В качестве первой ступени используется спираль из жаропрочных сплавов, с помощью которой осуществляется нагрев до 1200 °С. Вторая ступень изготовляется из платиновой проволоки. Это позволяет производить нагрев препарата до 1400 °С. В камерах, основанных на принципе контактного нагрева препарата, широко используются ленточные или пластинчатые нагреватели из молибдена или платины, обеспечивающие нагрев препаратов до 1500—1600 °С.

Высокотемпературные термокамеры, основанные на принципе конвективно-теплопроводной передачи тепла, как правило, имеют значительный температурный перепад от нагревателя до препарата, что является большим их недостатком. Наличие двух ступеней нагревателя существенно усложняет конструкцию и использование камеры.

Каждая термометрическая установка перед началом исследований должна быть откалибрована. Калибровка осуществляется для всей установки в целом, т. е. калибруется данная термокамера с данными термопарой и регистрирующим прибором. При температурных измерениях необходимо учитывать температуру холодного спая термопары. Термометрические установки калибруются с помощью реперных веществ, имеющих строго определенные температуры плавления.

Для стандартизации измерений, проводимых на установках различных конструкций, в настоящее время используются стандартные образцы включений, имеющиеся в распоряжении секции термобарогеохимии НСОММИ.

Возможности использования метода гомогенизации зависят от степени прозрачности минерала и размера содержащихся в нем включений (не менее 5—10 мкм). Изучение включений методом гомогенизации проводится в специально изготавливаемых (без нагрева!) двустороннеполированных плоскопараллельных пластинках. Толщина их условно задается величиной в 0,5 мм, а конкретно определяется степенью окраски и прозрачности минерала. В ряде случаев можно проводить исследования на отдельных обломках или спайных выколках из минерала.

При измерении температур гомогенизации необходимо соблюдать следующие требования:

при приближении к температуре гомогенизации скорость нагрева не должна превышать 2—3 °С в 1 мин;

— толщина препарата не должна превышать размера вертикальной области в рабочем участке термокамеры, в котором стабильность температурного поля лежит в пределах 2—3 °С;

— в процессе эксплуатации установки необходимо заново проводить ее калибровку как с целью периодической проверки (один раз в год), так и в случае ремонта установки, замены ее узлов или их частей.

Время, затрачиваемое на определение температуры гомогенизации одного включения (или одной группы включений), колеблется от 15—30 мин до нескольких часов, в зависимости от особенностей изучаемых включений.

Примером использования метода гомогенизации для определения относительных температур образования минералов различных стадий минерализации и агрегатного состояния минералообразующих сред могут служить исследования, проведенные на флюорит-полиметаллическом месторождении Такоб, где проявлено семь стадий минерализации. Результаты изучения температур гомогенизации первичных включений в минералах месторождения приведены в табл. 33.

Таблица 33

Температуры гомогенизации включений в минералы

Стадия минерализации	Минерал	Интервал температур гомогенизации первичных включений, *T*, °С
Карбонат-флюоритовая	Флюорит I	315—130
Флюорит-сульфидная	Флюорит II	260—120
Кремнеземная	Не исследовалась	
Кварц-галенит-сфалерит-флюоритовая	Флюорит III	230—110
Карбонатная	Кальцит II	140—110
Друзовая (флюорит-кальцит-полиметаллическая)	Флюорит IV	165—130
	Клейофан	125—85
	Кальцит III	130—90
Баритовая	Барит	117—80

Как видно, относительные температуры формирования минералов, оцененные по температурам гомогенизации содержащихся в них включений, подтверждают последовательность развития стадий минерализации, выделенных на основании минералогических исследований. Гомогенизация включений во всех минералах происходила в жидкую фазу, что свидетельствует о том, что месторождение сформировано гидротермальными растворами.

Изучение включений в минералах, отобранных на разных гипсометрических отметках и с разных точек на горизонтальном плане, позволило наметить пути поступления минералообразующих растворов. Так, для флюорита I генерации температура гомогенизации содержащихся в нем включений изменяется в зависимости от глубины: 1475 м — от 210 до 130 °С, 1427 м — от 272 до 130 °С.

Температура гомогенизации включений во флюорите I генерации, отобранном из разных точек на горизонтальном плане, изменяется следующим образом: для Центрального рудного тела, залегающего в Центральном Такобском разломе, характерны наиболее высокие температуры 315—130 °С; для Промежуточного и Северного рудных тел, приуроченных к тектоническим нарушениям, обрамляющим Центральный Такобский разлом, температуры гомогенизации снижаются соответственно до 245—130 и 210—130 °С.

В пределах каждого из этих рудных тел наблюдается понижение температур гомогенизации вкрючений с запада на восток: для Центрального рудного тела от 315—140 до 210—130 °С; для Промежуточного — от

245—140 до 160—130 °С; для Северного — от 220—135 до 170—130 °С. Это подтверждает, что минералообразующие растворы поступали из западной части Центрального Такобского разлома. При движении с нижних горизонтов растворы остывали. Градиент понижения температуры составлял 1 °С на 0,8 м. Охлаждение растворов происходило и при их движении в стороны от места поступления.

Наиболее существенные данные в области изучения температур гомогенизации расплавных включений получены новосибирской школой исследователей включений (В. С. Соболев, И. Т. Бакуменко, Т. Ю. Базарова, Л. И. Панина, А. И. Чепуров и др.). В результате проведения ими многолетних обширных работ были охарактеризованы температурные условия формирования минералов различных вулканических и плутонических пород. Это впервые позволило объективно количественно оценить температурный режим протекания магматических процессов. Наиболее высокие температуры оказались характерными для начальной стадии кристаллизации минералов из пород гипербазитовых серий. Например, форстерит гулинских меймечитов и центрально-алданских перидотит-порфиритов кристаллизовался при температурах, достигающих 1450 °С. В базальтоидах андезитовой формации Камчатки и Курильских островов температуры начальной кристаллизации также продолжают оставаться высокими. Для плагиоклаза они достигают 1380—1340 °С. В базальтоидах трапповой формации максимальные температуры кристаллизации достигают 1300 °С.

Для пирокластических, вулканических и некоторых субвулканических пород кислого состава также отмечаются очень высокие начальные температуры кристаллизации (1370—1260 °С). Кристаллизация гранитов, судя по результатам определения температур гомогенизации включений в минералах, начинается при более низких температурах. Для массивов приповерхностных гранитов она не выше 990—950 °С.

Данные изучения включений показали, что несмотря на высокие температуры начальной кристаллизации, как вулканогенные, так и плутонические породы кислого состава в зонах обогащения летучими способны кристаллизоваться из расплава до 750 °С, а пегматиты — при более низких температурах.

Для щелочных пород также были отмечены высокие температуры начальной кристаллизации. Причем наиболее высокотемпературными оказались лейцитсодержащие породы (до 1380 °С). На основании результатов изучения температур гомогенизации была установлена такая последовательность минералообразования в сложных комплексах; форстерит (1450—1340 °С) → пироксен (1260—1040 °С) → мелилит (1230—1210 °С) → апатит (1220—1120 °С) → нефелин (1200—830 °С) → карбонаты (750—690 °С).

МЕТОД ДЕКРЕПИТАЦИИ

С помощью метода декрепитации можно решать ряд задач: оценивать температуру декрепитации включений; определять общую насыщенность образцов включениями, а в благоприятных случаях, кроме того, число генераций включений; можно также определять относительное количество включений каждой генерации; расчленять по характеру декрепитационных кривых геологические образования различного генезиса; определять общую декрептоактивность минералов и пород и на основе полученных данных проводить поиски скрытых рудных тел и разведку выявленных рудопроявлений.

Метод декрепитации включений был предложен канадским исследователем Г. Скоттом в 1948 г. Сам термин «декрепитация», что по английски значит растрескивание, вошел в употребление после работ Г. Скотта. Метод основан на регистрации эффекта растрескивания включений, происходящего за счет возрастания давления в полости включений в процессе их нагревания. Исследования рассматриваемым методом осуществляются с помощью декрепитометров (декрепитографов) — специальных установок, позволяющих одновременно регистрировать эффекты растрескивания и соответствующую им температуру нагрева образца.

На первых порах развития метода в декрепитографах использовались датчики, основанные на регистрации звуковых эффектов, сопровождающих взрывание включений. Были созданы совершенные установки с автоматической регистрацией звуковых эффектов растрескивания, в которых в качестве датчиков применялись микрофоны различных конструкций. На следующем этапе развития декрепитационного метода в качестве датчиков стали использовать пьезокристаллы. Исследуемая навеска минерала помещалась слоем в одно зерно на тонкую круглую металлическую пластинку. Из центра ее снизу отходил тонкий упругий металлический стержень, упиравшийся в край жестко закрепленного пьезокристалла. При растрескивании включений зерна минерала передвигаются, заставляя пластинку колебаться. Ее колебания через стержень передаются на пьезокристалл. В нем в результате механического воздействия возникают электрические напряжения, которые затем усиливаются и регистрируются. Использование пьезодатчиков позволяет резко повысить чувствительность декрепитографов. Однако при этом возникает опасность фиксации ложных эффектов, связанных с возможностью перемещения зерен не только за счет взрывов включений, но также и в результате их термического разрушения по спайности, полиморфных превращений, разрывов вокруг твердых включений и др.

В 60-х годах Ю. А. Долговым и А. И. Серебренниковым был предложен принципиально новый способ регистрации взрывов включений, названный термобарическим, или термовакуумным. Исследуемая навеска помещалась в вакуумную камеру. При разрыве включений в ходе нагревания в камеру выделялись содержавшиеся во включениях газы и пары воды, что приводило к изменению давления в камере, которое регистрировалось чувствительными манометрами. Достоинствами вакуумных декрепитографов является большая чувствительность, а также то, что они не фиксируют растрескивание образца, не связанное со вскрытием включений. Существенный недостаток термовакуумных приборов — невозможность их использования для образцов, выделяющих газы при нагревании в вакууме: термическое разложение, окисление или другой процесс, не связанный с выделением газов из включений.

В 1954 г. Н. П. Ермаков показал, что этот метод можно использовать для практических задач поиска и разведки месторождений и, в частности, слепых рудных тел.

Основатель метода Г. Скотт в 1948 г. изложил его первые теоретические основы. Он справедливо указывал на то, что до момента гомогенизации включения давление в его полости растет постепенно с ростом температуры. Однако выше температуры гомогенизации скорость возрастания давления становится в несколько раз больше (см. рис. 98). Жидкость теперь заполняет полость включения целиком и, стремясь расшириться, оказывает очень большое давление на стенки включения, что приводит к его растрескиванию.

В. Б. Наумов, В. С. Балицкий и Л. Н. Хетчиков в 1966 г. проводили исследования включений в искусственных кварцах. Так как условия роста кварца были известны, то появилась возможность сопоставить истинные температуры синтеза кварца и температур гомогенизации и декрепитации, содержавшихся в нем включений. На рис. 96 показано, насколько в каждом случае (для каждого изученного образца с учетом давления, существовавшего в ходе его синтеза) температуры гомогенизации и декрепитации отличаются от истинной температуры образования включений. На основании графика можно сделать следующие выводы:

— подтверждается указанная ранее закономерность — температура гомогенизации всегда меньше истинной температуры минералообразования (ΔT для температуры гомогенизации на графике всегда имеет положительный знак);

— температура декрепитации всегда выше температуры гомогенизации (ΔT для температур декрепитации всегда меньше, чем ΔT для температур гомогенизации);

— температура декрепитации может быть как больше, так и меньше истинной температуры минералообразования (ΔT для температуры декре-

питации имеет на графике как положительный, так и отрицательный знак).

Соотношения между температурами декрепитации и истинными температурами минералообразования и температурами гомогенизации оказываются еще более сложными, если во включениях помимо водного раствора присутствуют ощутимые количества углекислоты, которая является весьма распространенным компонентом включений в минералах различных гидротермальных месторождений. В 1970 г. А. И. Тугаринов и В. Б. Наумов привели экспериментальные данные, характеризующие зависимость температур декрепитации от содержания во включениях углекислоты (рис. 97). Если ранее было указано, что температура декрепитации всегда выше тем-

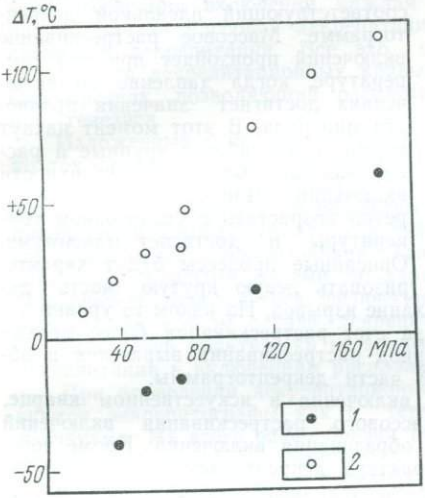


Рис. 96. Зависимость поправок к температурам гомогенизации и декрепитации включений от давления.

Температуры: *1* — декрепитации; *2* — гомогенизации. По *В. Б. Наумову, В. С. Балицкому, Л. Н. Хетчикову*

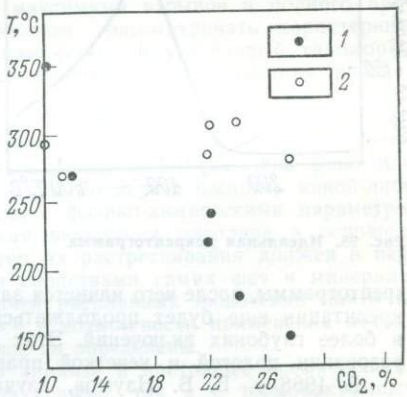


Рис. 97. Зависимость температур декрепитации от содержания углекислоты во включениях.

Температуры: *1* — декрепитации; *2* — гомогенизации. По *А. И. Тугаринову, В. Б. Наумову*

пературы гомогенизации, то, как видно из рис. 97, с увеличением количества углекислоты во включениях температуры декрепитации резко понижаются по сравнению с температурами гомогенизации.

Таким образом, оценить истинную температуру минералообразования по температуре декрепитации очень трудно. Для этого необходимо определить: в каких количествах присутствует углекислота во включениях и величину поправки на ее присутствие; какое давление было при минералообразовании, а также знак и величину поправки на это давление. Если такие исследования можно провести, то оказывается, что температуры минералообразования с гораздо большей точностью определяются просто по сумме полученных в результате этих исследований данных, и использование декрепитации становится бессмысленным.

Результаты исследования образцов методом декрепитации изображаются в виде графиков — декрептограмм с координатами: температура нагрева образца — количество зарегистрированных взрывов включений. Для построения декрептограмм выбирается определенный шаг по шкале температуры (обычно 10 или 20 °С). Затем через каждое значение температуры, соответствующее выбранному шагу, на декрептограмме откладывается число взрывов в этом интервале.

Идеальная декрептограмма имеет вид несимметричной гауссовой кривой (рис. 98), левая часть которой от начала массового растрескивания до

вершины представлена четкой крутой линией, а правая — гораздо более плавной и нечеткой.

Исследования В. Б. Наумова, Л. Н. Хетчикова, Б. А. Дороговина и Л. А. Самойловича в 1968 г. показали, что температура растрескивания каждого индивидуального включения зависит от его размера и положения в зерне. Чем меньше включение и чем глубже оно располагается в зерне, тем большая температура требуется для его растрескивания. Если в идеальном случае форму зерна принять шарообразной, то статистически равномерно расположенные в нем включения одной генерации при нагревании проявят характер растрескивания, соответствующий идеальной декрептограмме. Массовое растрескивание включений произойдет при той температуре, когда давление во включениях достигнет значения прочности минерала. В этот момент начнут взрываться наиболее крупные и расположенные близко к поверхности включения. Число взрывов будет резко возрастать с увеличением температуры и достигнет максимума. Описанные процессы будут характеризовать левую крутую часть декрептограммы, после чего начнется затухание взрывов. На каком-то уровне декрепитация еще будет продолжаться за счет растрескивания более мелких и более глубоких включений. Этот период растрескивания выразится в образовании пологой и нечеткой правой части декрептограммы.

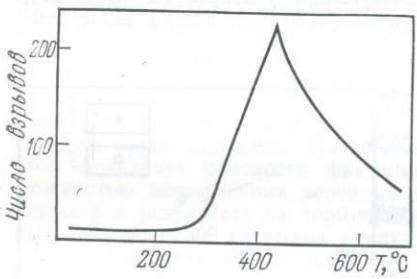


Рис. 98. Идеальная декрептограмма

В 1968 г. В. Б. Наумов, изучая включения в искусственном кварце, показал, что именно точка начала массового растрескивания включений наиболее приближается к температуре образования включений. Кроме того, В. Б. Наумов изучил зависимость характера декрептограмм от крупности исследуемой фракции образца. Оказалось, что температура начала массового растрескивания включений одинакова для фракций разной крупности, в то время как температура максимума взрывов для разных фракций изменялась в пределах 80 °С. Поэтому в настоящее время за температуру декрепитации включений принимают температуру начала массового растрескивания.

Исследования, проведенные А. И. Тугариновым и В. Б. Наумовым в 1969 г., показали, что для того чтобы можно было с определенной точностью установить точку начала массового растрескивания, необходимо получить достаточно большое число зафиксированных прибором взрывов включений. Для определения температуры начала массового растрескивания с точностью +5 °С необходимо зафиксировать не менее 250—300 взрывов в интервале растрескивания до 150 °С, а для точности +10 °С—150—200. При меньшем числе взрывов декрептограмма приобретает пилообразный характер, что затрудняет или даже делает невозможной ее интерпретацию.

Исследуя минералы методом декрепитации, необходимо учитывать, что как при акустическом, так и при термовакуумном способах фиксации взрывов включений могут регистрироваться эффекты, обусловленные другими причинами (так называемая «аномальная» декрепитация). Высказываются предположения, что аномальная декрепитация может возникать в результате растрескивания минералов по спайности. Особенно важно учитывать возможность аномальной декрепитации при исследовании непрозрачных минералов. По данным В. Б. Наумова, аномальная декрепитация наблюдается у некоторых сульфидов при нагревании их на воздухе за счет окисления разложения образующих сульфатов.

Естественно считать, что чем больше число взрывов зафиксировано за интервал нагрева, тем большее количество включений содержится в исследуемом образце. Если в нем имеется несколько генераций включений, то

в благоприятных случаях (при достаточном различии в температурах образования каждой генерации) на декрептограммах можно определить точки начала массовой декрепитации и точки максимума взрывания включений каждой генерации. Это позволяет судить по декрептограммам о числе присутствующих в образце генераций включений. Так как в самом грубом приближении отношение площадей, оконтуренных кривой растрескивания включений каждой генерации, приближенно соответствует количественному отношению числа включений каждой генерации, то по декрептограммам можно оценить относительные количества включений различных генераций.

Каждый минерал в зависимости от истории его образования и дальнейшего существования содержит характерное, свойственное именно ему число генераций включений, каждая из которых имеет конкретные температуры начала массовой декрепитации, максимума взрывов и полного прекращения декрепитации. Все это позволяет рассматривать характерные особенности декрепитационных кривых как четкий и устойчивый типоморфный признак, позволяющий расчленять геологические образования различного генезиса.

Изложенные основные положения метода декрепитации касаются только тех случаев, когда он используется для изучения газожидких включений гидротермального генезиса. При нагревании включений расплава рано или поздно будет наблюдаться их растрескивание, но нельзя ожидать какой-либо явной связи температур их декрепитации с физико-химическими параметрами среды минералообразования. Так как включения расплава в основном заполнены твердыми фазами, то характер их растрескивания должен в первую очередь определяться физическими свойствами самих фаз и минерала-хозяина. Во всяком случае, декрепитацией расплавных включений никто из исследователей практически не занимался и возможности применения метода декрепитации к включениям расплава еще не определены.

При проведении декрепитационного анализа в настоящее время используются декрепитографы как с термозвуковым, так и с термовакуумным датчиками. Из всего разнообразия имеющихся конструкций декрепитографов укажем лишь наиболее интересные.

В 60-х годах научное производственное объединение (НПО) «Буревестник» выпустило декрепитограф Д-1. Декрепитограф имел акустический датчик, автоматическую систему нагревания образца до 800 °С и самопищущий прибор для регистрации взрывов включений. Прибор регистрировал на ленте каждый взрыв при температуре его возникновения. По записанным на ленте результатам затем строился график. Этот прибор имел два основных недостатка: сравнительно низкую чувствительность, характерную для всех приборов с микрофонными датчиками, и порочный способ размещения навески, которая помещалась «внасыпь» в кварцевую ампулу. При таком кучном размещении исследуемых зерен в момент растрескивания одного включения могут возникать микролавины, приводящие к появлению ложных сигналов на декрептограммах. Поэтому этот прибор мало пригоден для определения температур декрепитаций, но успешно может применяться с целью установления общей декрепитоактивности пород и минералов, на которой основаны декрептофонический и шлиховзрывной методы поисков.

Одним из лучших звуковых декрепитографов в настоящее время является прибор, основанный на использовании пьезодатчика. Он содержит блоки усиления и суммирования сигналов. Суммирующий блок накапливает в течение определенного времени сигналы, поступающие с датчика и через каждые 10 °С выдает их на вход самописца. В качестве самописца использован двухкоординатный самопишущий потенциометр. Запись температуры ведется непрерывно. При этом перо прибора движется слева направо и (за счет движения ленты) снизу вверх. В результате запись изменения температуры за время прогрева образца представляет собой плавную линию, прочерченную по диагонали шкалы прибора (рис. 99). Одновременно с записью температуры перо прибора через каждые 10 °С возвращается от линии записи температуры к нулевой отметке шкалы, прочерчивая на диаграмме прямые линии. В момент возвращения пера к нулевой линии суммирующий блок выдает на самопишущий прибор импульс, величина ко-

торого пропорциональна числу взрывов включений, произошедших в данном десятиградусном температурном интервале. Система регистрации устроена таким образом, что перо прибора в каждом случае не доходит до нулевой отметки на величину, пропорциональную величине поступившего импульса, т. е. числу произошедших взрывов. Перо, возвращаясь через каждые 10 °С к нулевой отметке, как бы заштриховывает поле ленты, расположенное слева (для удобства на рис. 99 декрептограмма расположена левым краем вниз) от линии записи температуры. В результате конфигурация незаштрихованной области представляет собой уже готовую декрептограмму, построенную с интервалом в 10 °С. В ходе дальнейшего ведения анализа при приближении к области максимума взрывов включений величина импульсов, поступающих от суммирующего блока через каждые 10 °С, может оказаться столь значительной, что перо самописца начинает отклоняться не влево от линии записи температуры, а вправо, заштриховывая расположенное там поле ленты. В этом случае заштрихованная область справа от линии записи температур представляет собой декрептограмму. К концу анализа, когда число взрывов начинает убывать, перо прибора снова начинает заштриховывать левую сторону и декрептограммой является опять незаштрихованная область. При анализе прибор автоматически строит декрептограмму, что чрезвычайно удобно и значительно ускоряет процесс расшифровки декрептограмм.

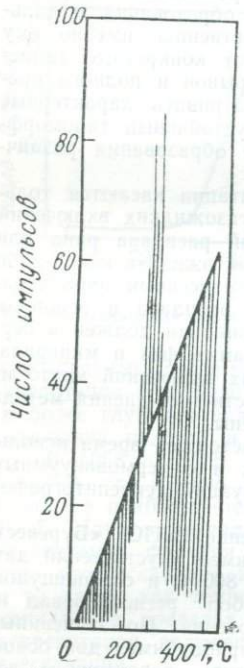


Рис. 99. Общий вид типичной декрептограммы, полученной с помощью декрепитографа, изготовленного в ВИМСе

Помимо того что в ходе анализа ведется запись температуры и числа взрывов самописцем, декрептограф непрерывно выдает световую цифровую индикацию этих параметров. Чувствительность прибора может регулироваться в широких пределах. Нагревание образца производится автоматически с 5, 10, 15 и 20 °С в 1 мин. Максимальная температура нагрева 800 °С. Точность измерения температур ±10 °С. Уровень шумов не более трех импульсов. Прибор питается от сети переменного тока в 220 В.

Вакуумные декрепитографы ВД-4 поставляются с хроматографической приставкой на базе хроматографа ЛХМ-8МД, что позволяет одновременно с декрепитационным анализом определять состав выделяющихся газов. Основным недостатком декрепитографов серии ВД является высокий уровень фона и малая величина полезных сигналов, обусловленных взрывом включений. В результате этого использование таких декрепитографов для определения температур декрепитации включений чрезвычайно затруднено, особенно в тех случаях, когда исследуемая проба выделяет газы, не связанные с разрывами включений. Поэтому при работе с этими приборами всегда следует помнить, что прибор предназначен для регистрации эффектов газовыделения из твердых веществ в процессе их нагревания в вакууме. Таким образом, прибор безусловно может быть использован для определения общей газонасыщенности пород, которая позволяет оконтуривать ореолы пропаривания и вести с их помощью поисковые работы.

В работе [22] приводится схема и описание весьма интересного прибора, созданного Ю. Н. Пашковым, Н. А. Фроловым, Ф. М. Сапожниковым и В. Н. Серегиным Этот прибор представляет собой декрептобарофоническую установку, т. е. позволяет проводить одновременно изучение одной и той же пробы по двум каналам: термоакустическому и термовакуумному. Наличие двух каналов позволяет взаимно корректировать результаты аку-

стической и вакуумной регистрации взрывов, что резко повышает достоверность декрепитационных данных.

Объектами исследования методом декрепитации могут быть любые минералы. Однако при оценке пригодности данного минерала к декрепитационному анализу всякий раз следует учитывать особенности его поведения при нагревании, которые могут повлиять на достоверность получаемых данных при используемом типе датчика. Для исследования берется мономинеральная фракция крупностью 0,5—0,25 мм. Если методом декрепитации решаются задачи, не связанные с определением температур декрепитации, то в ряде случаев допускается использование полиминеральных фракций (породы и руды). Величина навески в зависимости от особенностей конструкции конкретного прибора может колебаться в пределах от 500 до 50 мг. Время одного анализа 30—40 мин.

При использовании декрепитационного метода с целью решения задач, не связанных с определением температур декрепитации, условия проведения анализа могут быть достаточно свободными. Необходимо только, чтобы они были одинаковыми в ходе всех выполняемых анализов. Если метод используется для определения температур декрепитации, то ряд требований к его ведению должен быть сформулирован более жестко:

— чувствительность декрепитографа (в полной зависимости от величины навески и количества включений в исследуемом образце) должна обеспечивать регистрацию не менее 200—300 импульсов в каждом интервале нагрева, составляющем 200 °С;

— крупность фракции, за исключением особо обоснованных случаев, должна составлять 0,5—0,25 мм;

— скорость нагрева образцов должна находиться в пределах 20—40 °С в 1 мин;

— способ размещения навески (для приборов с акустическими датчиками) должен обеспечивать расположение зерен в один слой;

— место расположения термопары и способ ее крепления должны обеспечивать возможность измерения реальной температуры нагрева образца.

Большое значение имеет стандартизация аппаратуры для декрепитационного анализа. В настоящее время секция термобарогеохимии НСОММИ располагает стандартными образцами, с помощью которых оценивается необходимая чувствительность декрептометрических установок и точность замеряемых температур декрепитации.

В качестве примера использования метода декрепитации рассмотрим результаты исследований, выполненных в 1968 г. Е. И. Котовым, А. В. Тимофеевым, А. Д. Хотеевым и Ю. Н. Пашковым. Ими с помощью метода декрепитации были изучены относительные температуры минералообразования кварц-молибденитовых месторождений Восточного Забайкалья. На этих месторождениях преобладают рудные, непрозрачные минералы, а изучение включений в прозрачных минералах затруднено из-за малых размеров. Поэтому для термометрических исследований был выбран метод декрепитации. При проведении исследований использовался термозвуковой декрепитограф с пьезодатчиком.

Одно из изученных месторождений, относящееся к кварц-молибденитовой формации мезозойского возраста, приурочено к апикальной части интрузии мезозойских гранит-порфиров, прорывающих интрузивные и метаморфические породы палеозоя. Основная масса жильных тел локализуется в гранит-порфирах, меньшая — в приконтактовой зоне ороговикования и породах палеозоя. По Д. О. Онтоеву, месторождение было образовано в 2 этапа, подразделяющихся на 4 стадии. В течение первого этапа сформировались кварц-полевошпатовая, редкометально-вольфрам-молибденовая и редкометально-молибденовая стадии, а во второй, завершающий этап — кварц-гюбнеритовая стадия. Руды этих стадий локализуются в четырех зонах с образованием прямой горизонтальной минералогической зональности (табл. 34).

С целью проверки температур декрепитации $T_д$ в изученных образцах были замерены температуры гомогенизации $T_г$ первичных включений (табл.

общую концентрацию минералообразующих растворов, их качественный состав, полуколичественные содержания основных газовых компонентов, а также приближенные значения давления среды. Широкие криометрические исследования начались в начале 60-х годов. Первым исследователем, который подверг в 1822 г. включение охлаждению, был Х. Деви. Наиболее интересные результаты опубликованы в работах Э. Роддера, Ф. П. Мельникова, Ю. А. Долгова, Л. Ш. Базарова, И. Л. Добрецовой, В. А. Кормушина и др.

В развитии и совершенствовании метода криометрии большое значение имели выбор охлаждающего агента и создание системы регулирования скорости и глубины охлаждения препаратов. Конструирование самих криокамер представляло меньшие трудности, так как опиралось на большой опыт разработки и изготовления термокамер. В настоящее время абсолютное большинство исследователей использует в качестве охлаждающего агента жидкий азот, который позволяет сравнительно легко получать наиболее низкие температуры (теоретически до —195 °С), обеспечивающие, за редким исключением, вымерзание практически всех компонентов, содержащихся в вакуолях.

Сначала жидкий азот некоторые исследователи применяли с целью опускания в него препарата или вливания порции его в криокамеры. Позднее использовались устройства для регулируемой подачи азота.

В начале 70-х годов одно из таких устройств, разработанное в ВИМС, обеспечивает плавно регулируемую подачу азота непосредственно из сосуда Дьюара (вместимостью 16 л), в котором он транспортируется.

Как уже указывалось, одной из основных задач, которые решаются с помощью криометрических исследований включений, является определение общей концентрации содержащихся в них растворов. Теоретические предпосылки таких определений основываются на известном законе Рауля, говорящем о том, что понижения температур замерзания растворов пропорциональны концентрации растворенного вещества в растворе.

На ранних этапах развития метода исследователи пользовались допущением, что находящийся во включениях раствор представляет собой раствор чистого NaCl в воде.

Исходя из этого концентрация растворов включений, которые могли иметь какой угодно состав, определялась на основании полученной температуры замерзания по диаграмме состояния системы H_2O — NaCl и выражалась условными процентами.

Температура начала замерзания раствора, определяемая по появлению первых кристалллов (если концентрация раствора ниже эвтектической), зависит от концентрации исходного раствора, которая и может быть определена исходя из этой зависимости на основании результатов экспериментальных определений температур начала замерзания растворов включений. Если исходная концентрация раствора выше эвтектической и в нем при комнатной температуре уже содержатся кристаллы твердой фазы, то концентрация раствора может быть определена по диаграмме состояния системы, исходя из температуры растворения последних кристаллов при нагревании включения.

Многочисленные исследования включений показывают, что состав растворов, как правило, является многокомпонентным и в них помимо NaCl нередко присутствуют хлориды калия, кальция, магния и ряда других элементов; а также карбонаты, сульфаты, бораты и другие соли. Использование диаграммы состояния H_2O—NaCl для определения концентраций растворов включений по температурам начала замерзания может приводить к значительным погрешностям, так как диаграммы состояния других солей в ряде случаев достаточно резко отличаются от диаграммы состояния вода — хлористый натрий. Поэтому для повышения точности криометрического анализа Л. Ш. Базаров, И. В. Моторина, И. Л. Добрецова, А. С. Борисенко и др. разработали способы определения типа систем растворов во включениях и на основании собственных и литературных экспериментальных данных предложили диагностические диаграммы для различных типов систем. Определив с помощью соответствующих приемов,

к какому типу принадлежит исследуемая система и произведя замеры температур ее эвтектического замерзания и начала кристаллизации твердых фаз, с помощью этих диаграмм можно установить общую концентрацию солей в системе и ее состав.

Наиболее важным признаком, с помощью которого можно определить тип системы, является температура ее эвтектики. По ней можно выделить среди прочего многообразия растворов в лучшем случае конкретную водно-солевую систему, а в худшем — определенную группу систем, к которой принадлежит исследуемый раствор. В последнем случае для точного определения конкретного типа системы необходимо воспользоваться другими диагностическими признаками, из которых наиболее важным является идентификация существующих или возникающих при охлаждении твердых фаз.

Другими диагностическими признаками водно-солевых систем могут быть состав газовой фазы включений или состав водных вытяжек, а также особенности их поведения при охлаждении. Установлено, что различные по составу и концентрации растворы замерзают по разному (потемнение, характер раскристаллизации и т. д.).

Таким образом, существует ряд признаков, по которым можно при замораживании установить принадлежность растворов включений к той или иной водносолевой системе и затем по точкам плавления твердых фаз установить концентрацию растворенных в них компонентов. Одновременно по составу замерзающих фаз и характеру эвтектики качественно определяется и основной компонентный состав раствора.

В 1968 г. И. Л. Добрецова описала способ количественного определения солевого состава растворов включений методом криометрии. При этом фотографировался полностью замерзший раствор и определялся объем образовавшихся фаз по занимаемым площадям. Приняв, что объем каждой фазы пропорционален ее площади, полученные данные пересчитывались на содержание компонентов.

Определение состава газов во включениях с помощью криометрического метода было предложено Ю. А. Долговым и Н. М. Поповой в 1968 г. В ходе анализа при снижении температуры препарата фиксируются температуры вымерзания присутствующих газов. Их идентификация проводится путем сопоставления замеренных температур замерзания с известными температурами замерзания различных газов. Подсчитав площади, занимаемые вымерзшими газами, можно определить относительные количества газов в полостях включений.

В настоящее время существует большое число различных конструкций криокамер. Они имеют сравнительно простое устройство: жидкий азот подается в нижнюю часть криокамеры и выходит в атмосферу через специальные отверстия в верхней части. Отрицательные температуры, создаваемые в криокамере, измеряются медь- или манган-константановой термопарой. Градуировка криометрических установок проводится по известным точкам плавления различных криогидратных смесей.

Объектами криометрических исследований могут быть гидротермальные газожидкие включения. Их изучение проводится в таких же препаратах, как и при использовании метода гомогенизации. Требования к исследуемому материалу и ограничения метода также аналогичны тем, которые указывались для метода гомогенизации.

С помощью метода криометрии можно получить наиболее удовлетворительные определения состава и концентрации солей только лишь при исследовании растворов включений, в которых резко преобладают один или два компонента. При криометрических исследованиях многокомпонентных растворов можно получать лишь ориентировочные данные.

Рассмотрение всей имеющейся литературы, связанной с вопросами криометрического исследования включений, показывает, что метод криометрии до сих пор еще мало используется при исследовании включений. Основная масса работ посвящена больше методическим вопросам и технике охлаждения включений, чем решению каких-либо практических задач.

Неоднократно Ф. П. Мельниковым, А. М. Рахмановым, Д. Н. Хитаровым, А. С. Борисенко и др. результаты, полученные методом криометрии,

сопоставлялись с результатами анализа состава включений методом водных вытяжек. В 1963 г. Э. Роддер привел данные обширного изучения включений методом замораживания, выполненного на ряде минералов из разного типа месторождений.

В 1975 г. А. С. Борисенко криометрическим способом определил состав и концентрацию основных солей, содержащихся во включениях в минералах лиственитов. Включения в доломите из прожилков в оталькованном серпентите р. Цаган-Гол (МНР) содержали раствор Na_2CO_3 концентрацией 11,3%, кварц из кварцевых жил в лиственитах — смешанный раствор $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 концентрацией соответственно 9,1 и 5,9%. В кварце апосерпентинитовых лиственитов Горного Алтая во включениях были обнаружены смешанные хлоридно-карбонатные растворы концентрацией NaCl 15% и Na_2CO_3 13%, а в кварце из лиственитов ртутного месторождения Чаган-Узун (Горный Алтай) — растворы NaCl и $NaHCO_3$ концентрацией 3 и 6,8% соответственно.

Метод криометрии Ю. А. Долгов, В. М. Макагон, В. С. Соболев, А. А. Томиленко, В. П Чупин и др. успешно применяли при изучении метаморфических процессов. Так как метаморфогенное минералообразование протекает при весьма высоких давлениях, то включения в минералах метаморфических пород при комнатной температуре находятся, как правило, в гомогенном состоянии. Для того чтобы получить температуру гомогенизации этих включений, их следует охлаждать, а не нагревать. Однако полученные значения температур гомогенизации благодаря большим давлениям среды минералообразования настолько далеки от истинных температур формирования метаморфогенных минералов, что использование их для целей термометрии становится бессмысленным. Зато с их помощью может определяться давление. Так как по температуре гомогенизации определяется изохора на диаграмме состояния систем, то, оценивая температуру кристаллизации по косвенным геологическим или экспериментальным данным можно определить давление, соответствующее принятой температуре. Выполненные указанными выше авторами исследования показали, что давления, существовавшие при формировании пород различных фаций метаморфизма, составляют обычно $n \cdot 10^8$ Па.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ВКЛЮЧЕНИЙ

Данные о составе минералообразующих растворов имеют большое значение для теории и практики геологических исследований. С помощью анализа содержимого включений можно определять полный количественный состав веществ, заключенных во включениях, и на основании полученных результатов рассчитывать концентрации различных компонентов в минералообразующих средах, их pH и Eh, оценивать возможные формы переноса рудных элементов и условия их концентрации. Знание состава минералообразующих сред позволяет также проводить типизацию геологических образований, судить о возможном источнике рудного вещества и решать ряд других вопросов. Информация, полученная на основании данных о составе включений наряду с геологическими, тектоническими, геолого-минералогическими и другими методами исследования, позволяет значительно повысить достоверность геологических прогнозов и эффективность поисково-разведочных работ, а также является необходимой основой для создания теории рудообразования. Особое значение данных о составе минералообразующих растворов заключается в получении возможности количественного описания геологических процессов.

Существующие методы исследования состава включений могут быть подразделены по характеру агрегатного состояния исследуемой фазы включений, типу анализа и особенностям его проведения.

При комнатной температуре во включениях вещества могут находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии. Исследование состава этих фаз проводится раздельно. Поэтому выделяются методы анализа жидкой, газовой и твердой фаз включений. Однако следует помнить, что хотя анализ

этих фаз ведется раздельно, в момент минералообразования включения чаще всего были гомогенными.

Все методы изучения состава подразделяются на исследования состава индивидуальных включений и валового состава многих включений. По особенностям способа проведения анализа состава включений выделяются методы, выполняющиеся без вскрытия включений, и методы, требующие их вскрытия.

Методы исследования состава газовой фазы включений. Качественный состав газов в индивидуальных включениях может быть определен без их вскрытия посредством криометрического анализа. Количественное определение относительного состава газов в индивидуальных включениях систематически ведется в Новосибирске (Ю. А. Долгов, Н. А. Шугурова). Принцип метода достаточно прост. Исследуемое включение раздавливается в капле специальной жидкости. При этом пузырьки газа в результате воздействия давления, существовавшего во включении, переходят в запирающую жидкость. Диаметр образовавшегося в жидкости пузырька газа замеряется. Затем этот пузырек пропускается последовательно через ряд поглотителей, которые селективно поглощают различные компоненты газовой смеси. Каждый раз после взаимодействия пузырька газа с очередным поглотителем производится измерение диаметра пузырька. Разница в диаметре пузырька до и после взаимодействия с поглотителем позволяет легко вычислить концентрацию компонентов газовой смеси. В монографии Н. П. Ермакова и Ю. А. Долгова [22] приведен общий ход анализа по прописи, разработанной Н. А. Шугуровой.

С помощью описанного метода новосибирской школой исследователей включений под руководством Ю. А. Долгова были получены уникальные сведения о составе газов во включениях в минералах магматических пород, а также в космическом и импактном материале и в аутигенных минералах со дна океана.

Наиболее распространен метод валового анализа состава газов многих включений, содержащихся в исследуемой навеске. При ведении валового анализа состава газов включений возникает ряд методических вопросов, требующих решения. Прежде всего необходимо определить способ вскрытия включений для извлечения содержащихся в них газов. Существует две возможности: вскрытие включений путем измельчения навески и вскрытие включений нагреванием до температуры их полного растрескивания. Известно, что порошки тонкоизмельченных минералов сорбируют различные газы на своей поверхности в различных количествах. Это приводит не только к потере части газов, но и к нарушению их первоначального соотношения. При вскрытии включений нагреванием возможно загрязнение исследуемой смеси газов теми газами, которые выделяются из навески при нагревании. Особую опасность представляют образцы, загрязненные углеродсодержащими веществами, так как последние при нагревании разлагаются с выделением углекислоты и воды. В настоящее время существуют экспрессные методы определения углеродсодержащих веществ в образцах. Для тех образцов, которые не содержат разлагающихся при нагревании веществ, вскрытие включений нагреванием оказывается явно предпочтительнее, так как оно требует меньше времени, чем вскрытие измельчением, и не искажает первоначального соотношения газов. При необходимости исследования образцов, загрязненных углеродсодержащими веществами, вероятно, целесообразно проводить два параллельных анализа с использованием обоих способов вскрытия, а затем взаимно корректировать полученные результаты. Следует также помнить, что некоторые минералы (например, карбонаты, сульфиды) при нагревании могут разлагаться сами с выделением определенных газов или выделять воду и другие газы, содержащиеся в структурных пустотах (например, цеолиты).

Следующим методическим вопросом является выбор газоанализатора. В настоящее время в качестве газоанализатора широко используются газовые хроматографы. И, наконец, исследователь должен избрать способ перевода выделившихся газов в анализатор. При использовании газового хроматографа в качестве анализатора этот вопрос становится особенно важным,

так как качество газовохроматографического анализа в решающей степени зависит от мгновенности ввода в систему хроматографа исследуемой газовой смеси.

В ВИМСе совместно с ИГЕМ для ввода газов в хроматограф разработан специальный поршень, очень удобный в работе.

Результаты газового анализа состава включений имеют большое значение для проведения различных термодинамических расчетов с целью оценки физико-химических условий минералообразования, прежде всего pH и Eh среды, а также могут использоваться для проведения поисковых работ.

Методы исследования состава жидкой фазы включений. Без вскрытия полостей включений качественный состав их жидкой фазы и концентрация растворенных в ней солей могут быть определены с помощью криометрического анализа, о чем уже говорилось ранее. Ориентировочные определения концентрации и состава жидкой фазы включений можно также проводить путем измерения ее показателей преломления. Для этих целей В. А. Калюжным в 1955 г. и И. Т. Бакуменко в 1964 г. были разработаны методы определения показателей преломления жидкой фазы включений под микроскопом на столике Федорова и на основании изучения искусственно приготовленных растворов различных концентраций и состава построены диаграммы зависимостей показателей преломления от этих параметров. Методы определения состава содержимого включений без их вскрытия, не дающие полных количественных данных, не получили широкого развития.

Для изучения состава жидкой фазы индивидуальных включений с предварительным вскрытием их полостей И. Н. Масловой в 60-х годах был использован ультрамикрохимический метод, разработанный И. П. Алимариным и М. М. Петриковой. Этот метод позволил И. Н. Масловой получить уникальные данные о составе растворов включений в ряде минералов. Однако этот метод также не получил развития и в настоящее время не используется по нескольким причинам. Во-первых, метод применим только к сравнительно крупным включениям, которые редко встречаются в практике изучения обычных объектов. Во-вторых, метод чрезвычайно трудоемок и технически сложен. Практически анализ каждого включения выливается в исследование, которое может длиться месяцами. В-третьих, метод не является статистическим. Анализ каждого включения характеризует только одну точку в истории формирования данного минерала. Для полноценного описания всей истории его образования, не говоря уже о тех случаях, когда необходимо охарактеризовать развитие всей стадии или всего процесса минералообразования в целом, требуются в лучшем случае десятки анализов. При присущей методу трудоемкости выполнение такой работы в реальные сроки оказывается невозможным.

Здесь уместно также упомянуть о колориметрическом методе определения pH растворов индивидуальных включений, предложенном в 1960 г. В. А. Калюжным. При использовании этого метода следует помнить, что вскрытие включений ведет к удалению газовой фазы (прежде всего углекислоты), в результате чего может происходить изменение pH исследуемых растворов.

В последнее время широко развит метод валового анализа состава жидкой фазы многих включений. Извлечение жидкой фазы из включений в этом случае обычно ведется путем проведения водной вытяжки из навески исследуемого образца, в котором включения предварительно вскрыты тем или иным способом.

Метод водных вытяжек может быть использован для решения ряда задач. Их можно объединить в четыре основные группы: 1) проведение типизации различных геологических объектов; 2) выяснение характера эволюции минералообразующих растворов в пространстве и времени; 3) определение строгих количественных характеристик состава минералообразующей среды с целью проведения теоретических построений, освещающих величины различных термодинамических параметров среды минералообразования, а также возможные формы переноса и условия отложения рудных компонентов; 4) определение поисковых критериев по одному или

нескольким компонентам, входящим в состав растворов водных вытяжек.

Принципиальная теоретическая идея, лежащая в основе метода валового анализа состава жидкой фазы включений с помощью водных вытяжек, чрезвычайно проста. Если взять какое-то количество образца, раздробленного до определенной степени крупности, и растереть, то содержавшиеся в нем включения вскроются. При этом газы включений выделяются в атмосферу, а жидкость смачивает порошок истертого образца и тут же испаряется, так как количество ее очень невелико. Соли, которые были растворены в испарившейся жидкости, окажутся отложенными среди частиц порошка образца. Приливая затем к порошку дистиллированную воду, можно растворить отложившиеся среди него соли и, проанализировав полученный раствор, определить количество солей, содержавшихся во включениях.

Таким образом, определение валового состава жидкой фазы включений состоит из двух основных этапов: извлечение содержимого включений для анализа и анализ компонентов, содержавшихся во включениях. Второй этап относится к области аналитических исследований растворов и может без ущерба для достоверности получаемых данных значительно изменяться в каждом случае в зависимости от аппаратурных и иных возможностей лаборатории, ведущей анализ. Наибольшие сложности и неопределенности заключаются в приемах выполнения первого этапа — в извлечении содержимого включений для анализа.

Существует два способа вскрытия включений для исследования состава их жидкой фазы: вскрытие включений нагреванием или раздрабливанием зерен исследуемой навески. При проведении водных вытяжек возможны два источника погрешностей анализа, действие которых направлено в противоположные стороны. Первый — возможность поступления в раствор вытяжки посторонних по отношению к включениям ионов за счет растворения минерала-хозяина и примесей в нем. Второй — возможная потеря части ионов, содержавшихся во включениях, за счет сорбции ионов тонкоизмельченным порошком исследуемого минерала. Следует ожидать, что при вскрытии включений растрескиванием при нагревании возможность возникновения обоих указанных явлений минимальна. Однако еще в 1958 г. Э. Роддер показал, что при вскрытии включений растрескиванием результаты анализа водной вытяжки из них оказались удивительно низкими по сравнению с данными анализа водной вытяжки, выполненной из растертой навески минерала. Э. Роддер видел одну из причин этого в том, что раствор включений не вымывался из-за слабого раскрытия трещин, возникающих при растрескивании. В течение 1978—1981 гг. в ВИМСе проводились исследования по сопоставлению результатов водных вытяжек, выполненных из параллельных навесок одного и того же образца, включения в которых вскрывались различными способами, что подтвердило вывод Э. Роддера о неприемлемости метода вскрытия включений путем растрескивания при анализе состава жидкой фазы включений, из-за резкого занижения получаемых результатов.

Метод вскрытия включений растиранием исследуемой навески при всех присущих ему недостатках в настоящее время предпочтительнее, чем метод вскрытия включений путем их растрескивания, приводящий при обычном его использовании к резкому занижению получаемых результатов.

Исходя из сказанного метод дифференцированной водной вытяжки, в ходе которого вскрытие включений также осуществляется нагреванием, аналогичным образом следует признать неприемлемым для исследования состава жидкой фазы включений.

При вскрытии включений растиранием чрезвычайно важными методическими вопросами являются оценка степени влияния на достоверность получаемых результатов двух упоминавшихся ранее факторов: возможности загрязнения раствора вытяжки посторонними ионами за счет растворения минерала-хозяина и содержащихся в нем примесей и вероятности потери части ионов в результате их сорбции на порошке измельченного минерала. Для того чтобы учесть погрешности, связанные с влиянием первого фактора, Д. Н. Хитаровым в 1961 г. был предложен метод тройной

водной вытяжки. Сущность его заключается в том, что из каждой исследуемой навески проводятся последовательно три водные вытяжки, выполняемые в строго одинаковых условиях. При этом предполагается, что растворение примесей в ходе проведения каждой из трех вытяжек происходит в равных количествах. В таком случае в растворы первой вытяжки будут попадать ионы, находившиеся ранее в растворе включений, и ионы, появившиеся за счет растворения примесей. Вторая вытяжка содержит ионы включений, оставшиеся вместе с частью раствора первой вытяжки в порошке исследуемого минерала, а также ионы, поступившие в результате растворения примесей. Третья вытяжка содержит только ионы, перешедшие в нее за счет растворения примесей. Первую вытяжку мы называем основной, вторую — промывочной, а третью — холостой, или контрольной. Для расчета по данным анализа тройных водных вытяжек количеств ионов, содержавшихся во включениях, необходимо из результатов первой вытяжки вычесть результаты третьей. Метод тройной вытяжки, судя по сопоставлению с данными криометрического анализа, позволяет успешно учитывать растворимость минерала-хозяина и примесей в нем.

Изучение влияния величины сорбции ионов из растворов водных вытяжек, проведенное в ВИМСе на порошках оптических природных и искусственных минералов, позволило сделать следующие выводы.

1. Погрешность анализов стандартных растворов после их взаимодействия с порошками изученных минералов, вычисленная на основании окончательных результатов, рассчитанных по методу тройной водной вытяжки, ни в одном случае не превысила 10%. Это позволяет утверждать, что хотя при сопоставлении окончательных результатов с исходным составом стандартных растворов наблюдаются отмеченные выше явления сорбции, а в целом они не протекают в такой степени, чтобы привести к погрешностям, превышающим допустимые нормы.

2. Общая концентрация растворов, вычисленная аналогичным образом, также удовлетворительно совпадала с концентрацией исходных растворов.

3. Ни в одном случае состав растворов включений, вычисленный по описанной схеме, после взаимодействия стандартных растворов с порошками изученных минералов не отличался принципиально от состава исходных растворов, т. е. не изменил свои основные черты химизма — не стал, например, из хлоридного сульфатным или из натриевого калиевым.

В целом можно сказать, что результаты анализов тройных водных вытяжек в достаточной степени отражают состав минералообразующих растворов. Как о температуре кристаллизации минералов можно судить, прибавляя к температуре гомогенизации поправки, так и полученные результаты анализа тройных водных вытяжек можно сопоставлять с составом минералообразующих растворов, делая соответствующие оговорки и вводя поправки.

Однако наиболее остро вопрос о степени соответствия результатов анализов водных вытяжек составу минералообразующих растворов встает тогда, когда на основании этих результатов проводятся какие-то количественные термодинамические расчеты. Здесь исследователь в каждом случае обязан обосновать правомерность используемых исходных аналитических данных и на основании этого оценить предел колебаний полученных расчетных значений.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ ДЛЯ ПОИСКОВ И РАЗВЕДКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

С помощью методов термобарогеохимии можно решать практические задачи, связанные с поисками и разведкой месторождений полезных ископаемых. Впервые эта возможность была сформулирована Н. П. Ермаковым в 1954 г. В то время для поисков погребенных месторождений полезных ископаемых им были предложены минералотермометрический и термозвуковой анализы.

В настоящее время выделяются три основных метода поисковой термобарогеохимии [22]. Все они основаны на изучении ореолов пропаривания. В ходе гидротермальной деятельности вмещающие породы оказываются «пропаренными» на значительные расстояния минералообразующими растворами. В результате этого пропаривания в минералах вмещающих пород образуются вторичные газожидкие включения. Ореолы распространения этих включений значительно шире, чем обычные геохимические ореолы.

Декрептофонический метод поисков заключается в выявлении ореолов пропаривания с помощью изучения декрептоактивности пород. Углеводометрический метод поисков заключается в выявлении ореолов пропаривания с помощью соответствующего оборудования по наличию во включениях в минералах вмещающих пород воды и углекислоты — основных компонентов включений в минералах определенных гидротермальных образований. Шлиховзрывной метод поисков заключается в выявлении ореолов пропаривания на основании декрептометрического анализа легкой фракции шлихов.

Часть V
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ, ТОНКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИХ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА

23. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Содержание анализа в полной мере отражает его название: анализ структуры вещества с помощью рентгеновских лучей. Принципиальная возможность анализа определяется соизмеримостью длин волн рентгеновского излучения и размеров атомов, ионов и межатомных расстояний, имеющих порядок ~0,1—0,3 нм. Объектами анализа могут быть вещества твердые и жидкие, кристаллические и аморфные. Однако чаще рентгеноструктурный анализ применяется при исследовании твердых веществ, обладающих кристаллической структурой, т. е. веществ, характеризующихся упорядоченным, подчиняющимся строгим закономерностям расположением в пространстве входящих в их состав строительных единиц, в роли которых выступают атомы, ионы, молекулы, комплексы. Основная закономерность — повторяемость с определенным периодом (период идентичности) в трех направлениях (реже в двух) элементарного объема (элементарной ячейки), отражающего всю сущность кристаллической структуры каждого вещества — его симметрию, его элементный состав. Период повторяемости в пространственном расположении атомов, атомных плоскостей (плоскостей более или менее плотно заселенных атомами, ионами) делает кристаллическое вещество дифракционной решеткой для рентгеновских лучей. Явление дифракции рентгеновских лучей и лежит в основе рентгеноструктурного анализа кристаллических веществ.

В аморфных веществах также наблюдается некоторая периодичность в расположении строящих их частиц, обусловленной повторяемостью размеров частиц и расстояний между ними. Это приводит к дифрагированию рентгеновских лучей, к рассеянию, подчиняющемуся законам дифракции, что позволяет применить рентгеноструктурный анализ и к аморфным фазам как твердым, так и жидким. Присутствие в веществе частиц, комплексов, кристаллов различных размеров нарушает периодичность, но не исключает использование рентгенографии для определения распределения частиц по размерам.

Каждое вещество, природное (минерал) или синтетическое, обладает только ему присущей кристаллической структурой, только для него характерным расположением в пространстве атомов, ионов. Именно кристаллическая структура определяет индивидуальность каждого минерального вида или соединения, его строения и всей совокупности физических и химических свойств. Два-три минерала могут иметь одинаковый состав, например, пирит и марказит, кальцит и арагонит, брукит и анатаз, но разное относительное расположение в пространстве атомов, ионов приводит к различию кристаллических структур, индивидуализации каждого минерального вида. Ряд минералов может иметь аналогичное относительное расположение катионов и анионов, например, флюорит, уранинит, торианит, церианит. Однако различие самих катионов или анионов опять-таки ведет к индивидуализации кристаллической структуры минералов, носящих название изоструктурных.

Определение кристаллической структуры минерала или синтетической фазы — основная задача рентгеноструктурного анализа. Установить кристаллическую структуру минерала — значит, дать полную характеристику

ее элементарной ячейки (элемента повторяемости): определить ее сингонию, пространственную группу симметрии, которой подчинено расположение атомов, ионов в элементарной ячейке, ее размеры (линейные и угловые параметры), координаты атомов в ячейке, межатомные расстояния.

Кристаллическая структура характеризуется также набором межплоскостных расстояний d_i и относительных интенсивностей I_i отражений рентгеновских лучей каждой системой параллельных атомных плоскостей, т. е. плоскостей, более или менее плотно заселенных атомами, расстояния между которыми являются межплоскостными расстояниями d_i.

Индивидуальность кристаллической структуры и ее характеристик для каждого минерального вида обеспечивает решение обратной задачи: диагностику минерального вида, его разновидности (и химического соединения вообще) по экспериментально найденным структурным характеристикам анализируемой фазы. Как правило, такими характеристиками являются наборы межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей, реже параметры элементарной ячейки. Однако оценка этих параметров становится необходимой при решении ряда задач: определение изоморфной емкости кристаллической структуры, выявление серий твердых растворов (изоморфных рядов), формы нахождения в кристаллической структуре минерала-хозяина примесного элемента, оценка степени упорядоченности кристаллической структуры с учетом упорядоченного расселения ионов по структурным позициям, и порядка в трехмерной упаковке таких фрагментов кристаллической постройки, как, например, слой или цепочка. Этим не исчерпываются возможности рентгеноструктурного анализа, которые в целом можно сформулировать следующим образом.

1. Решение кристаллической структуры минерала или синтетической фазы.

2. Диагностика по структурным параметрам минерала или синтетической фазы. Роль рентгеноструктурного анализа особенно возрастает при диагностике фаз высокодисперсных, малая величина кристаллитов которых делает их оптически изотропными, трудно выявляемыми и недиагностируемыми микроскопически, а также при анализе тончайших минеральных смесей и взаимных прорастаний, как следствия распада твердого раствора, метасоматической переработки вещества или твердофазных трансформационных преобразований.

3. Изучение изоморфных серий твердых растворов, их полноты и типа (упорядоченности), выявление блочного изоморфизма.

4. Изучение реального строения минерала как структурного типоморфного признака: реальная симметрия элементарной ячейки; степень упорядоченности кристаллической структуры; наличие в структуре различных видов дефектности: напряжений, вакансий, встроек, сверхструктуры; текстурированность минерала, т. е. возникновение преимущественной ориентировки кристаллов.

5. Оценка степени дисперсности и величины кристаллитов порошковых образований.

6. Изучение устройчивости кристаллической структуры минерала и характера фазовых превращений, претерпеваемых им при различного рода воздействиях — температурных, радиационных и прочих.

7. Фазовый анализ горных пород, руд и продуктов их технологического передела, анализ как качественный (диагностика всех раскристаллизованных фаз), так и количественный с оценкой содержания основных или всех фазовых компонент анализируемого объекта.

8. Изучение рентгеноаморфных и аморфных фаз.

Таков далеко не полный перечень задач, к решению которых активно привлекается рентгеноструктурный анализ. Перечень этот постоянно расширяется, базируясь как на развитии методик анализа, так и на совершенствовании применяемой для реализации метода аппаратуры.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО МЕТОДА

Принципиальная основа метода заключается в дифракции рентгеновских лучей на периодических структурах, открытая в 1912 г. М. Лауэ.

Явление взаимодействия рентгеновских лучей с кристаллом можно в первом приближении рассматривать как их отражение атомными плоскостями и интерференцию отраженных лучей. Лучи, отраженные атомными плоскостями, интерферируя, ослабляют или усиливают друг друга. Отраженные лучи, максимальные по интенсивности, наблюдаются под определенными углами к плоскостям кристалла: под углами, обеспеченными разностью хода лучей, отраженных смежными параллельными атомными плоскостями, равной целому числу длин волн первичного рентгеновского излучения. Это условие выражается уравнением Вульфа — Брегга (два исследователя, предложивших формулу одновременно и независимо друг от друга один в России, другой — в Англии):

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

где θ — угол Вульфа — Брегга, под которым лучи, отраженные атомной плоскостью, имеют максимальную интенсивность; d — расстояние между отражающими атомными плоскостями (межплоскостные расстояния); n — любое целое число; λ — длина волны используемого рентгеновского излучения.

Схематически «взаимодействие» рентгеновского луча с кристаллом показано на рис. 100. Уравнение Вульфа — Брегга позволяет, зная величину λ и экспериментально измеренные углы θ, определить значения меж-

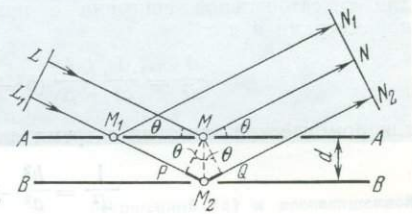


Рис. 100. Схема взаимодействия рентгеновских лучей с атомными плоскостями

плоскостных расстояний, т. е. расстояний между параллельными атомными плоскостями, имеющимися в данной кристаллической структуре. Чем сложнее кристаллическая структура минерала (соединения), тем большее число плоскостей со своим d_i можно проследить в ней. Чем плотнее заселена плоскость атомами, или чем выше атомный номер заселяющих плоскостей атомов, тем выше интенсивность луча, отраженного этой плоскостью (точнее, семейством параллельных плоскостей с d_i), поскольку практически имеет место не простое отражение рентгеновских лучей, а их взаимодействие с атомами вещества. Для перехода от экспериментально определенной величины θ или рассчитанного по формуле значения межплоскостного расстояния d_i к размеру элементарной ячейки как характеристике кристаллической структуры необходимо проиндицировать отражающие плоскости, обозначив их соответствующими символами. Такими символами отражающих плоскостей являются их индексы $h\,k\,l$, определяющие пространственное положение каждой атомной плоскости в элементарной ячейке относительно выбранных в ней координатных осей. Как было сказано, элементарная ячейка — это тот минимальный объем кристаллической структуры, бесконечно повторяя который в трех направлениях, получаем бесконечную кристаллическую постройку. Элементарная ячейка характеризует и состав, и симметрию вещества. Геометрически элементарная ячейка представляет собой параллелепипед, симметрия которого соответствует симметрии структуры минерала в целом, а за оси координат принимается направление ребер параллелепипеда. В этой координатной системе определяется положение атомов кристалической структуры и атомных плоскостей. Индексы hkl, характеризующие положение каждой атомной плоскости, имеют значения, обратно пропорциональные отрезкам, отсекаемым плоскостью на координатных осях X, Y, Z, выраженных в единицах размеров ребер элементарного параллелепипеда. В кубическом кристалле оси X, Y, Z совпадают с

осями L_4, в средних сингониях (тетрагональной, гексагональной, тригональной) оси Z совпадает с L_4, L_6 или L_3, соответственно, оси X и Y — с L_2, в ромбической сингонии — с L_2 или с перпендикуляром к плоскости симметрии. В моноклинной сингонии ось Y принято совмещать с направлением единственной оси второго порядка, или с перпендикуляром к единственной в структуре плоскости симметрии. Направления осей X и Z перпендикулярны ей и составляют между собой угол β — угол моноклинности. Координатные оси триклинной сингонии не ортогональны. Симметрия элементарной ячейки определяет число параметров, которые характеризуют ее размеры и форму.

В зависимости от симметрии можно определить тип функциональной связи размеров элементарной ячейки с межплоскостными расстояниями d_i и индексами отражающих плоскостей $h\,k\,l$, который выражают квадратичными формулами: для кубической сингонии с одним параметром элементарной ячейки a имеем

$$1/d^2 = 1/a^2\,(h^2 + k^2 + l^2);$$

для тетрагональной сингонии с двумя параметрами a и c:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}\left(h^2 + k^2 + \frac{l^2}{(c/a)^2}\right);$$

для гексагональной сингонии с призматической элементарной ячейкой и параметрами a и c:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}\left\{\frac{4}{3}\,(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(c/a)^2}\right\};$$

для ромбической сингонии с тремя линейными параметрами ячейки a, b и c:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2};$$

для моноклинной сингонии с четырьмя параметрами элементарной ячейки a, b, c и β:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2hl\cdot\cos\beta}{ac\cdot\sin^2\beta};$$

для триклинной сингонии с тремя линейными и тремя угловыми параметрами элементарной ячейки a, b, c, α, β, γ:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2a^2c^2\sin^2\beta + l^2a^2b^2\sin^2\gamma + 2hkabc^2\,(\cos\alpha\cdot\cos\beta - \cos\gamma) +}{a^2b^2c^2\,(1 - 2\cos\alpha\cdot\cos\beta\cdot\cos\gamma) -}$$

$$\frac{+\,2hlab^2c\,(\cos\gamma\cdot\cos\alpha - \cos\beta) + 2kla^2bc\,(\cos\beta\cdot\cos\gamma - \cos\alpha)}{-\cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma}.$$

Симметрия ячейки и параметры элементарной ячейки — важнейшие диагностические характеристики минерала.

В зависимости от объекта — монокристалл или поликристаллический образец — находятся и методы решения сформулированных задач рентгеноструктурного анализа.

РАСШИФРОВКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ

Расшифровку кристаллической структуры минералов и выявление ее особенностей лучше всего проводить на монокристальных объектах, дающих непосредственно информацию о совершенстве строения кристалла, его блочности, сдвойникованности, симметрии, размерах элементарной ячейки как о первых этапах дальнейшего исследования всей кристаллической постройки. Для этих целей используется прежде всего метод Лауэ — получения

дифракционной картины с неподвижного объекта — монокристалла в белом рентгеновском излучении. Лауэграмма позволяет оценить качество монокристалла, совершенство его структуры, симметрию кристалла в направлении, заданном рентгеновским лучом, ориентировать кристалл в нужном направлении, что особенно важно при структурных исследованиях минеральных объектов с плохо проявленной естественной огранкой. На рис. 101 представлены лауэграммы монокристаллов флюорита с совершенной *(а)* и несовершенной *(б)* кристаллической структурой.

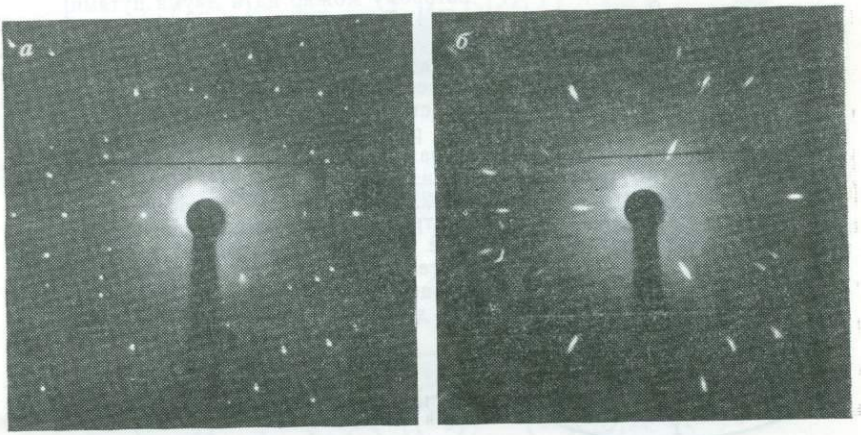


Рис. 101. Лауэграммы монокристаллов флюорита с совершенной (а) и несовершенной (б) кристаллической структурой

Размеры элементарной ячейки при монокристальных анализах определяются по рентгенограммам качания, или вращения на монохроматизированном рентгеновском излучении. При этом устанавливается период идентичности по оси, вокруг которой качается или вращается монокристалл во время съемки. Поскольку расположение отражающих атомных плоскостей подчинено симметрии заданного направления, то и отраженные лучи направлены симметрично относительно этого направления, являющегося осью конусов отраженных лучей, а каждый из них — образующей этого конуса. Серия коаксиальных конусов при пересечении с цилиндрической пленкой, окружающей монокристалл, позволяет получить рентгенограмму с серией слоевых линий. Расстояние слоевых линий от нулевого положения дает возможность определить период идентичности в кристаллической структуре в направлении, заданном осью вращения кристалла $P = n\lambda/\sin\mu$, где P — период идентичности, или параметр элементарной ячейки в заданном направлении, n — порядок (номер) слоевой линии рентгенограмм; λ — длина волны использованного рентгеновского излучения; μ — угол между первичным лучом и отраженным на n-ную слоевую линию; $\operatorname{tg}\mu = l_n/R$, где l — расстояние от нулевой слоевой линии до n-ной, R — радиус изгиба пленки. На рис. 102 представлена схема получения рентгенограммы вращения монокристалла, а на рис. 103 — рентгенограмма вращения берилла. Каждый рефлекс рентгенограммы — отражение от атомной плоскости с определенными hkl. Индицирование всех отражений позволяет определить симметрию и пространственную группу симметрии минерала. Для полной расшифровки его кристаллической структуры необходима еще и оценка интенсивности всех рефлексов, всех отраженных монокристаллом лучей с исключением их наложений и перекрытий. Это достигается получением разверток слоевых линий в специальных камерах, в которых вращение

кристалла синхронно с движением рентгеновской пленки как фиксатора дифракционной картины. Такими камерами являются вейсенберггониометры, камера Бюргерса и др. Интенсивность оценивают по маркам почернения (эталоны сравнения), фотометрированием рентгенограмм с помощью денситометров или, при работе на монокристальных дифрактометрах, прямым измерением интенсивности тем или иным видом детектора (счетчика импульсов). Оценка интенсивности всех проиндицированных отражений — отправная точка окончательного решения кристаллической структуры минерала, к которому можно идти двумя путями.

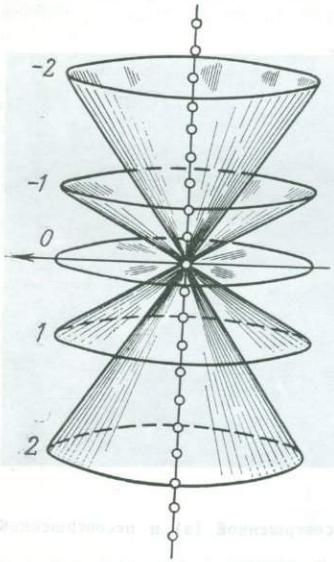
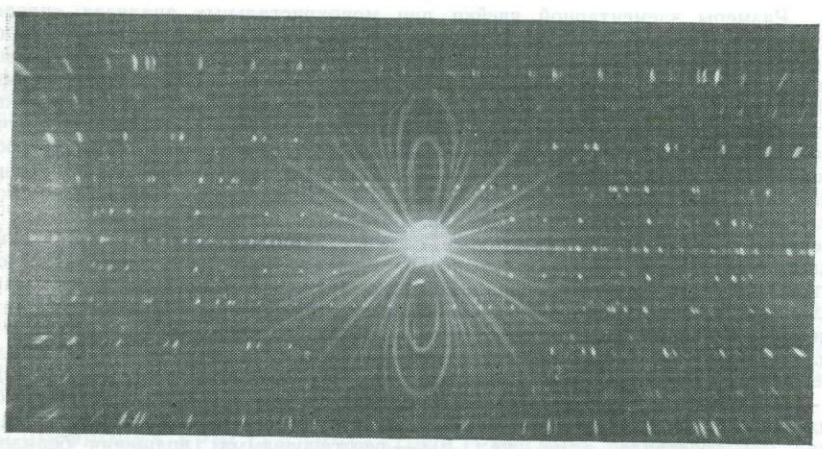


Рис. 102. Схема получения рентгенограммы вращения монокристалла

1. Традиционный метод проб и ошибок. При этом задается вероятная модель структуры, т. е. расположение атомов в элементарной ячейке, рассчитываются для нее структурные факторы F, квадрат которых равен интенсивности I рефлексов, что и сравнивается с экспериментальными данными.

2. Прямой путь построения проекций электронной плотности, создающейся атомами в проекции на заданную плоскость элементарной ячейки на основе экспериментальных данных с помощью разработанных для ЭВМ программ. На рис. 104 пред-

Рис. 103. Рентгенограмма вращения монокристалла берилла вокруг оси *c*



ставлена проекция электронной плотности на плоскость (010) оливина и фрагмент его кристаллической структуры по Брегту, сконструированный на основе анализа проекций.

В последние годы разработаны монокристальные дифрактометры с программным управлением и автоматизированной обработкой экспериментальных данных, что значительно ускоряет решение кристаллических струк-

тур, особенно трудоемкое для минералов с большим числом атомов в элементарной ячейке, низкой симметрией последней и расположением атомов в общих позициях.

Теория и методика решения кристаллических структур освещены в общеизвестных монографиях Г. Б. Бокия и М. А. Порай-Кошица, а также в ряде переводных работ.

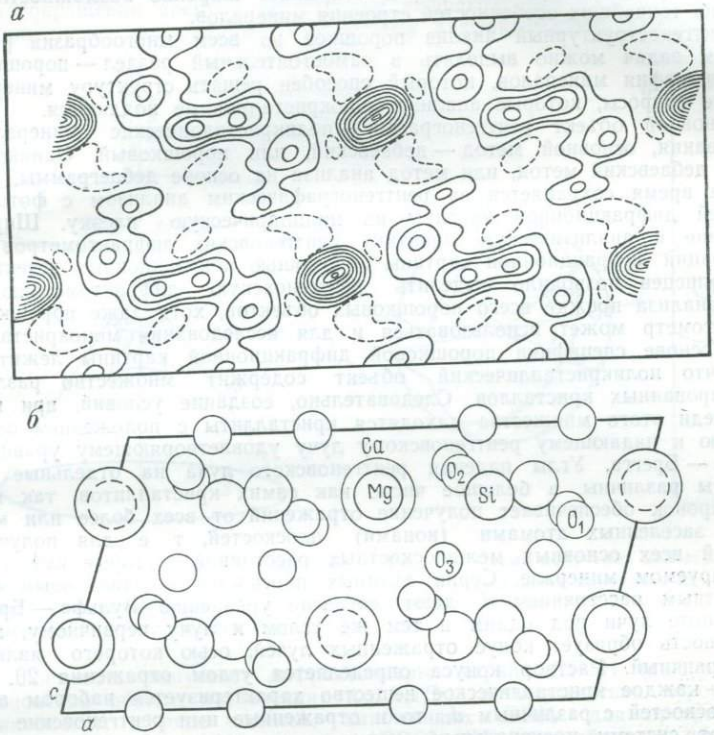


Рис. 104. Проекция электронной плотности на плоскость (010) в кристаллической структуре оливина (*а*) и фрагмент этой структуры (*б*). *По Г. Брэггу*

Монокристальные методы рентгеноструктурного анализа все более широко применяются при изучении минералов, кристаллическая структура которых известна, но структура, в определенной мере идеализированная. Кристаллическая структура минерала как природного образования может отличаться от ее идеализированной модели как симметрией, так и типом и степенью упорядоченности. Выявление этих структурных типоморфных особенностей и обеспечивает структурный анализ монокристаллов, анализ монокристальных рентгенограмм, интенсивностей их рефлексов, что прекрасно показано А. Л. Литвиным [31].

Кристаллические структуры могут быть решены и по порошковым дифракционным картинам от поликристаллических объектов. Однако работа в этом случае усложняется эффектами наложения рефлексов, значительным обеднением дифракционной картины по сравнению с монокристальной и, что особенно важно, в ряде случаев ненадежностью индицирования дифракционных рефлексов. Это затрудняет решение кристаллической структуры даже на первых этапах, т. е. далеко не всегда порошковая рентгенограмма позволяет определить симметрию и параметрические характеристи-

ки элементарной ячейки. И если при высокой симметрии, например кубической, индицирование порошкограммы надежно и это позволяет с большей точностью определить размер элементарной ячейки, а при относительной простоте состава — даже кристаллическую структуру минерала, то уже в в случае средних сингоний задача серьезно усложняется. Однако если известен структурный аналог или идеализированный вариант структуры минерала, порошковая рентгенография открывает широкие возможности для изучения тончайших особенностей строения минералов.

Рентгеноструктурный анализ порошков во всем многообразии решаемых им задач можно выделить в самостоятельный раздел — порошковая рентгенография минералов, который способен решать структуру минералов и такие вопросы, которые анализу монокристаллов не поддаются.

Основной объект рентгенографии — поликристаллические минеральные образования, основной метод — дебаевский, или порошковый. Однако название дебаевский метод, или метод анализа на основе дебаеграммы, в последнее время сохраняется за рентгенографическим анализом с фоторегистрацией дифракционной картины на цилиндрическую пленку. Широкое внедрение в аналитическую практику рентгеновских дифрактометров при регистрации дифракционной картины с помощью ионизационных детекторов и самописцев позволило выделить рентгеновскую дифрактометрию как метод анализа прежде всего порошковых объектов, хотя даже порошковый дифрактометр может использоваться и для исследования монокристаллов.

В основе специфики порошковой дифракционной картины лежит тот факт, что поликристаллический объект содержит множество различно ориентированных кристаллов. Следовательно, создание условий, при которых среди этого множества находятся кристаллиты с положением по отношению к падающему рентгеновскому лучу удовлетворяющему уравнению Вульфа — Брегга. Углы падения рентгеновского луча на отдельные кристаллиты различны, а большое число как самих кристаллитов, так и их ориентировок обеспечивает получение отражений от всех более или менее плотно заселенных атомами (ионами) плоскостей, т. е. для получения значений всех основных межплоскостных расстояний, которые имеются в анализируемом минерале. Серии атомных плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием d_i дают, согласно уравнению Вульфа — Брегга, отраженные лучи под одним и тем же углом к лучу первичному, а их совокупность образует конус отраженных лучей, осью которого является луч первичный. Раствор конуса определяется углом отражения 2θ. Поскольку каждое кристаллическое вещество характеризуется набором атомных плоскостей с различным d_i, то и отраженные ими рентгеновские лучи образуют систему коаксиальных конусов с различной величиной 2θ. На рис. 105 показана схема формирования порошковой дифракционной картины. Она может быть зафиксирована на плоскую пленку и в случае перпендикулярного расположения пленки к лучу представляет систему концентрических окружностей. Такая дифракционная картина применяется при исследовании текстурированности минерала, прецизионных определениях размеров элементарной ячейки, выявлении структурных несовершенств. Диагностика минерала по такой дифракционной картине затруднена из-за небольшого числа фиксируемых отражений (конусов), так как плоская пленка не может быть безграничной по размерам. Фиксирование дифракционной картины на цилиндрическую пленку позволяет получить полный для данного минерала набор отражений при использованном излучении (уменьшение λ-излучения увеличивает число фиксируемых отражений, так как $(\sin\theta = n\lambda/d \leqslant 1)$. Получаемая на пленку картина и является дебае- или порошкограммой.

На рис. 106 показана схема получения такой дифракционной картины. Дебаеграммы обычно получают в рентгеновских камерах стандартного размера, который дает изгиб пленки по радиусам, обеспечивающим простое соотношение длины дуги и искомого угла θ. Так, на дебаеграмме, полученной в стандартной камере РКД диаметром $2R = 57{,}3$ мм, расстояние между симметричными дужками одного конуса $2S = 2\theta$. Применяются камеры РКУ-86, РКУ-114, численный индекс отражает диаметр камеры. Чем боль-

ше диаметр камеры, тем с большей точностью можно определить θ_i и, следовательно, d_i. Однако применение камер большого диаметра увеличивает время получения дифракционной картины от 1—2 ч в РКД до 10 ч в РКУ-114. Источниками рентгеновских лучей являются установки УРС-2,0, УРС-0,1.

Высокую точность получаемых экспериментально величин θ за счет большой разрешающей способности, объективную оценку I_i рефлексов при резком сокращении времени регистрации дифракционной картины обеспечивает применение современных порошковых дифрактометров. Отечественная

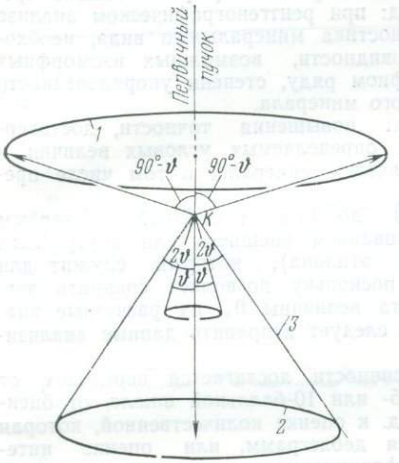


Рис. 105. Схема формирования порошковой дифракционной картины.
Конусы: *1* — нормалей H_{hkl}; *2* — дифрагированных лучей; *3* — плоскостей *hkl*

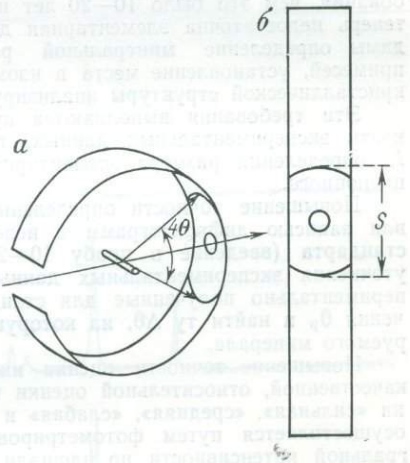


Рис. 106. Схема получения дебаеграммы.
а — дифракционная картина в камере; *б* — развернутый вид картины

промышленность выпускает дифрактометры серий ДРОН (дифрактометр рентгеновский общего назначения) и АПД (автоматический порошковый дифрактометр), в ряде моделей, снабженных ЭВМ для программного управления работой дифрактометра (ДРОН-УМ) или сбора и обработки экспериментальных данных (АПД). Резкое расширение возможностей рентгенографии при использовании дифрактометров не позволяет, однако, отказываться от работ фотометодом. Основная причина — возможность получить только фотометодом порошковую дифракционную картину с пробы в ~1 мг, с зерна в шлифе и даже с малого монокристалла без его разрушения с помощью специальных приставок, позволяющих вращать кристалл во время экспозиции вокруг нескольких осей, т. е. хаотично изменять его ориентировку относительно луча. Для выполнения дифрактометрического анализа требуется как минимум проба в 10 мг с целью диагностики; для количественных анализов или анализов глин навеска не должна быть менее 50—100 мг.

ДИАГНОСТИКА МИНЕРАЛОВ

Рентгенографические исследования позволяют путем сопоставления экспериментально полученных из дебаеграмм или дифрактограмм наборов значений межплоскостных расстояний d_i минералов и соответствующих им интенсивностей дифракционных рефлексов со стандартными, справочными, надежно диагностировать минералы. Для подавляющего числа минералов или их синтетических аналогов созданы рентгенометрические определители, картотеки. Наиболее полной и постоянно дополняемой новым фактическим

материалом является картотека Американского общества испытателей материалов ASTM, известная под названием «ICPDS». Отметим, что ряд отечественных рентгенометрических определителей явно устарел вследствие получения в последнее время более корректных структурных характеристик минералов. Так, вряд ли целесообразно пользоваться определителем В. И. Михеева, например, при диагностике слоистых силикатов или полевых шпатов. Надежно проверенные диагностические характеристики некоторых групп минералов содержат рентгенометрические определители Е. К. Васильева (для минералов олова, фосфатов, карбонатов).

Современная минералогия предъявляет к рентгенографии большие требования, чем это было 10—20 лет назад: при рентгенографическом анализе теперь недостаточна элементарная диагностика минерального вида, необходимы определение минеральной разновидности, возможных изоморфных примесей, установление места в изоморфном ряду, степени упорядоченности кристаллической структуры анализируемого минерала.

Эти требования выполняются путем: повышения точности, достоверности экспериментальных данных, т. е. определяемых угловых величин и I_i; определения размера элементарной ячейки минерала, в том числе прецизионного.

Повышение точности определения θ достигается съемкой дебаеграмм или записью дифрактограмм с использованием внешнего или внутреннего стандарта (введение в пробу 10—20% эталона), который служит для уточнения экспериментальных данных, поскольку позволяет сравнить экспериментально полученные для стандарта величины $\theta_э$, их расчетные значения $\theta_р$ и найти ту $\Delta\theta$, на которую и следует исправить данные анализируемого минерала.

Повышение точности оценки интенсивности достигается переходом от качественной, относительной оценки по 5- или 10-балльной шкале, от оценки «сильная», «средняя», «слабая» и т. д. к оценке количественной, которая осуществляется путем фотометрирования дебаеграмм, или оценке интегральной интенсивности по площади дифракционного максимума при переходе к дифрактометрическому анализу. В последнем случае объективность оценки интенсивности рефлекса обеспечивается как возможностью использования пересчетных устройств, позволяющих оценивать интенсивность числом импульсов в единицу времени в максимуме рефлекса, или по его площади (интегральная интенсивность), при регистрации с помощью печатающей машинки, так и измерением высоты или площади дифракционного максимума, записанного с помощью потенциометра на ленту самописца — дифрактограмму. На дифрактограмме можно наблюдать не только угловые положения и интенсивность всех дифракционных отражений анализируемого минерала, но и их особенности — уширение как следствие высокой степени дисперсности или искажений кристаллической структуры, изменение соотношения интенсивностей как следствие степени упорядоченности структуры; расщепление отражений как следствие снижения реальной симметрии. Возможность высокой точности определения d_i и объективной оценки I_i при дифрактометрии обеспечивает не только выявление, но и количественную оценку перечисленных характеристик — дисперсности, искаженности, упорядоченности, реальной симметрии, уже при диагностике минерала.

Определение размеров элементарной ячейки минерала как одной из его диагностических характеристик требует предварительного индицирования всей дифракционной картины, т. е. определения *hkl* всех атомных плоскостей, давших отражения, на основе квадратичных уравнений, связывающих d_i, *hkl* и размеры элементарной ячейки.

Оптимален вариант, когда для диагностированного минерала известны симметрия, а эталон сравнения в справочнике содержит не только *d—I*, но и *hkl*. Остается только рассчитать по квадратичным формулам искомые размеры.

Индицирование не вызывает особых трудностей и в том случае, когда для минерала известна сингония, а в справочнике указаны размеры элементарной ячейки для эталона, т. е. размеры, которые должны быть близки к искомым. Несложные программы аналитического индицирования и после-

дующего уточнения параметров именно для данного исследуемого минерала уже разработаны и их расчет ускоряется до нескольких минут при использовании ЭВМ. Если сингония минерала неизвестна, индицирование ведется поиском квадратичного уравнения, объясняющего появление именно данной дифракционной картины, предполагая последовательно принадлежность минерала к высшему, среднему или низшему классам. Не наблюдается трудностей и при индицировании: если симметрия минерала кубическая, его можно провести с помощью логарифмической линейки. Известен ряд методов аналитического индицирования порошковых рентгенограмм, разра-

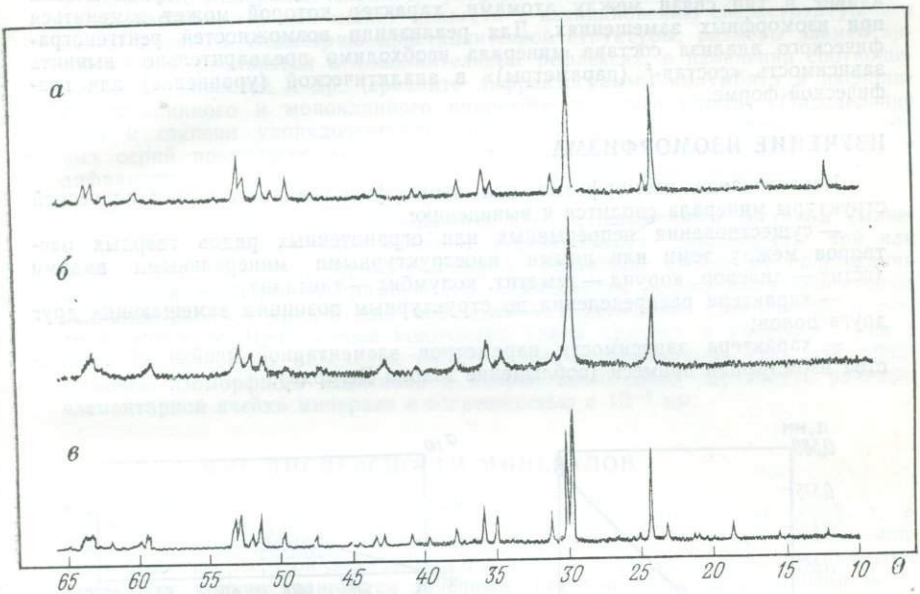


Рис. 107. Дифрактограммы упорядоченного колумбит-танталита (а), разупорядоченного колумбит-танталита типа иксиолита (б) и моноклинного минерала типа воджинита (в)

ботан ряд программ для индицирования с помощью ЭВМ, индицирования, обеспечивающего определение размеров элементарной ячейки минерала. Надежность, правильность индицирования проверяются расчетом по найденным *hkl* размерам элементарной ячейки и сопоставлением расчетных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний. Требуемая высокая точность определения размеров ячейки устанавливается точностью экспериментальных θ и надежностью индицирования дифракционной картины.

Таким образом, рентгенографическая диагностика минералов предусматривает: 1) определение минерального вида, 2) определение минеральной разновидности (тип граната, апатита и т. п.), 3) выявление структурных разновидностей, в частности, политипов; 4) выявление структурных типоморфных особенностей; 5) качественную и количественную оценку состава, точнее, изоморфных примесей, 6) выявление степени упорядоченности структуры, ее совершенства на основе надежных экспериментальных данных (θ_i, I_i, d_i), и размеров элементарной ячейки.

На рис. 107 показаны дифрактограммы колумбит-танталита упорядоченного, разупорядоченного (типа иксиолита) и моноклинного (типа воджинита) как иллюстрация возможностей дифрактометрии.

Выявление структурных разновидностей тесно связано с выявлением структурных типоморфных особенностей и значимо при решении как гене-

тических, так и технологических задач. Так, структурное состояние полевого шпата, определяемое типом расселения Al и Si по тетраэдрическим структурным позициям, отражает условия формирования и существования минерала. Степень упорядоченности в расселении Fe, Mn, Ta, Nb по катионным позициям в кристаллической структуре колумбит-танталита определяет поведение минерала в технологическом процессе, скорость выщелачивания Ta и Nb.

Качественная и количественная оценка состава минерала основана на зависимости параметров элементарной ячейки от типа и количества изоморфных примесей в минерале. Однако на параметры элементарной ячейки влияет и тип связи между атомами, характер которой может изменяться при изоморфных замещениях. Для реализации возможностей рентгенографического анализа состава минерала необходимо предварительно выявить зависимость «состав-f (параметры)» в аналитической (уравнение) или графической форме.

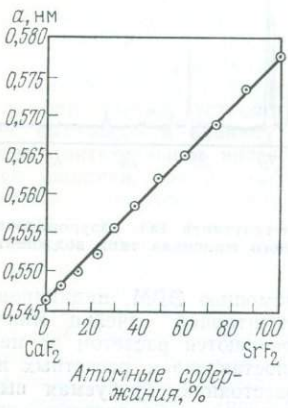
ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМОРФИЗМА

Исследование изоморфизма или изоморфной емкости кристаллической структуры минерала сводится к выявлению:

— существования непрерывных или ограниченных рядов твердых растворов между теми или иными изоструктурными минеральными видами (гётит — диаспор, корунд — гематит, колумбит — танталит);

— характера распределения по структурным позициям замещающих друг друга ионов;

— характера зависимости параметров элементарной ячейки от количества изоморфной примеси (соблюдение закона Вегарда).



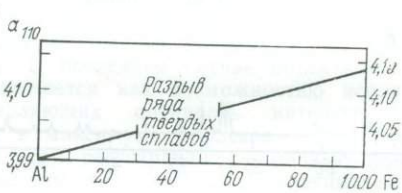


Рис. 108. График зависимости размера элементарной ячейки a от состава соединения в ряду флюорит — стронцианит. По В. А. Франк-Каменецкому

Рис. 109. График зависимости межплоскостного расстояния (110) от состава фазы в ограниченном ряду твердых растворов гётит — диаспор

Доказательством существования непрерывного изоморфного ряда служит выявление формирования серии изоструктурных фаз с закономерно и постепенно изменяющимися метриками или угловыми характеристиками элементарной ячейки, которое сопровождает непрерывное изменение состава от одного крайнего члена к другому. Примером непрерывной серии могут служить серии от флюорита CaF_2 до стронцианита SrF_2, от уранинита UO_2 до торианита ThO_2 и другие, когда изменение состава сопровождается увеличением размера a кубической элементарной ячейки (рис. 108). При существовании ограниченного ряда твердых растворов (сплавов неправильно) изменение параметра элементарной ячейки наблюдается до определенного содержания изоморфного элемента, после которого либо формируется смесь двух изоструктурных фаз различного состава, либо проявляются структурные изменения. Так, в серии гётит FeOOH — диаспор AlOOH в диапазоне атомных

долей от 45 до 65% Fe на формульную единицу наблюдается разрыв ряда (рис. 109). В серии колумбит — танталит при соотношении в минерале $Nb : Ta \approx 1$ формируется одна фаза с неупорядоченной кристаллической структурой типа иксиолита.

При изоморфных замещениях ионов (как катионов, так и анионов) расселение их по той или другой структурной позиции может быть как случайным, статистически неупорядоченным, так и подчинено определенной закономерности, тип которой определяется и составом минерала, и условиями его образования, следовательно, несет генетическую информацию, сведения о свойствах минерала. Характер упорядоченности отражается в дифракционной картине, так как может привести к возникновению сверхструктур, что может изменить симметрию кристаллической структуры, размеры элементарной ячейки, проявиться в дополнительных рефлексах, в изменении соотношения интенсивностей и др. (сравните дифрактограммы колумбита и иксиолита, триклинного и моноклинного калиевого полевого шпата). Определение типа и степени упорядоченности структуры минералов — членов изоморфных серий проводится как по рентгенограммам монокристаллов, так и по дифрактограммам порошковых объектов, как по метрикам элементарной ячейки, так и по интенсивности рефлексов.

По серии специально подобранных проб с переменным составом (минералы или их синтетические аналоги) устанавливают зависимость той или иной параметрической характеристики элементарной ячейки от содержания конкретной изоморфной примеси. Эта зависимость, выраженная графически, является рабочей кривой для определения содержания изоморфной примеси в минерале. Чем меньше количество такой примеси в минерале, тем с большей точностью определяются структурные параметры. Так, для обнаружения изоморфного алюминия в кварце необходимо определить размеры элементарной ячейки минерала с погрешностью в 10^{-5} нм.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ МИНЕРАЛОВ

Исследование величины кристаллитов минеральных образований, т. е. степени их дисперсности, основано на зависимости характера дифракционного рефлекса от этой величины. При кристаллитах в десятки микрометров дебаевское кольцо становится точечным, так как число кристаллитов недостаточно для того, чтобы отраженные ими лучи образовали конус. При величине кристаллита менее 0,1 мкм наблюдается уширение дифракционного луча. Эти явления и используются в практике для определения величины кристаллитов минерала в его естественном (без растирания) состоянии.

В случае крупных кристаллитов фиксируется полное дифракционное кольцо и подсчитывается число отраженных лучей. Зная объем анализируемого образца V и число кристаллитов, отразивших лучи,— число точек на дифракционном кольце N, можно с определенной степенью достоверности оценить средний объем кристаллитов $\varepsilon : \varepsilon = V/N$.

В случае анализа высокодисперсных веществ выполняется условие $\beta = \lambda c/\varepsilon \cdot \cos\theta$, где β — дифракционное расширение рефлекса, определяемое только величиной кристаллита; ε — величина кристаллита в данном направлении, определяемом hkl отражающей плоскости; λ — длина волны используемого рентгеновского излучения; θ — угол Вульфа — Брегга; C — константа, близкая 1.

Определение проводится путем оценки уширения или полуширины (ширины на 1/2 высоты рефлекса) дифракционного рефлекса, обусловленного только собственно дисперсностью образца. При этом сопоставляется β с полушириной b рефлекса совершенного, хорошо раскристаллизованного, лишенного искажений стандартного вещества, что позволяет исключить из экспериментальной ширины рефлекса B геометрическую составляющую, связанную только с условиями эксперимента.

Для определения величины кристаллитов высокодисперсных минералов работы проводятся на дифрактометре, что позволяет непосредственно по дифрактограмме оценить и экспериментальную полуширину отражения ана-

лизируемого минерала B и стандарт b, и перейти к β, так как $\beta/B=f(b/B)$, и искомой ε.

Однако дифракционное расширение может быть вызвано не только высокой степенью дисперсности минерала, но и напряжениями в его кристаллической структуре, поэтому определению величины кристаллитов должно предшествовать установление причин уширения рефлексов. Эту возможность создает различная зависимость степени уширения от угла θ.

В случае высокой степени дисперсности как первопричины уширения изменения β пропорционально $1/\cos\theta$ в случае проявления напряжений в структуре изменение β пропорционально $\operatorname{tg}\theta$; более того, β дисперсное зависит от длины λ используемого излучения, β напряженности не зависит от λ.

Если установлено, что преобладающей причиной расширения дифракционного максимума является малая величина кристаллитов, то, используя формулу $\beta=\lambda\cdot c/\varepsilon\cdot\cos\theta$, определяют их величину по сериям отражений $h00$, $0k0$, $00l$, hkl — среднюю при их изометричности. Точность метода может быть в 1—2 нм. Так, дифрактограмма графита с рефлексами $00l$ и $hk0$ позволяет оценить и толщину графитовых пластинок, и их размер в плоскости пластинки.

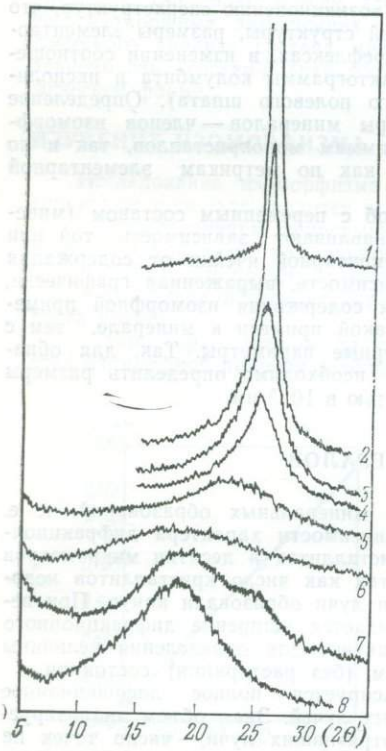


Рис. 110. Дифрактограммы природных битумов

Особый интерес как объекты рентгеноструктурного анализа представляют собой природные углеродистые образования типа битумов, которые принято считать аморфными.

Однако их дифрактометрическое изучение обнаружило определенную степень порядка в их строении, присутствие в этих образованиях высокодисперсных фрагментов ароматического (графитового, пластинчатого) и алифатического (волокнистого) типа при величинах этих фрагментов в первые десятки нанометров. Дифрактограммы таких образований позволяют: диагностировать тип упорядоченности (слоистой, волокнистой); полуколичественно оценить соотношение ароматической и алифатической компонент; степень дисперсности (величина кристаллитов) этих компонент в анализируемой пробе. На рис. 110 представлена дифрактограмма битумов, диффузные галло которые свидетельствуют о присутствии в них упомянутых составляющих.

Величина высокодисперсных кристаллитов, в том числе рентгеноаморфных (2—200 нм) минералов, может быть оценена и принципиально другим методом — методом малоуглового рассеяния, т. е. по рассеянию минералом рентгеновских лучей под очень малыми углами. Метод основан на проявлении максимумов рассеяния лучей как следствия повторяемости расстояний между частицами, величина которых и определяет это расстояние, а так как такие величины измеряются десятками нанометров, то и отраженные, рассеянные лучи оказываются в малоугловой области. Метод еще широко не применяется, но очень перспективен, и прежде всего потому, что его данные не зависят от несовершенств структуры (напряжений), а также потому, что он применим к минералам рентгеноаморфным (силикогели, битумы и др.) и даже к растворам. Трудности в анализе возникают

при разбросе размеров кристаллитов. Однако и в этом случае можно оценить распределение частиц по размерам.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОНАПРЯЖЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Микронапряжения в структуре минерала — следствие воздействия на него внешних усилий в процессе метаморфизма, при неоднородных прогревах или охлаждениях, в процессе распада твердого раствора (т. е. когда возникают новые фазы), при радиационном воздействии, когда в кристаллической структуре минерала происходят смещения ионов (атомов) с их позиций в интерстиции. Выявление и количественная оценка микронапряжений базируются на вызываемом ими уширении дифракционного рефлекса и позволяют получить информацию о степени совершенства или степени измененности структуры минерала. Напряжения в структуре могут приводить как к изменению θ или d_i (упругие напряжения I рода), так и к расширению дифракционных рефлексов (напряжения II рода) в первом случае деформация σ оценивается как $\Delta d/d$, напряжение

$$\sigma \approx -(E/\mu)\,(\Delta d/d),$$

где E — модуль упругости; μ — коэффициент Пуассона, или

$$\sigma = 1/\mu\,(E \operatorname{ctg}\theta\Delta\theta),\ \text{кг/мм}^2.$$

В случае микронапряжений или остаточных напряжений, когда предел упругости превзойден, оценивается величина углового уширения дифракционного рефлекса β, который представляет собой сумму в различной степени смещенных отражений. Напряжение оценивается по формуле

$$\sigma = -(E\beta/4R \operatorname{tg}\theta),$$

где R — радиус гониометра дифрактометра.

Смещения дифракционного рефлекса, как и их уширения, вызванные напряжениями (искажениями) кристаллической структуры минерала, весьма малы и требуют проведения работ на дифрактометрах и по рефлексам под большим углом θ, где расширения достаточно велики для измерения.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Определение минерального (фазового) состава горных пород, руд и продуктов их технологического передела, как и любой смеси кристаллических фаз, рентгенографическими методами базируется на двух основных явлениях: 1) каждая кристаллическая фаза характеризуется своей индивидуальной дифрактограммой, диагностичной для нее и в механической смеси, и в монофракции; 2) механическая смесь кристаллических фаз дает дифракционную картину, являющуюся наложением (сложением) индивидуальных дифракционных картин, и прямой пропорциональности интенсивности рефлексов каждой фазы ее содержанию в анализируемой пробе.

Аддитивность дифракционной картины многокомпонентной системы осложняет ее интерпретацию, так как неизбежно возникает перекрытие рефлексов различных фаз, искажающее истинное отношение интенсивностей, характерное для той или иной фазы; маскируются ослабленные дифракционные рефлексы фаз низкого содержания. Чем больше фаз присутствует в пробе, тем труднее корректная и однозначная расшифровка дифрактограмм. Рентгенофазовый метод дает надежные данные при анализе 6—8-компонентных смесей с содержанием каждого компонента, достаточным для выявления его диагностических рефлексов. Эти содержания, или порог обнаружения минерала, изменяются в зависимости от индивидуальных особенностей минерала — его состава и кристаллической структуры, определяющих интенсивность рассеянного им излучения, а также от минеральной ассоциации (т. е. от общего фазового состава пробы), от условий эксперимента, в частности выбора длины волны используемого рентгеновского излучения. Опти-

мальный метод фазового анализа — дифрактометрический с его высоким и регулируемым разрешением (возможность записи дифрактограммы с различной скоростью позволяет разделить 2—3 близких по углам θ рефлекса). Порог обнаружения минералов находится в интервале массовых долей от 0,5 до 3%. Чтобы обнаружить фазы низкого содержания, например, при рассеянной в породе рудной минерализации олова или вольфрама, требуется предварительное фракционирование породы (руды). Оптимальные результаты получаются при рассеянии проб, т. е. разделении их на фракции по плотности и последующем рентгенофазовом анализе фракций. Дифрактограммы таких

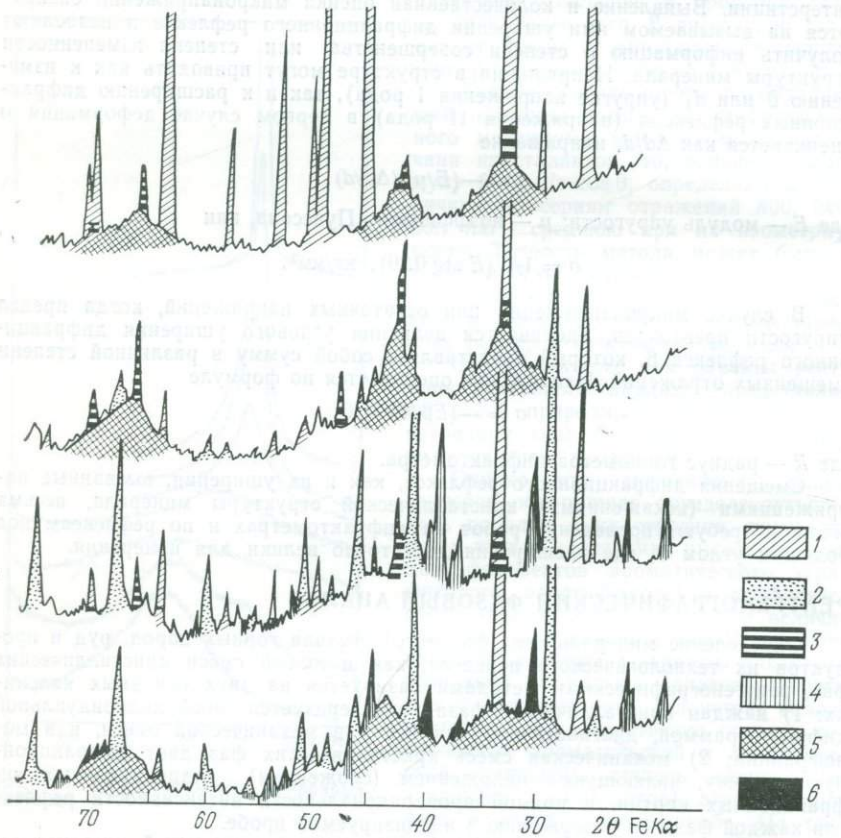


Рис. 111. Дифрактограммы гидростаннат-варламовитовых руд различного состава.
1 — кварц; *2* — гидростаннат; *3* — касситерит; *4* — малахит; *5* — варламовит; *6* — азурит

фракций, как например, пробы североонежских бокситов, не только выявляют весь набор присутствующих в породе фаз, но и концентрацию свободного и связанного в силикате глинозема в определенных фракциях, давая информацию, крайне необходимую обогатителям, для отработки схем технологической переработки сложных по составу бокситов.

Фракционирование позволяет выявить минеральные формы олова, высокая степень дисперсности которых затрудняет их обнаружение. На рис. 111 представлены дифрактограммы гидростаннат-варламовитовых руд, на которых особо выделяются диффузные рефлексы высокодисперсного варламовита.

Особое внимание обращается на рентгенофазовый анализ глинистых образований, высокая степень дисперсности которых затрудняет их оптическое изучение, а структурные трансформационные преобразования вообще можно определить только рентгенофазовым анализом. Глины как многофазные системы или как мономинеральные образования часто развиваются по различным силикатным породам и присутствуют в малых количествах. В то же время при надежном анализе глин необходимо их выделить, т. е. освободить от породообразующих минералов, таких, как кварц, полевой шпат и др. Рентгенофазовый анализ глин как совокупности слоистых силикатов проводится на тонких (<0,001 мкм) фракциях, получаемых в результате отмучивания в дистиллированной воде. Обязательное условие анализа — применение дифрактометра и включение в получаемый спектр отражений под возможно малыми углами θ. Фазовому анализу подвергаются: 1) исходная проба; 2) тонкая фракция; 3) эта же фракция, ориентированная осаждением на предметное стекло для получения серии базальных (диагностических) рефлексов; 4) эта же фракция после насыщения этиленгликолем или глицерином; 5) после прокаливания при 550—570 °С на воздухе. Рентгенофазовый анализ всех проб обеспечивает определение основных минеральных компонент исходной породы, диагностику слоистых силикатов с выявлением смешаннослойных образований по наличию разбухающих слоистых минералов или их встроек в смешаннослойные фазы, степень упорядоченности таких фаз и степень гидратированности слюд. На рис. 112 представлены фрагменты дифрактограмм одной пробы после указанных обработок, что позволило выявить в тонкой фракции содержание слюды и смешаннослойного хлорит-монтмориллонитового образования.

Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) основан на прямо пропорциональной зависимости интенсивности дифракционной картины каждой фазы от ее содержания в пробе. При этом, как правило[1], соотношение интенсивностей рефлексов каждой фазы остается постоянным, изменяется лишь их абсолютная величина, которая зависит как от содержания минерала в пробе, так и от общего фазового состава пробы. Дифракционные особен-

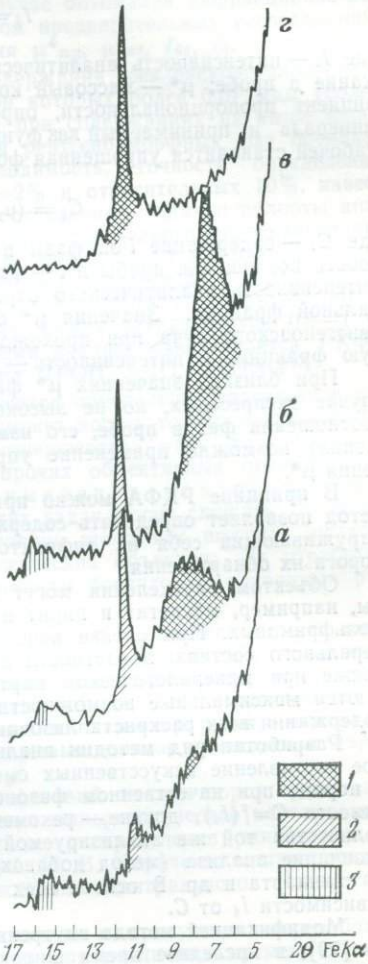


Рис. 112. Дифрактограммы глинистой фракции (0,001 мкм) пород гранитоидного типа:

а — исходная проба; *б* — ориентированный препарат; *в* — он же после насыщения этиленгликолем; *г* — он же после прокаливания при 550 °С
1 — монтмориллонит; *2* — гидрослюда; *3* — каолинит

[1] Исключение составляют случаи, когда фазы склонны к текстурированию, или когда реальная структура минерала искажена.

ности фазового состава принято характеризовать массовым коэффициентом поглощения рентгеновских лучей μ^*.

Зависимость интенсивности дифракционного отражения анализируемой фазы i от ее содержания в пробе имеет вид

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

где I_i — интенсивность аналитического отражения минерала; C_i — его содержание в пробе; μ^* — массовый коэффициент поглощения пробы; K_i — коэффициент пропорциональности, определяемый структурными особенностями минерала и принимаемый как функция μ_i^* чистого минерала — $K = \mu_i^* I^* \mu_{0i}^*$ Рабочей становится упрощенная формула

$$C_i = (\mu_{пр}^*/\mu_{oi})\,(I_i/I_{oi}),$$

где C_i — содержание i-ой фазы в пробе; $\mu_{пр}^*$ и μ_{0i}^* — коэффициенты массового поглощения пробы и i — фазы в мономинеральной фракции; I_i и I_{0i} — интенсивность аналитического отражения i-ой фазы в пробе и в мономинеральной фракции. Значения μ^* оцениваются по ослаблению первичного рентгеновского луча при прохождении его через пробу или мономинеральную фракцию, а интенсивность — непосредственно по дифрактограмме.

При близких значениях μ^* фаз пробы и допустимости именно в этом случае экспрессных, но не высокой точности результатов анализа (оценка соотношения фаз в пробе, его изменения по разрезу или в процессе обогащения) возможно применение упрощенной формулы $C_i = I_i/I_{0i}$ без определения μ^*.

В принципе РКФА можно применить к объектам любого типа. Этот метод позволяет определять содержание всех раскристаллизованных фаз, обнаруживающих себя на дифрактограмме, т. е. содержание которых выше порога их обнаружения.

Объектом определения могут быть только рудные составляющие породы, например, магнетит и пирит в железных рудах, шеелит и вольфрамит — вольфрамовых. При оценке качества руды и необходимости знания ее минерального состава, в частности для утилизации всех компонентов руды, а также при минералогическом картировании геологических объектов используются максимальные возможности РКФА, т. е. количественное определение содержания всех раскристаллизованных минералов породы.

Разработан ряд методик анализа. Одни предусматривают предварительное составление искусственных смесей тех минералов, которые установлены в породе при качественном фазовом анализе, и построение графиков зависимости $C = f(I_i)$, другие — рекомендуют введение добавочного (известного) количества той же анализируемой фазы в 10—20% и далее — графическое окончание анализа (метод добавок). Известны методы внешнего, внутреннего стандарта и др. В основе всех методов лежат предварительно оцененные зависимости I_i от C.

Модификацией метода внутреннего стандарта является метод Ф. Х. Чанга [79], в последнее время широко распространенный. В нем предлагается снимать матричный эффект введением в расчетную формулу заранее определенного коэффициента, равного $I_i/I_{ст}$ при весовых соотношениях фазы i и стандарта 1 : 1 Ф. Х. Чанг предлагает использовать в качестве стандарта одно вещество — корунд. Относительно этого стандарта оценено и опубликовано значение корундового числа $\varkappa_i$ для сильных рефлексов большинства минералов, что облегчает выполнение РКФА. Однако сам Чанг рекомендует для каждой серии анализов находить корундовое число экспериментально. Рабочая формула приобретает следующий вид:

$$C_i = K_i I_i / I_{ст} = (C_{ст}/\varkappa_i)\,[100/(100 - C_{ст})]\,(I_i/I_{ст}).$$

Метод предусматривает введение в анализируемую пробу весовых долей корунда, составляющих 20%, относительно дифракционных рефлексов которого оценивается I_i. Единый стандарт и известное $\varkappa$ позволяют проводить

РКФА в автоматическом режиме с выводом экспериментальных данных θ и I_i на перфоратор (и дополнительно на цифропечать) с последующей обработкой этих данных на ЭВМ по разработанным программам.

При низких содержаниях отдельных фаз разбавление стандартом нежелательно, так как исключает эти фазы из числа определяемых (они оказываются за порогом обнаружения). В этом случае оптимален дифракционно-абсорбционный метод с минимальным объемом предварительных исследований, требующий экспериментального определения $\mu^*_{пр}$, μ^*_{0i}, I_{0i}, I_0.

Метод РКФА применим для оценки содержания всех раскристаллизованных фаз, т. е. фаз, величина кристаллитов которых более 0,01 мкм (более высокодисперсные фазы рентгеноаморфны) при содержаниях их выше порога обнаружения. Содержание аморфных и рентгеноаморфных фаз оценивается по разнице 100% $-\Sigma C_i$. Воспроизводимость, точность определения содержания фазы в абсолютных долях 1—2% и относительных 10%, навеска — не более 100 мг, в зависимости от поставленных задач и полноты анализа. РКФА обязательно предшествует проведение полного корректного качественного фазового анализа с выделением свободных от наложения аналитических рефлексов всех фаз пробы, на что затрачивается 5—6 ч. На анализ одной пробы из серии однотипных по фазовому составу объектов после предварительного определения «корундовых чисел» затрачивается 0,5—1 ч; при анализе 5—6-компонентных смесей время анализа увеличивается. РКФА проводится только на дифрактометрах типа ДРОН, АДП, ДРОН-УМ.

Следует отметить, что рентгенографическое определение содержания отдельных минеральных фаз в глинах пока может носить только полуколичественный характер из-за структурного несовершенства этих фаз, формирования смешаннослойных образований и прочих объективных причин.

Примерами эффективности применения рентгеноструктурного анализа к решению практических задач могут служить: 1) серии работ по определению структурного состояния щелочных полевых шпатов; 2) минералогического картирования геологических объектов; 3) отработка оптимальных схем технологической переработки бокситов и оловянных руд гидростаннат-варламовитового типа.

Рентгенографическое определение структурного состояния полевых шпатов позволило Г. К. Кривоконевой и Г. П. Токсубаевой в 1971 г. выявить многостадийность (этапность) формирования Бом-Горхонского массива, а на примере редкометального рудопроявления Г. К. Кривоконева и А. А. Ашихмин в 1976 г. показали наложенный характер рудной минерализации, поскольку структурное состояние полевых шпатов вмещающих пород и рудного тела оказались аналогичными.

Количественный рентгеноструктурный фазовый анализ пород гранитоидного типа позволил В. В. Матиасу провести минералогическое картирование и представить графически пространственное распределение минералов на месторождениях Сибири. На основе РКФА И. В. Кириченко откартировала железорудное тело одного из месторождений Центрального Казахстана (рис. 113).

Применение рентгенографического анализа к продуктам переработки бокситов, изучение характера их изменения при различных времени и температуре спекания дает возможность разработать оптимальные условия переработки этого сырья при экономической эффективности в десятки тысяч рублей в год.

Особое значение рентгенографический анализ приобретает в настоящее время, когда дифрактометры сочетаются с ЭВМ, что позволяет проводить РКФА в автоматическом режиме, резко повышая надежность и производительность анализа как средства минералогического картирования и фазового контроля технологических процессов.

Внедрению рентгеноструктурного анализа в производственную практику призваны способствовать унифицированные методики анализа, утвержденные НСОММИ:

— методика рентгенографического определения структурного состояния щелочных полевых шпатов;

— дифрактометрическая методика анализа рентгеноаморфных органических образований типа битумов;

— рентгенометрическое определение палыгорскита в глинах методом подложки;

— практическое руководство по количественному минералогическому анализу цеолитсодержащих пород;

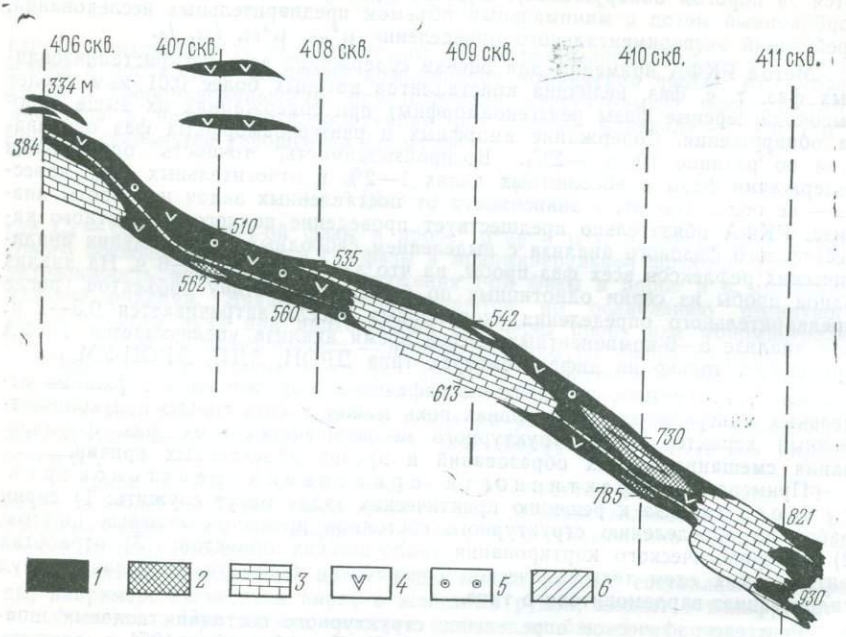


Рис. 113. Распределение магнетита по геологическому разрезу Алешкинского месторождения по данным РКФА И. Г. Кириченко

1 — магнетит; *2* — пирротин; *3* — кальцит; *4* — пирит; *5* — гранит; *6* — породообразующие минералы

— полуколичественное дифрактометрическое определение кварца и давсонита в черных породах.

Ряд методик рентгеноструктурного анализа опубликован в ежегодных сборниках «Рентгенография минерального сырья» и «Изучение строения и фазового состава минеральных объектов комплексом физических методов анализа».

24. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ

Под электронографией понимается метод исследования вещества, основанный на явлении дифракции электронов, аналогичном дифракции рентгеновских волн или нейтронов. По назначению этот метод подобен рентгенографии, но, как и последняя, имеет специфические особенности и возможности, связанные с физической природой лучей и характером их взаимодействия с веществом. Объектами исследования электронографии являются разнообразные тонкие пленки, поверхности твердых тел, газовые молекулы. По методике и характеру решаемых задач резко различаются электронография с высокой энергией электронов порядка 100 кВ, низкой — порядка 5 кВ и газовая электронография, предназначенная для изучения строения газовых молекул. Применительно к изучению минералов реальное значение имеет электронография с высокой энергией электронов.

Элементарная схема дифракции электронов представлена на рис. 114. Практически схема реализуется в вакуумном пространстве прибора и дополняется узлами, совершенствующими процесс дифракции. Поскольку электронные лучи доступны воздействию электронной оптики, то такими узлами могут быть электромагнитные или электростатические линзы. Простейшим по форме, но важнейшим по значению было предложение академика А. А. Лебедева — устанавливать конденсорную линзу между источником электронов и препаратом (см. рис. 114), чтобы фокусировать на экране как первичный,

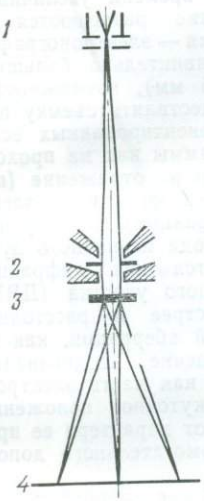


Рис. 114. Схема дифракций электронов.
1 — источник электронов и диаграмма; *2* — конденсорная линза; *3* — препарат; *4* — плоскость детектора дифракционной картины

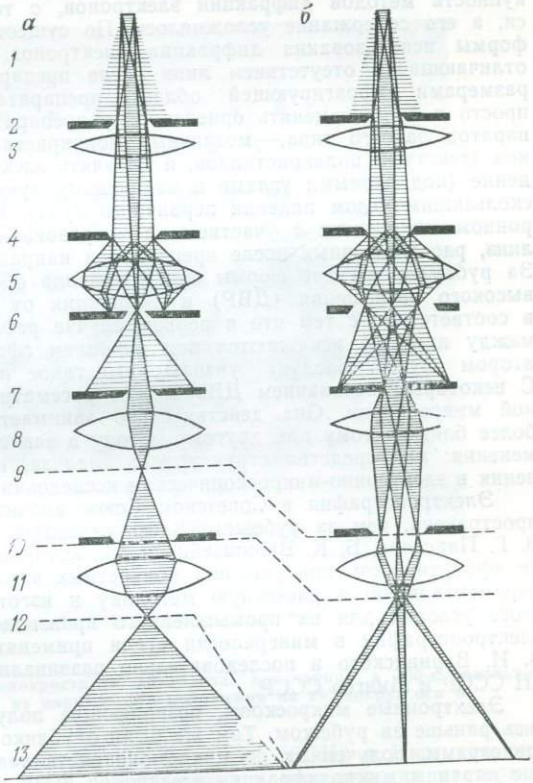


Рис. 115. Схема микродифракций электронов:
Отображение: *а* — препарата; *б* — дифракционной картины; *1* — источник электронов; *2* — диаграмма конденсора; *3* — конденсор; *4* — препарат; *5* — объектив; *6* — апертурная диаграмма, дифракционная картина; *7* — первая ступень изображения объекта, селекторная диафрагма; *8* — промежуточная линза; *9* — первая ступень изображения дифракционной картины; *10* — вторая ступень изображения объекта, ограничительная диафрагма проектива; *11* — проектив; *12* — вторая ступень отображения дифракционной картины; *13* — светящийся экран или фотослой

так и дифракционные лучи, повышая остроту рефлексов и разрешающую способность аппаратуры. Более сложная система линз положена в основу конструкции электронных микроскопов. В этих системах реализуются различные схемы дифракции электронов, из которых наиболее распространена схема получения дифракционной картины от некоторой области препарата, выделяемой в поле наблюдения электронного микроскопа, представленная на рис. 115. За рубежом она называется дифракция от выбранного участка, в Советском Союзе — микродифракция. Микродифракция представляет собой

1) сочетание микроскопии (электронной) и дифракции, 2) размер дифрагирующего участка в 1—2 мкм.

В последние годы появились электронные микроскопы, которые позволяют получать электронные лучи сечением в единицы нанометров или меньше. Такие тонкие лучи могут образовывать дифракционные картины от еще меньших участков, и подобная дифракция за рубежом иногда называется микродифракцией, а в СССР — микро-микродифракцией, или нанодифракцией.

Таким образом, объем понятия электронографии, охватывающего совокупность методов дифракции электронов, с течением времени увеличивался, а его содержание усложнялось. По существу, четко разделяются две формы использования дифракции электронов. Первая — электронография, отличающаяся отсутствием линз после препарата, сравнительно большими размерами дифрагирующей области препарата (2—5 мм), возможностью просто и легко изменять ориентировку препарата, осуществлять съемку препаратов разного типа,— мозаичных монокристаллов, ориентированных осадков (текстур), поликристаллов, и получать электронограммы как на прохождение (под разными углами к падающему лучу), так и на отражение (под скользящим углом падения первичного луча). Вторая — дифракция в электронном микроскопе с участием в образовании дифракционной картины линз, расположенных после препарата в направлении хода первичного луча. За рубежом эти две формы соответственно обозначаются как дифракция высокого разрешения (ДВР) и дифракция от выбранного участка (ДВУ), в соответствии с тем что в первом случае рефлексы острее и расстояния между ними не искажаются под влиянием сферической аберрации, как во втором случае. Следует указать, что такое подразделение неоднозначно. С некоторым основанием ДВУ может рассматриваться как часть электронной микроскопии. Она действительно занимает промежуточное положение, более близкое тому или другому методу в зависимости от характера ее применения: как средства структурного анализа, или вспомогательного дополнения в электронно-микроскопическом исследовании.

Электронография в Советском Союзе значительно более развита и распространена, чем за рубежом. Здесь сказалась роль выдающихся ученых З. Г. Пинскера, Б. К. Вайнштейна и др., которые не только демонстрировали ее эффективность при решении конкретных задач, но и разрабатывали экспериментальную и расчетную методику и изготовляли приборы, создав в итоге условия для их промышленного производства. В частности, методы электронографии в минералогии стали применяться по инициативе акад. В. И. Вернадского и последовательно развивались в различных институтах АН СССР и Мингео СССР.

Электронные микроскопы, позволяющие получать ДВУ-картины, появились раньше за рубежом. Там же были опубликованы первые примеры электронограмм, полученных от микромонокристаллов. В Советском Союзе первые картины микродифракции электронов были получены с помощью электронного микроскопа в 400 кВ, сконструированного и созданного под руководством Н. М. Попова [11]. Позднее методом микродифракции был выполнен ряд исследований тонкодисперсных минералов [76]. Получила свое дальнейшее развитие методика расшифровки и расчета электронограмм монокристаллов, трубчатых и призматических кристаллитов (свойственных хризотилам и галлуазиту) [76]. Наиболее высокие достижения были продемонстрированы в полном определении кристаллических структур ряда минералов (гибридных, трехрядных ленточных [20]).

АППАРАТУРА, ТИПЫ ПРЕПАРАТОВ И ДИФРАКЦИОННЫЕ КАРТИНЫ. ЗАДАЧИ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И МИКРОДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Методы дифракции электронов, применяемые в электронографии, а не как ответвление от электронной микроскопии, не были длительное время обеспечены аппаратурой. В настоящее время такая аппаратура создана и

выпускаются 3 типа приборов, предназначенные для: 1) изучения пленок (тончайших слоев, осадков) и поверхностей твердого тела «быстрыми электронами» при ускоряющих напряжениях V в десятки — сотни киловольт; 2) дифракции «медленных электронов» V — сотни — тысячи вольт; 3) изучение газов.

Для электронографического исследования минералов необходимы приборы первого типа. Первоначально выпускались ограниченные серии электронографов: ЭМ-4 и ЭГ, разработанные соответственно в Государственном ор-

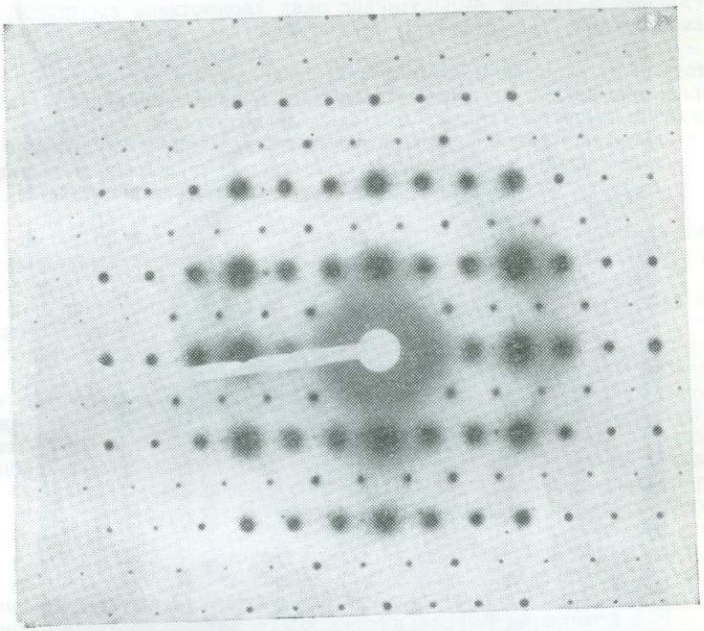


Рис. 116. Электронограмма монокристалла лизардита, полученная в 400-киловольтном электронографе после поворота из нормального положения на 20° вокруг оси b

дена Ленина оптическом институте им. Вавилова (ГОИ) и Институте кристаллографии (ИК) АН СССР и изготовленные в механических мастерских. Электронограф ЭМ-4 малогабаритный, удобный в эксплуатации благодаря оригинальному размещению узлов по вертикали с электронной пушкой внизу, камерой образца в средней части на уровне рук оператора и экраном-фотокамерой наверху на уровне глаз. Препаратодержатель для 7 препаратов и камера на 12 фотопластинок делали прибор оперативным и производительным. С помощью двухлинзового конденсора обеспечивались высокая острота и разрешение рефлексов. Единственным ограничением было высокое ускоряющее напряжение в 40 кВ. Электронограф ЭГ был горизонтальным, имел ускоряющее напряжение 60 кВ и большие размеры экрана и фотопластинок (13×18 см²), что было выгодно для структурного анализа. Эти приборы сыграли важную роль, так как обеспечили потребность в них и утвердили электронографию как эффективный метод исследования, способствуя наступлению следующего этапа приборостроения — промышленному выпуску электронографов, рассчитанных на ускоряющее напряжение в 100 кВ. В дальнейшем появились электронографы ЭР-100, ЭРМ-100, в которых помимо фотографической была реализована непосредственная регистрация интенсивностей с использованием сцинтилляторов и фотоумножителей, способ-

ствующая повышению точности и производительности структурных исследований.

Для выполнения микродифракционных исследований пригодны любые современные трансмиссионные электронные микроскопы (ТЭМ), поскольку их неотъемлемым элементом является расположенная между объективом и

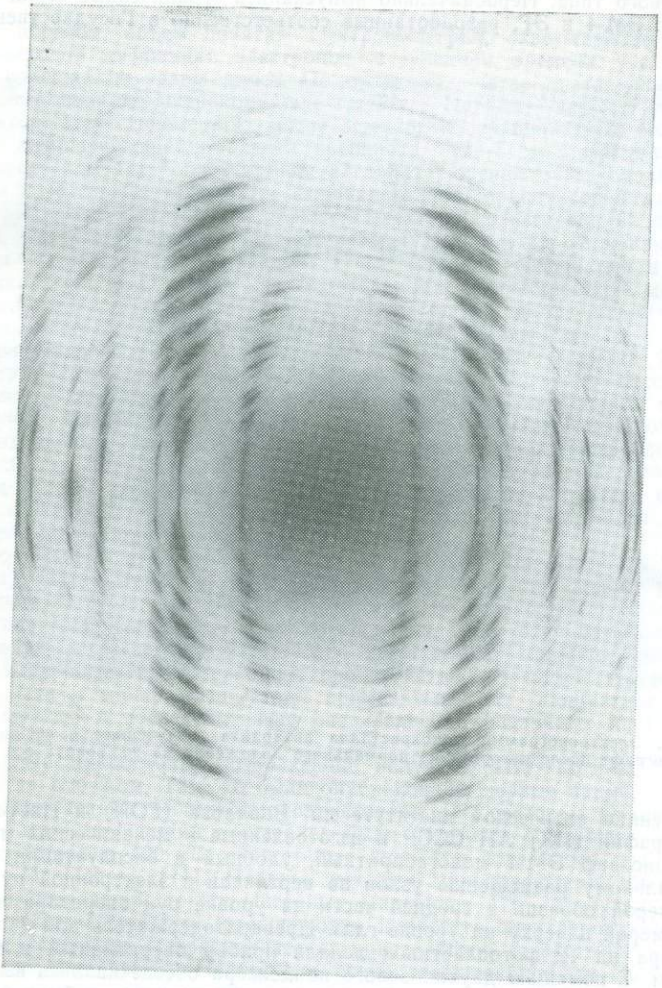


Рис. 117. Электронограмма текстуры накрита, полученная в 400-киловольтном электронографе при угле наклона 70°

проективом промежуточная линза, способная переносить для воспроизведения на экране как изображение, так и дифракционную картину объекта. В распоряжении лабораторий имеются как отечественные ТЭМ, так и разнообразные импортные приборы и прежде всего приборы японской фирмы JEOL, затем электронно-оптические установки EF, выпускавшиеся в ГДР и совмещавшие функции электронного микроскопа и электронографа за счет

переноса объектодержателя из положения перед объективом в положение после проектива.

Для электронографических исследований огромное значение приобрел созданный под руководством Н. М. Попова уникальный прибор в 400 кВ, который может быть смонтирован по схемам как электронного микроскопа, так и электронографа. С 1968 г. он эксплуатируется исключительно как электронограф, так как для электронно-микроскопических исследований, включающих также микродифракцию, вполне можно воспользоваться мегавольтными электронными микроскопами. В то же время применение дифракции «сверхбыстрых электронов» дало значительный эффект и способствовало повышению качества электронограмм (рис. 116, 117), разнообразию и точности получаемых результатов.

При исследовании минералов препаратами обычно служат выделяемые из суспензий тончайшие осадки дисперсного вещества на пленки-подложки. В таких препаратах неизометричные частицы имеют некоторую преимущественную ориентировку; пластинчатые частицы располагаются наиболее развитой гранью параллельно подложке, а игольчатые — направлением оси удлинения. Изометричные частицы могут быть произвольно-случайной ориентировки.

Отмеченное обстоятельство влечет за собой разные последствия для типа дифракционных картин. В электронографе в сечение падающего электронного пучка (2—5 мм) попадает большое число кристалликов (1 мкм), которые при произвольной ориентировке образуют поликристалл. Его обратная решетка, которая служит вспомогательным промежуточным звеном, связывающим дифрагирующий объект (составленный из кристаллических решеток кристаллов, участвующих в дифракции) и дифракционную картину, является результатом вращения обратной решетки отдельного монокристаллика вокруг неподвижной точки — нулевого узла, начала координат. Поэтому решетка представлена концентрическими сферами. В связи с малой длиной волны потока быстрых электронов электронограмма может рассматриваться как проходящее через нулевой узел плоское сечение обратной решетки, перпендикулярное первичному лучу. Она состоит из концентрических колец hkl радиусами $r=L\lambda/d_{hkl}$ (L — расстояние от препарата до экрана, λ — длина волны, hkl — индексы, а d_{hkl} — соответствующее межплоскостное расстояние для узловых плоскостей кристаллической решетки, результатом отражения от которых являются рефлексы на дифракционных картинах). Дифракционными особенностями таких картин являются радиусы r или получаемые из них значения $d=L\lambda/r$ и интенсивности I рефлексов. В этом отношении они подобны порошковым рентгенограммам и отличаются только более простой связью радиусов рефлексов и значений межплоскостных расстояний d. Учитывая, что длина электронной волны в десятки раз меньше, чем у рентгеновских лучей, можно получить дифракционные кольца для более дисперсных веществ с меньшей структурной упорядоченностью, тогда как по данным рентгеновской дифракции они представляются аморфными, т. е. рентгеноаморфными. Таким образом, дифракция электронов сместила границы кристаллического состояния для рентгеноаморфных гидроксидов, например железа и марганца. Размеры кристалликов этих соединений порядка единиц нанометров, и поэтому даже выделяемые по микродифракции микроучастки препарата являются поликристаллическими агрегатами, дающими кольцевые картины, позволившие идентифицировать структурные модификации, а в некоторых случаях и выделить самостоятельные минеральные виды.

Однако в тонком осадке электронографического препарата частицы все же имеют какую-то предпочтительную ориентировку. Для тонкодисперсных веществ одним из факторов малых размеров кристаллов является резко выраженная анизотропия сил связи, и, как следствие, спайность по определенным плоскостям, приводящая к пластинчатой или игольчатой форме кристаллов. Ориентируясь наиболее развитой гранью параллельно плоскости подложки, но будучи беспорядочно повернутыми вокруг нормали к этой грани или подложке, кристаллики образуют текстурированный препарат. Обратная решетка такой текстуры представляет собой тело вращения

обратной решетки монокристалла вокруг прямой — нормали к ориентирующейся параллельно подложке грани. Узловые прямые, параллельные оси вращения, описывают круговые цилиндры, а узлы вдоль этих прямых превращаются в кольца, лежащие на цилиндрах. Как изображение плоского сечения обратной решетки, электронограммы от текстур в общем случае представляют собой совокупность эллипсов, по которым группируются рефлексы (см. рис. 117). В предельном случае, когда препарат перпендикулярен пучку (угол наклона препарата $\varphi=0$), эллипсы вырождаются в концентрические кольца, радиусы которых относятся к рефлексам, лежащим в плоскости, перпендикулярной оси текстуры, проходящей через нулевой узел. Хотя внешне она имеет такой же вид, что и электронограмма поликристалла, но фактически не содержит всех рефлексов, соответствующих узлам обратной решетки, находящимся вне указанной плоскости. В другом предельном случае, когда препарат параллелен электронному пучку $\varphi=90°$, эллипсы вырождаются в пары параллельных прямых. Практически такие электронограммы в случае пластинчатой текстуры препарата получить нельзя.

Возможность получения электронограммы от текстур имеет большое значение для решения разных задач. В таких картинах рефлексы закономерно распределены в двух измерениях, поэтому среди них меньше совпадающих рефлексов и они легче индуцируются. По дифракционным картинам можно установить черты сходства и различия минералов, близких по геометрии ориентирующейся плоскости (базиса текстуры) и различающихся в направлении (оси текстуры), перпендикулярном этой плоскости. Часто разными эллипсами представлены рефлексы, чувствительные и нечувствительные к смене или нарушениям порядка чередования слоев или каких-либо других плоских фрагментов структуры. В силу этих особенностей применение электронографии особенно полезно при изучении слоистых минералов: их идентификации в чистом виде и смесях, выявлении тонких отличий, характерных для отдельных образцов какого-либо минерального вида, исследовании политипии и полном определении кристаллических структур, включающем расчет координат атомов и межатомных расстояний. Ограничения в использовании электронограмм от текстур связаны с отсутствием весьма важных для слоистых структур базальных отражений, теоретически появляющихся при углах φ, близких 90°. Необходимо также учитывать специфику электронографического эксперимента, проходящего в условиях вакуума и под электронным облучением, когда слабо связанные молекулы H_2O могут удаляться из структуры. Поэтому данные по таким минералам, как смектиты (монтмориллониты), получаются для состояния, не совпадающего с природным. Правда, они имеют большое познавательное значение, так как при обезвоживании, особенно если скомбинировать его с обменом катионов, слои располагаются более определенно и упорядоченно. Дифракционная характеристика становится более выразительной, доступной расчетам, ведущим к более полной и детальной структурной информации.

Метод электронографии больше всего применяется к исследованию всевозможных слоистых силикатов: слюд, каолиновых и серпентиновых минералов, пирофиллитов, тальков, смектитов и хлоритов в качестве как самостоятельных объектов, так и основных составляющих глин. Успешным было также исследование и других минералов со слоистой или псевдослоистой структурой, как, например, графита, молибденита, астрофиллита, палыгорскита и сепиолита. Несмотря на ограниченность круга объектов, применение электронографии при изучении этих минералов оказалось чрезвычайно эффективным ввиду их разнообразия, широкого распространения в природе, тесной взаимосвязи с природными процессами, определяющей их типоморфное значение, а также в связи с тем что этим методом можно решать задачи, недоступные или малодоступные повсеместно распространенному рентгеновскому методу.

При работе методом микродифракции произвольная ориентировка микрокристалла носит случайный характер, и соответствующая точечная электронограмма может быть либо сложной для индицирования и интерпретации, либо мало полезной. При преимущественной ориентировке макрокристаллов дифракционная и структурная информация может быть важной и интерес-

ной, но ограниченной лишь набором рефлексов, заключенном в доступных съемке электронограммах. Для преодоления этих трудностей и ограничений, с одной стороны, были усовершенствованы методы расчета электронограмм, распространенные на кристаллы низкой, в том числе и триклинной, симметрии и в произвольной ориентировке, а с другой, созданы гониометрические устройства для изменения в широких пределах ориентировки кристаллов. Они должны удовлетворять высоким требованиям к точности изготовления, подвижности и оперативности, так как при больших увеличениях незначительный поворот может увести выбранную микрочастицу из поля наблюдения.

Получаемые по схеме микродифракции точечные электронограммы, изображающие координатные плоскости обратной решетки, представляют собой непосредственную характеристику кристаллических решеток, особенно ценную, когда вещество имеет высокую дисперсность и монокристаллы для рентгеноструктурного исследования выделить невозможно. Эти картины могут использоваться сами по себе, как источник тех или иных структурных данных, и как вспомогательное средство, облегчающее расшифровку и расчет дифракционных картин другого типа — электронограмм от текстур или порошковых рентгенограмм, содержащих более полные наборы рефлексов, благодаря возможности учитывать ориентировочные значения и соотношения по крайней мере двух параметров решетки. В электронограммах монокристаллов отображаются параметры решеток (по крайней мере два периода и угол между ними), тонкие особенности (например, сверхпериоды) и нарушения структур, не проявляющиеся в картинах другого типа. Если распределение интенсивностей воспроизводится как одно и то же для разных кристаллов, не искажается эффектами динамического рассеяния и вторичной дифракции, то его можно использовать для построения проекций структуры с помощью синтезов Фурье. Последнее пока удалось выполнить для ограниченного числа благоприятных случаев.

Более полные структурные данные можно извлечь из картин микродифракции, когда они относятся к агрегатам частиц и плохо окристаллизованным веществам. Так, например, от агрегатов галлуазита и трубчатых кристаллитов хризотила получаются максимально выразительные и полные дифракционные картины, какие только возможны для этих объектов. По ним эти минералы, как правило, не только однозначно идентифицируются, но кроме того, устанавливаются многие их индивидуальные отличия, касающиеся морфолого-кристаллографических особенностей, взаимного расположения слоев, определяющего их политипию. Диффузные рефлексы в картинах хризоколлы или ферроксигита, будучи распределенными в двух измерениях, позволили вывести структурные модели этих минералов, крайне структурно несовершенных.

Таким образом, электронография позволяет получить структурную характеристику, относящуюся, по крайней мере, к тонкой фракции вещества, если вещество неоднородно по размерам частиц. Эта характеристика отражает особенности решеток и структуры по всем трем измерениям. Микродифракция выявляет локальную, чаще всего двумерную структурную характеристику, которая частично имеет тот же смысл, что и интегральная, особенно если обе формы дифракции электронов используются совместно, дополняя друг друга, но наиболее существенно использование микродифракции для установления однородности-неоднородности минералов. В избранных локальных участках могут проявляться тонкие структурные вариации, фиксироваться более высокая степень упорядоченности, в частности обнаруживаться черты кристаллического состояния, когда вещество в целом аморфное.

ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОНОГРАММ

Основой расчета электронограммы служит образ обратной решетки, параметры которой связаны известными соотношениями с параметрами исследуемой кристаллической («прямой») решетки, и то обстоятельство, что электронограмма изображает проходящее через нулевой узел плоское сечение обратной решетки, перпендикулярное первичному лучу электронов.

В практике электронографических исследований были разработаны рациональные формы описания прямой и обратной решеток и установлены новые формы связи между ними.

Пусть электронному пучку перпендикулярна плоскость с периодами a, b и углом γ между ними. Третий период c характеризуется абсолютной c и вместо углов α, β — компонентами x_n и y_n его нормальной проекции c_n на плоскость ab по осям a и b,

$$x_n = [(c/a)\,(\cos\beta - \cos\alpha\cos\gamma)]/\sin^2\gamma,$$
$$y_n = [(c/b)\,(\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma]/\sin^2\gamma.$$

Соответственно обратная решетка (a^*, b^*, c^*, α^*, β^*, γ^* параметры решетки) монокристалла представляется как двумерная совокупность узловых прямых, параллельных c^*, характеризуемая двумерной сеткой hk точек пересечения прямыми перпендикулярной им плоскости ab. Такая сетка задается двумя периодами $1/a\sin\gamma$, $1/b\sin\gamma$ и углом $\gamma' = \pi - \gamma$ между ними и не зависит от пространственных параметров решетки. Вдоль каждой узловой прямой с периодом c^* чередуются узлы, имеющие постоянные индексы hk и переменные l. Начальный угол $hk0$ отстоит от плоскости ab на расстоянии

$$ha^*\cos\beta^* + kb^*\cos\alpha^*,$$

причем оказывается, что

$$a^*\cos\beta^*/c^* = -x_n, \qquad b^*\cos\alpha^*/c^* = -y_n.$$

Обратная решетка текстуры есть тело вращения обратной решетки монокристалла вокруг оси c^*. Узловые прямые hk описывают коаксиальные цилиндры радиусами

$$R_{hk} = (1/\sin\gamma)\,(h^2/a^2 + k^2/b^2 - 2hk\cos\gamma/ab)^{1/2},$$

а отдельные узлы превращаются в кольца, лежащие на цилиндрах, отстоящие от плоскости ab на расстоянии

$$D^* = ha^*\cos\beta^* + kb^*\cos\alpha^* + lc^*.$$

Изображение плоского сечения обратной решетки электронограммы монокристалла описывается как двумерная сетка hk с проведенной в ней системой прямых $l = n\,(n = 0, \pm1, \pm2)$. Сетка характеризуется двумя периодами, пропорциональными $1/(a\sin\gamma\cos\psi_h)$, $1/(b\sin\gamma\cos\psi_k)$, и углом γ'' между ними, где ψ_h, ψ_k — углы, образуемые направлениями $0h$, $0k$ в плоскости электронограммы с плоскостью ab, а $\cos\gamma'' = \sin\psi_h\sin\psi_k - \cos\psi_h\cos\psi_k\cos\gamma$. Прямые с постоянными l определяются равенствами

$$\rho_h h + \rho_k k = l,$$

где:

$$\rho_h = (c/a\sin^2\gamma)\,(\operatorname{tg}\psi_h\sin\Omega - \cos\gamma\cos\alpha + \cos\beta),$$
$$\rho_k = (c/b\sin^2\gamma)\,(\operatorname{tg}\psi_k\sin\Omega - \cos\gamma\cos\beta + \cos\alpha),$$

а

$$\sin\Omega = (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}.$$

Углы ψ_h, ψ_k находят по искажению геометрии электронограмм при разных наклонах кристаллов. Применяя приведенные формулы, можно определить элементарные ячейки. При более высокой симметрии решеток все эти формулы существенно упрощаются.

В произвольном случае электронограмму монокристалла можно рассматривать и как сечение двумерных совокупностей узловых прямых, параллельных осям a^* или b^* с соответствующей переменой обозначений и индексов в приведенных формулах (рис. 118).

Аналогичным образом электронограмма пластинчатой текстуры описывается как совокупность эллипсов hk с малыми осями $b_{hk}=L\lambda R_{hk}$, на которых рефлексы лежат на расстояниях от малых осей

$$D_{hkl}=L\lambda D^*/\sin\varphi=hp+ls+lq.$$

По значениям b_{hk} вычисляются a, b, γ; в результате анализа D — величины p, s, q. Принимая во внимание, что $p/q=-x_n$, $s/q=-y_n$, определив $d_{001}=L\lambda/q$, можно найти $c_n=[(x_na)^2+(y_nb)^2+2x_ny_nab\cos\gamma]^{1/2}$, $c=(c^2{}_n+d^2{}_{001})^{1/2}$, а вслед за тем и углы α, β, имея в виду, что $\cos\alpha=(x_na\cos\gamma+y_nb)/c$, $\cos\beta=(x_na+y_nb\cos\gamma)/c$.

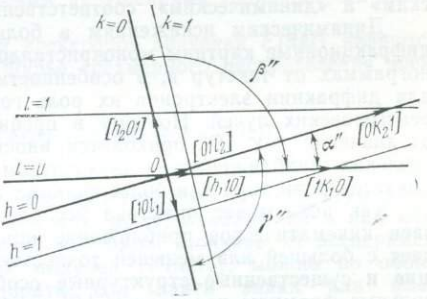


Рис. 118. Три возможности представления электронограммы произвольно ориентированного монокристалла как плоских сечений узловых рядов обратной решетки (параллельных a*, b* или c*)

Приведенные выражения для b_{hk}, D_{hkl} служат основой для индицирования рефлексов. Определение элементарных ячеек и индицирование рефлексов составляют существо геометрического анализа электронограмм.

Другая характеристика электронограмм — относительные интенсивности рефлексов — зависит от нескольких факторов. Интенсивность I — какого-либо рефлекса hkl, являющегося изображением узла обратной решетки hkl (индексы рефлекса и координаты угла в системе обратной решетки a^*, b^*, c^* совпадают) зависит от интенсивности первичного луча I_0, структуры-факторы $F(hkl)$ — рассеивающей способности элементарной ячейки в направлении рефлекса hkl и участвующего в дифракции объема кристалла (числа рассеивающих элементарных ячеек). Кроме того, на интенсивность влияет разброс ориентировок блоков реального кристалла или кристалликов, составляющих агрегат. Чем меньше размеры областей, в которых атомы рассеивают волны согласованно (когерентно), и чем больше размеры элементарных ячеек, а атомы легче, тем лучше соблюдается пропорциональность интенсивности величине $|F|^2$. Дифракционные рефлексы образуются преимущественно за счет первичного луча и рассеяние волн веществом обозначают как кинематическое. Когда упомянутые условия не соблюдаются, процесс рассеяния волн усложняется. Дифрагированные волны (электроны) до выхода из кристалла испытывают многократное рассеяние, так что каждый раз при этом дифрагированный луч действует как первичный, образует свои дифракционные лучи, которые начинают играть роль первичных. В образовании каждого рефлекса участвуют волны и от других дифракционных лучей, и рассеяние обозначают как динамическое. Элементарной формой динамического рассеяния является вторичная дифракция, когда каждый дифракционный луч, образованный от первичного, дает свои дифракционные картины. Если вторичная дифракция происходит в одном монокристалле, то она приводит к некоторой нивелировке интенсивностей, которые могли иметь место при кинематическом рассеянии, так как рефлексы первичной и вторичных картин совпадают. При этом слабые рефлексы больше получают, чем отдают, а сильные больше теряют в процессе вторичной дифракции. Если объект по ходу лучей состоит из двух (или нескольких) частей, имеющих относительный разворот вокруг нормали к граничной плоскости, или различающихся своими периодами параллельно этой плоскости, то вторичные рефлексы попадают в промежутки между рефлексами и иногда делят их вдоль каких-либо направлений на целое число интервалов.

Процессы динамического рассеяния могут в итоге привести к весьма сложным дифракционным картинам, в которых может исчезать первичный (нулевой) рефлекс, а вместо точечных рефлексов монокристалла наблюдаться так называемые Кикучи-линии и полосы. Если геометрия дифракционных картин сохраняется, то из-за динамических эффектов нарушаются те простые соотношения, которые определяются кинематическим законом рассеяния. Одним из признаков наличия динамических эффектов является пропорциональность интенсивностей первой степени $|F|$, или эта зависимость может оказаться промежуточной, выражаясь двумя слагаемыми, «кинематическим» и «динамическим», соответственно пропорциональными $|F|^2$ и $|F|$.

Динамическим искажениям в большей степени подвержены точечные дифракционные картины монокристаллов, меньше они ощущаются в электронограммах от текстур и, в особенности, в картинах поликристаллов. Однако для дифракции электронов их роль гораздо больше, чем для дифракции рентгеновских лучей. Поэтому в прецизионных исследованиях при переходе от значений I к $|F|$ приходится вносить поправки, осуществляемые в нескольких приближениях,— двухлучевом и многолучевом, при которых учитывается роль двух или более сильных пучков электронов.

Как показывает практика исследований, в огромном разнообразии случаев кинематическое приближение применимо или полезно, так как позволяет с большей или меньшей точностью выявлять если не детальные, то общие и существенные структурные особенности. Точные значения I и правильные формулы перехода к $|F|$ особенно нужны при полном определении структур с задачей получения точных координат атомов и межатомных расстояний, выявлении легких атомов, вплоть до атомов водорода. Однако уже для идентификации типа слоев, существенных особенностей их взаимного расположения, достаточных для диагностики слоистых силикатов и их политипных модификаций, можно воспользоваться грубыми, даже качественно оцениваемыми соотношениями интенсивностей типа слабый — сильный, сильнее — слабее.

При анализе электронограмм минералов оправдались выведенные Б. К. Вайнштейном в 1956 г. формулы для локальных интенсивностей, в которых значение I относится к точке внутри пространственно протяженного узла обратной решетки или соответствующего ему рефлекса электронограммы. Это значение обратно пропорционально степени «размазывания» узла из-за разброса ориентировок кристаллов или их блоков. Оно тем меньше, чем дальше узел обратной решетки отстоит от ее начала. Для монокристалла, текстуры и поликристалла степень «размазывания» характеризуется величинами r_{hkl}, r_{hkl}, r_{hko}, r^2_{hkl}. Если радиусы узлов r заменить на пропорциональные им обратные величины соответствующих значений межплоскостных расстояний d, то величина $|F(hkl)|^2$ в указанных трех случаях пропорциональна величинам I_{hkl}/d_{hkl}, $I_{hkl}/pd_{hki}d_{hko}$, I_{hkl}/pd^2_{hkl}, где p — фактор повторяемости, равный числу рефлексов данного типа, совпадающих в одном дифракционном пятне (например, в случае моноклинной решетки при h, k, $l=0$ для текстуры в одной дуге совпадают рефлексы hkl и $h\bar{k}l$, $p=2$, для поликристалла одинаковый радиус имеют рефлексы hkl, $h\bar{k}l$, $\bar{h}kl$, $\bar{h}\bar{k}l$, $p=4$).

Указанная связь между интенсивностями I_{hkl} и структурными амплитудами $F(hkl)$ используется при решении разных задач электроно-графического анализа. Каждой структуре, определяющей индивидуальность вещества, его свойства и своеобразие, в частности, индивидуальность каждого минерала, в соответствии с координатами x_j, y_j, z_j атомов A_j, обладающих рассеивающей способностью f_j, соответствуют структурные амплитуды $F(khl=\Sigma f_j \exp(hx_j+ky_j+lz_j)$. Поэтому для минералов с известной структурой можно заранее определить вычисленные значения $F(hkl)$, а следовательно, и интенсивности I_{hkl} рефлексов, расположенных в дифракционной картине в соответствии с геометрией решеток (параметрами элементарных ячеек). Сопоставляя экспериментальные и теоретические особенности геометрии и интенсивностей дифракционных картин, можно идентифицировать минералы, их структурные, в частности, политипные модификации.

Для веществ с неизвестной или предположительной структурой можно проверять разные варианты структурных моделей. В этом существо метода

проб и ошибок с целью определения вероятной структурной модели. Совершенной формой этого метода является идентификация способа наложения слоев для политипных структур, когда для какого-либо минерала выводится семейство политипных структур. При этом для них подсчитываются позиции и интенсивности рефлексов, значения которых записываются в таблицы. Сравнивая с ними реальные дифракционные картины можно распознавать не только отдельные модификации, но и их смеси, обладающие как совершенной структурой, так и состоящие из предельно малых, плохо сформировавшихся кристаллов со значительными нарушениями однородности и периодичности структур.

Имея в виду, что при дифракции электронов значения $F(hkl)$ являются коэффициентами разложения в ряду Фурье трехмерного распределения электрического потенциала структур

$$\varphi(x, y, z) = \sum_{h,k,l} F(hkl) \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)],$$

можно осуществлять прямое определение кристаллических структур в результате построения синтезов Фурье для $\varphi(x, y, z)$; нахождения в них максимумов, отвечающих координатам x, y, z атомов. Получив из экспериментальных интенсивностей I_{hkl} значения модулей $|F(hkl)|$, можно по общей методике структурного анализа подобрать или найти знаки или фазы $F(hkl)$. Эта задача решается тем успешней, чем совершенней структура, больше дифракционный набор рефлексов и чем точнее измерены их интенсивности.

Дифракционные характеристики различных слоистых силикатов, выражаемые электронограммами от текстур, приведены в работе [11] в виде таблиц значений $\Sigma|F|^2$, перечисленных в последовательностях и на уровнях, соответствующих относительным позициям рефлексов вдоль эллипсов электронограмм от текстур. Такие таблицы фактически представляют собой числовые схемы электронограмм от текстур, но приближенно они характеризуют и особенности порошковых рентгенограмм, если учесть, что в них положения соответствуют радиусам рефлексов (расстояния от центра) и что рефлексы с индексами hk какого-либо эллипса могут перемежаться рефлексами с другими hk и с радиусами, находящимися в том же интервале значений.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Важной чертой диагностики минералов по электронограммам от текстур является то, что для этой цели используются не сами представленные в них дифракционные характеристики, а выражаемая ими структурная информация, существенная часть которой воспринимается чисто визуально. Эффективность электронографического метода ярко иллюстрирует применение его при изучении феррипирофиллита. На электронограммах от текстур исследованных образцов отображены и могли быть восприняты визуально: 1) структурная однородность (мономинеральность) вещества; б) его принадлежность к слоистым силикатам; 3) тип слоев (2 : 1); 4) их диоктаэдричность; 5) расположение слоев не по слюдистому, а по пирофиллитовому закону; 6) двухслойная моноклинная политипная модификация $2M$, $-s_3s_3t_2s_3s_3t_4$.

Элементарные измерения позволили определить параметры решетки $a = 0{,}526$; $b = 0{,}91$; $c = 1{,}91$ нм, $\beta = 95{,}5°$, которые близки, но все же существенно отличаются от характерных параметров для талька. Их можно было расшифровать лишь при учете данных химического анализа как вызванные заселением октаэдрических позиций почти исключительно катионами Fe^{3+} в соответствии с идеальной формулой $Fe_2^{3+}[Si_4O_{10}](OH)_2$. Таким образом, из трактовки электронограмм следует: 1) идентификация слоистого силиката, означающая в данном случае открытие нового минерала; 2) определение политипии минерала; 3) установление структурной модели минерала. Эти результаты имели важное значение для структурной минералогии слоистых силикатов.

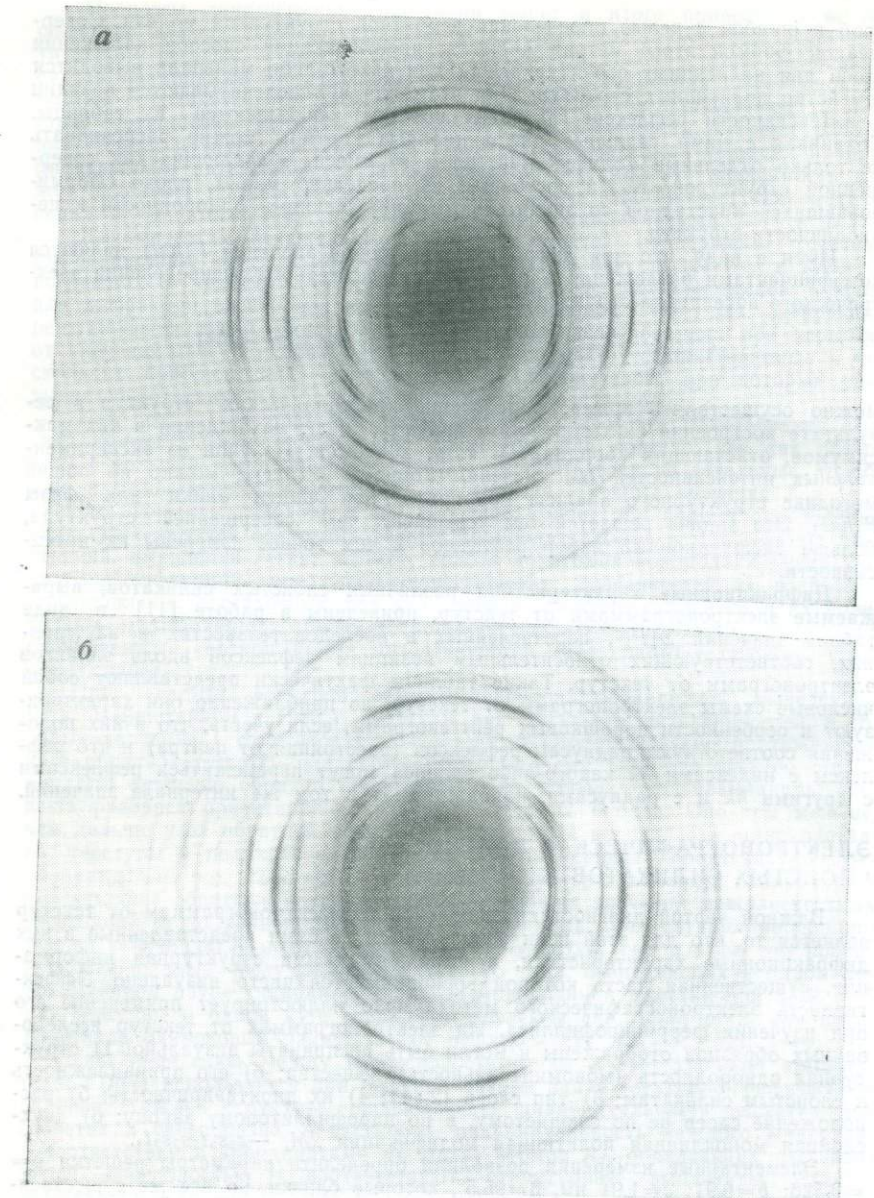
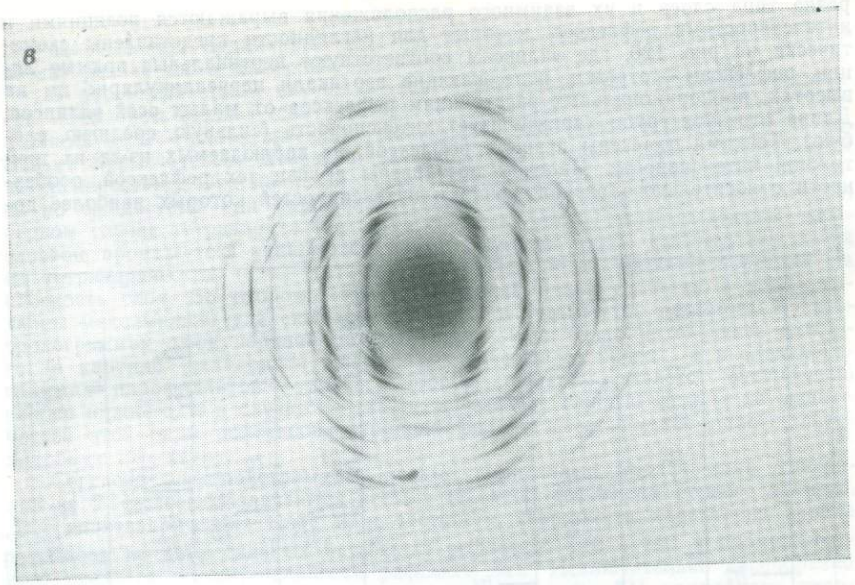
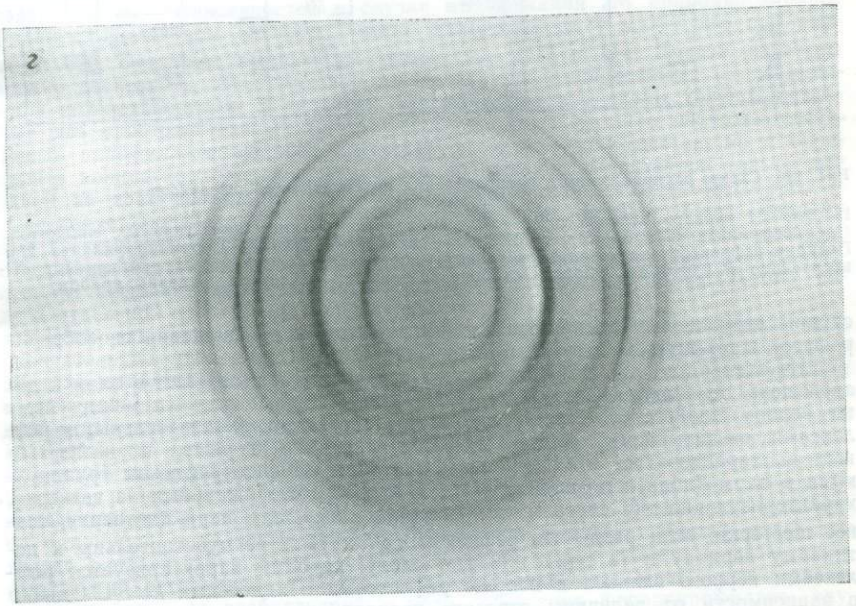


Рис. 119. Электронограммы текстур слоистых силикатов: пирофиллита (а), талька (б), селадонита (в), феррипирофиллита (г)

На рис. 119 приведены электронограммы текстур пирофиллита, талька, селадонита и феррипирофиллита. Все они характеризуются единой совокупностью эллипсов, характерной для всех слоистых силикатов. При экспери-





ментальной съемке в одних и тех же условиях наблюдаемые ограниченные различия длин малых осей эллипсов отвечают вариациям параметров a, b в известных для слоистых силикатов пределах. Различия между ди- и триоктаэдрическими слоистыми силикатами выражаются, например, в соотношениях интенсивностей шестого и седьмого эллипсов, демонстрируемых в электронограммах пирофиллита и талька: у триоктаэдрических слоистых силикатов рефлексы седьмого эллипса выражены значительно слабее. Своеоб-

разие типа слоев и их взаимного расположения выражаются позициями и интенсивностями рефлексов, которые для наглядности представлены схематически на рис. 120, где эллипсам соответствуют вертикальные прямые линии, рефлексам — отрезки, пересекающие вертикали перпендикулярно им на высотах, пропорциональных расстояниям рефлексов от малых осей эллипсов. Длина отрезков грубо характеризует интенсивность (сильную, среднюю, слабую). Точками отмечены позиции рефлексов, не наблюдаемых из-за их ничтожной интенсивности. Индексы поставлены вблизи тех рефлексов, особенности относительного расположения и интенсивностей которых наиболее до-

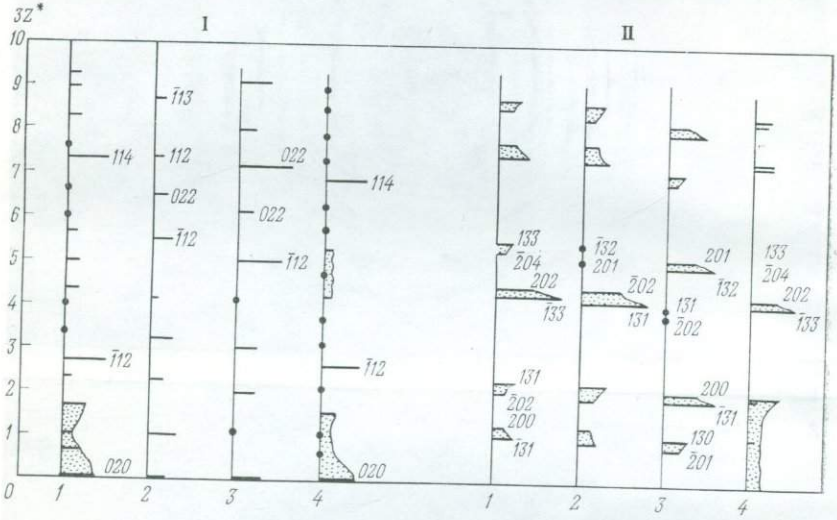


Рис. 120. Схемы расположения и распределения интенсивностей рефлексов.

$\overset{\pm}{1}1l$ первого эллипса и II — $\overset{\pm}{1}3l$, $\overset{\pm}{2}0l$ второго эллипса для слоистых силикатов: *1* — пирофиллита 2М; *2* — талька 1ТС; *3* — селадонита 1М; *4* — ферripирофиллита 2М. Позиция рефлексов вдоль эллипсов характеризуется значениями Z^*, отсчитываемыми относительно c^* 0,01—1 нм. Области слабого разрешения рефлексов показаны крапом

ступны визуальному восприятию и симптоматичны в отношении своеобразия решеток и структур.

Из схемы (см. рис. 120) видно, что структуры с периодами в один и два слоя ясно отличаются позициями рефлексов и промежутками между ними на первом эллипсе. Интервал, занимаемый тремя последовательными рефлексами, отсчитываемый между нулевым и третьим, первым и четвертым и т. д., характеризует этот период. На втором эллипсе рефлексы группируются в пары (вблизи позиций $z^*=3l\pm1$, часто расщепляющиеся на четверки, характеризующие тип слоев и тип упаковки слоев. Эти пары (четверки, точнее шестерки, если различать рефлексы $13\,l$ и $\overline{1}3\,l$) не чувствительны к истинному периоду c (в один или два слоя), который характеризуется рефлексами первого эллипса и вообще рефлексами с индексами $k\neq3n$. Однако в зависимости от величины строгого периода повторяемости слоев можно найти индексы и рефлексы $ck=3n$. Упомянутое расщепление рефлексов в случае моноклинных или псевдомоноклинных решеток вызывается отклонениями величины $-c\cos\beta/a$ от идеального значения 1/3. В случае триклинных решеток $[\alpha\neq(\pi/2)]$ положение усложняется, так как в расчет приходится принимать все шесть рефлексов с индексами $h=\pm1,\ \pm2,\ k=0,\ \pm3$. В зависимости от направления искажения угла β по сравнению с его идеальным значением, попарно совпадающие рефлексы $\overset{\pm}{1}3l$ и $\overset{\pm}{1}\overline{3}l$, и поэтому бо-

лее сильные, чем ординарные $\overset{\pm}{2}.0.l$ ± 1, оказываются либо во внешней, либо во внутренней части четверок [11].

В рассматриваемом случае период чередования пар (четверок) рефлексов на втором эллипсе соответствует структурам слоистых силикатов, состоящих из 2 : 1-слоев, имеющих межслоевое расстояние порядка 0,9—1 нм. Весьма примечательна вторая пара рефлексов с кардинально различными интенсивностями. Она является очень четким показателем расположения слоев по слюдистому или пирофиллит-тальковому законам. Как известно, в первом случае тетраэдрические сетки смежных слоев, ограничивающие межслоевой промежуток, налагаются прямо друг на друга, так что гексагоны из тетраэдрических (T—) катионов совпадают в нормальной проекции на плоскость слоя. Во втором — эти сетки максимально смещены и (T—) катионы максимально удалены друг от друга в упомянутой проекции. В электронограммах слюд верхний рефлекс пары значительно интенсивнее нижнего (в картине селадонита нижний практически не виден), а в электронограммах пирофиллитов — талька, наоборот, верхний рефлекс значительно слабее нижнего, а в случае талька он исчезающе слабый. Исходя из особенностей этой пары рефлексов, феррипирофиллит имеет именно пирофиллитоподобную структуру.

Согласно электронограммам, разные политипные модификации минералов из 2 : 1-слоев различаются весьма четко по рефлексам первого эллипса. Для диоктаэдрических слюд и, в частности, селадонита характерна тройка рефлексов из двух сильных наружных рефлексов $\bar{1}12$ и 112 и промежуточного среднего по интенсивности рефлекса 022. Исключительно своеобразно распределение интенсивностей в случае модификации 2M природного пирофиллита. На первом эллипсе, помимо находящегося у малой его оси рефлекса 020, отчетливо выделяются только два: 112 и $\bar{1}14$. Другие рефлексы можно распознать, лишь руководствуясь заранее вычисленными их позициями и интенсивностями. В картинах феррипирофиллита видны только указанные два пространственных ($l \neq 0$) рефлекса. Это позволило не только установить пирофиллитоподобную структуру исследуемого вещества, но и определить конкретное расположение слоев, однозначно характерное только для одной из трех возможных политипных модификаций,— 2M — $s_3s_3t_2s_3s_3t_4$.

Следует подчеркнуть, что столь определенные выводы были сделаны для чрезвычайно дисперсного вещества с низким совершенством структуры. Благодаря выразительности электронограмм от текстур по ним можно распознать дифракционные черты, свойственные отдельному минеральному виду и отдельной политипной модификации.

Если данные химического анализа были совершенно необходимы для окончательных суждений о минералогическом своеобразии феррипирофиллита, то привлечение других методов исследования рентгеновской дифракции и электронной микроскопии привело к дополнительным, более общим выводам и результатам. Выяснилось, что исследованный материал неоднороден по свойствам взаимодействия его с водой, глицерином и этиленгликолем. С каждой из этих жидкостей он образует несколько фаз — не прореагировавшую, равномерно разбухающую и смешаннослойную, причем поведение вещества в реакциях с разными жидкостями оказалось различным. Поскольку в природных условиях могут существовать системы слоистых силикатов только с водой, то в данном случае значение имеют лишь три фазы, которые можно расценивать как представителей различных минеральных видов. Один из них — не разбухающий в воде собственно феррипирофиллит; другой — представлен полностью и равномерно разбухающей в воде фазой. Это Fe^{3+}-смектит, который, однако, ни в коем случае не следует путать с нонтронитом (в отличие от последнего он образует с водой комплекс, в котором в промежутке между 2 : 1 слоями находится по одному, а не по два, как в нонтроните, слоя молекул воды). Кроме того, после удаления межслоевой воды образуется структура феррипирофиллита. Такой Fe^{3+}-смектит можно было бы назвать гидроферрипирофиллитом.

Третий минеральный вид занимает промежуточное положение и его можно обозначить, как смешаннослойный феррипирофиллит — гидроферри-

пирофиллит. Он может характеризоваться разными количественными соотношениями беспорядочно чередующихся межслоевых промежутков, содержащих и не содержащих молекулы воды.

До сих пор было изучено только два образца, которые содержали эти фазы в виде смесей [11]. В одном из них преобладает феррипирофиллит, а для смешаннослойной фазы характерна небольшая доля промежутков с молекулами воды. В другом образце содержится больше всего Fe^{3+}-смектита (гидроферрипирофиллита), а смешаннослойная фаза характеризуется большим содержанием межслоев с молекулами воды. Все это заставляет по-иному рассматривать проблему выделения минеральных видов. При использовании возможностей современных методов исследования их можно открывать и утверждать, если даже они и не представлены мономинеральными макрообразцами, у которых можно непосредственно измерить плотность, твердость, оптические характеристики. Существование минеральных видов удостоверяется и в тех случаях, когда области гомогенности находятся в пределах разрешающей способности электронной микроскопии и микрозондовых методов, соизмеримы с областями когерентного рассеяния, реализующегося в картинах дифракции рентгеновских, электронных и нейтронных волн.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МЕТОДАМИ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Определение кристаллических структур минералов в результате анализа электронограмм текстур. В начале 60-х годов электронограммы текстур использовались для уточнения кристаллических структур тонкодисперсных глинистых минералов — селадонита и каолинита, монокристаллы для рентгеноструктурного анализа которых трудно или невозможно выделить. Уточнение производилось лишь по двумерным проекциям на плоскости *xOz* и *Oyz* с использованием рефлексов только *hOl* и *Okl*. Такая же процедура была применена и для слюд — мусковита и флогопита. В этом случае было показано, что даже при столь примитивном подходе получаются полезные сведения о таких существенных структурных особенностях слоистых силикатов, как величина дитригонального разворота тетраэдров, сплющенность октаэдров, смещения атомов из идеальных положений.

На следующей стадии, связанной в основном с использованием высоковольтного электронографа ИГЕМ [11], анализировались трехмерные наборы интенсивностей и были уточнены 9 кристаллических структур, характеризующих разнообразные диоктаэдрические слоистые силикаты: из 1 : 1- и 2 : 1-слоев с октаэдрическими катионами Al и Fe^{3+}, межслоевыми катионами K и Na. При этом впервые были описаны структуры ранее не известных слоистых силикатов, чапманита и бисмутоферрита из 1 : 1-слоев, содержащих Fe^{3+} в октаэдрах, Sb или Bi между слоями; получены новые данные для накрита, мусковитов $1M$ и $2M_2$, парагонитов $1M$, $3T$; дополнительно уточнены структуры селадонита и парагонита $2M_1$. Из сопоставления структур выяснились последствия изоморфных замещений катионов и изменения в расположении слоев. В частности, были установлены пределы вариаций длин связей Si—*O*, являющихся показателем устойчивости и фактором распространенности кристаллических структур слоистых силикатов.

Новые перспективы повышения точности структурных исследований по электронограммам от текстур раскрывает непосредственная регистрация интенсивностей. Она была применена при уточнении структур селадонита и мусковитов $1M$ и $2M_1$, что позволило снизить *R*-факторы (показатели недостоверности структурных данных) до ~5%, уточнить распределение изоморфных катионов, влияющее на пространственную симметрию структур, и фиксировать (в случае мусковита $2M_1$) позиции протонов.

Исследования политипии минералов. Так как политипные модификации кристаллических структур состоят из одинаковых слоев и различаются лишь их расположением, в связи с чем два периода (условно принимаемые за *a* и *b*) у них совпадают, а третий — (*c*) может иметь разные значения, в электронограммах от текстур они характеризуются единой совокупностью эллипсов, но с разными позициями и интенсивностями рефлексов в пределах каж-

дого эллипса. Отдельно представлены эллипсы рефлексов, чувствительных и нечувствительных к различиям расположения слоев в разных политипах или нарушениям определенного расположения слоев, свойственного отдельным политипам. Политипы с разными c_n (x_n, y_n) распознаются по позициям $D_{hkl}=hp+ks+lq$, соответствующим значениям $p/q=-x_n$, $s/q=-y_n$, а при одинаковых c — по интенсивностям рефлексов. Если политипы различаются числом слоев на элементарную ячейку, то это через величину q отображается густотой размещения рефлексов по эллипсам, чувствительным к форме чередования слоев. В силу этих обстоятельств электронограммы оказываются исключительно эффективным средством изучения политипов минералов. Благодаря возможности систематического вывода политипов, подчиняющихся характерным для них ограничениям, и подсчета их дифракционных характеристик идентификация отдельных модификаций оказывается возможной и в случае крайне низкой степени совершенства структур и плохого качества электронограмм.

С использованием электронограмм от текстур проанализировано политипное разнообразие практически всех слоистых силикатов [11]. При этом был разработан универсальный метод их символического описания в форме последовательности буквенных обозначений для проекций на плоскость ab относительных смещений смежных двумерных сеток тетраэдров и октаэдров: s_i для внутрислоевых и t_k — для межслоевых смещений. Символы s_i одновременно характеризуют азимутальную ориентировку каждой пары смежных сеток слоя. Индексу i или $k=1$ соответствует вектор [—1/6, —1/6] в ортогональной системе $a, b=a\sqrt{3}$. Индексам i, или $k=n=2, \ldots 6$ соответствуют векторы, получаемые из исходного поворотами на $2\pi n/6$. В условиях базоцентрированных решеток эти векторы могут заменяться на эквивалентные с компонентами 0, $\pm 1/3$. Так, вектору [—1/6, —1/6] эквивалентен [1/3, 1/3]. Кроме того, возможны еще три вектора t_0, t_+, t_-, характеризуемые как [0, 0], [0, +1/3], [0, —1/3].

Из выведенных теоретически 36 политипных модификаций каолиновых минералов в природе существует лишь 4 (каолинит, диккит, накрит, галлуазит), причем самостоятельность одной из них, $s_3t_+s_3t_-\ldots$ (галлуазит — идеальная симметрия Cc), была установлена с помощью электронографии. Для накрита была определена последовательность слоев $s_1t_3s_2t_6\ldots$, для триоктаэдрических аналогов этих минералов (с катионами Mg, Zn или Ni вместо Al в октаэдрических позициях) были экспериментально выявлены реально существующие модификации (из 12 в принципе возможных).

По сравнительным особенностям электронограмм от текстур в случае минералов из трехэтажных слоев были четко сформулированы принципиальные различия во взаимном расположении, с одной стороны, слоев слюд, с другой — пирофиллитов и тальков. Именно методу электронографии принадлежит заслуга в раскрытии политипного разнообразия пирофиллитов и тальков, выявления конкретного закона размещения слоев в природных и синтетических политипах $2M$ и $1TC$ этих минералов в соответствии с символическими обозначениями $s_3s_3t_2s_3s_3t_4\ldots$ и $s_2s_2t_1\ldots$

Эффективность изучения электронограмм от текстур продемонстрирована при идентификации нового, ранее не известного Fe^{3+}-аналога пирофиллита — феррипирофиллита, с катионами Fe^{3+} вместо Al, $Fe_2^{3+}[Si_4O_{10}](OH)_2$, относящегося к упомянутой модификации $2M$.

При большом разнообразии теоретических политипов хлоритов (минералов из чередующихся трехэтажных и одноэтажных октаэдрических слоев) весьма редко встречаются трехмерно строго упорядоченные структуры. Одна из них была обнаружена в продуктах изменения бокситов по электронограммам от текстур, позволившим выяснить конкретные особенности этой модификации, описываемой символом $s_5s_5t_+t_+\ldots$

В случае псевдослоистых Ti-силикатов — астрофиллитов использование электронограмм от текстур легло в основу вывода политипных модификаций со значительным разнообразием триклинных и моноклинных ячеек, после чего разрешились неясности в трактовке соотношений между результатами рентгеноструктурных исследований астрофиллита, выполненных разными авторами. В структуре астрофиллита двухэтажные слои из Si-тетраэдров и

Ti-октаэдров проложены слоями Mn-октаэдров и могут иметь 7 относительных смещений. С учетом двух ориентировок октаэдров возможны 14 политипов, из которых идентифицированы два: моноклинный и триклинный.

Электронограммы от текстур были успешно применены при изучении политипии молибденита и графита. В частности, в природных и синтетических образцах идентифицированы лишь 2 из 5 выведенных политипов молибденита: *AbABaB*... (2*H*) и *AbABcBCaC*... (3*R*) — заглавные буквы относятся к атомам S, малые — к атомам Mo.

Идентификация минералов. В условиях успешного решения сложных задач структурного анализа и политипии электронограммы от текстур являются ценным диагностическим средством, сочетающим простоту и эффективность. Так, основные структурные особенности всех слоистых силикатов (тип слоев, число слоев на период, косоугольность и ортогональность, а также искажения идеальной формы ячейки) воспринимаются чисто визуально, даже без измерений и расчета электронограмм. Характерная черта электронографической диагностики — не только определение минералов, их политипных модификаций, моно- или полифазности образцов, но и выявление индивидуальных отличий (в степени упорядоченности, искажения решеток и т. д.), свойственных отдельным образцам. Именно в процессе электронографической диагностики было установлено структурное своеобразие галлуазита, чапманита, феррипирофиллита, цинальсита, оказавшегося Zn-серпентином.

Использование в структурной минералогии микродифракции электронов. В сочетании с электронограммами от текстур картины микродифракции электронов, полученные от микромонокристаллов или локальных поликристаллических участков, помогали решению ряда задач структурной минералогии. Ряды рефлексов 02*l* с нечетными *l* в картинах микродифракции от отдельных кристаллитов свидетельствовали о моноклинной двухслойной модели галлуазита. Картины от пучков волокон хризоколлы позволили построить модель структуры из сеток Cu-октаэдров, соединенных сетками тетраэдров, которые обращены в разные стороны от плоскости их оснований.

Значительный эффект был получен при изучении гидроокислов железа, считавшихся аморфными. Ф. В. Чухров идентифицировал новые минералы — ферригидрит и фероксигит, для которых в результате интерпретации их электронограмм от текстур и микродифракционных картин были предложены структурные модели в виде каркаса из Fe-октаэдров, имеющих периоды в 4 и 2 слоя гексагональной плотной упаковки O, OH, H_2O.

Как целиком самостоятельный метод, микродифракция электронов дала поразительные результаты в исследовании гибридных минералов, состоящих из разных слоев (бруситоподобных и сульфидных), присущих совсем разным минералам, но закономерно чередующихся в единой последовательности, образуя как бы две вложенные друг в друга структуры, с разными периодами *a*, *b* и единым *c*. Анализ интенсивностей точечных рефлексов был успешно применен для построения проекций структур на плоскость, параллельную слоям, выявивших различные узоры распределения вакантных позиций катионов, характеризующихся разными ячейками, находящихся в рациональных соотношениях друг с другом и с некоторой минимальной субъячейкой [20].

Разные сверхрешетки и новые структурные разновидности были обнаружены методом микродифракции при изучении сложной системы окислов и гидроокислов Mn, представленной такими минералами, как тодорокит, бернессит.

Таким образом, в исследовании минералов четко определилось разделение функций и взаимодействие различных методов дифракции электронов, продемонстрировавших свое значение и эффективность и перспективы их дальнейшего успешного применения.

25. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

В настоящее время электронная микроскопия (ЭМ) заняла прочное место в ряду методов исследования микростроения, фазовой и элементной гетерогенности твердых тел — минералов. Это обусловлено в основном дву-

мя причинами. Во-первых, модернизацией и созданием уникальных по своим возможностям электронных микроскопов с высоким разрешением 0,12—0,15 нм, локальностью электронного пучка до 10 нм, увеличением ускоряющего напряжения от 100 кВ до 3 кэВ, и, во-вторых, развитием и постоянно совершенствующимися методами препарирования, что значительно облегчает приготовление препаратов и позволяет проводить прямое и косвенное (метод реплик) электронно-микроскопическое исследование самых разнообразных объектов — от органических образований до разнообразных минералов. При современном состоянии оборудования эти исследования в состоянии проводить даже небольшие группы и лаборатории. В силу того что при этом можно изучать такие характеристики, которые недоступны другим традиционным методам исследования, можно ожидать, что электронная микроскопия в сочетании с аналитическими приставками вскоре станет таким же распространенным и необходимым методом, как, например, рентгенографический, ИК-спектрометрический и другие анализы.

При исследовании минерального сырья с целью его комплексного использования, при постановке экспериментов по моделированию процессов минералообразования, выяснению процессов накопления и миграции полезного компонента, синтезу минерального сырья, а также при выявлении форм вхождения элементов в состав минералов и решении ряда других вопросов нельзя обходиться без привлечения методов ЭМ. Исследователи стремятся получить не только высококачественное изображение наблюдаемого объекта, но и возможно более полную информацию, в том числе и количественную, об особенностях его строения. Все чаще электронный микроскоп из прибора для наблюдения становится прибором для измерения и анализа.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА И ЕГО РЕАЛИЗАЦИЯ

Промышленностью создано и успешно эксплуатируется большое число электронных микроскопов, различающихся как по изображению объектов, так и по своим параметрам (увеличению, разрешающей способности) и назначению. Весьма затруднительной стала задача классификации электронных микроскопов: слишком много факторов определяет их работу и специфику исследований в них различных объектов, слишком тесно эти факторы переплетены в многочисленных вариантах приборов.

Основными направлениями в современной электронной микроскопии являются просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), включающая микродифракцию, растровая электронная микроскопия (РЭМ) с микрозондовым анализом; электронная микроскопия — микрозондовый анализ (ЭММА), которые взаимно дополняют друг друга.

Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рис. 121. Как микроскоп световой, он состоит из осветителя (электронная пушка плюс конденсорная линза, задача которой собрать и направить на объект исследования возможно больше лучей от их источника), объектива (объективная линза, формирующая изображение) и окуляра (проекционная и промежуточная линзы).

Основное отличие электронных линз от стеклянных в обычных световых микроскопах заключается в величине апертурного угла: у электронных линз она ниже на два — три порядка, поэтому их светосила много ниже, чем у стеклянных линз.

Задача проекционной и промежуточной линз аналогична задаче окуляра в световом микроскопе. Однако специфика работы магнитных линз обусловливает тот факт, что в электронном микроскопе с двумя линзами (объективной и проекционной) достигаемое увеличение недостаточно. Повысить увеличение электронного микроскопа до сотен тысяч (только в этом случае удается реализовать рекордную разрешающую способность), а также изменение его в широком диапазоне (от 300 до $3 \cdot 10^5$) позволяет ввести в оптическую систему микроскопа еще одну промежуточную линзу [76].

Электронный микроскоп-микроанализатор представляет собой прибор, совмещающий функции рентгеновского микроанализатора и электронного микроскопа. Принцип работы микроскопа заключается в следующем. Узкий

пучок электронов, сформированный указанной системой линз, падает на тонкий объект, изображение которого сформировано на флюоресцирующем экране, и возбуждает в нем рентгеновское излучение. Оно используется для рентгеноспектрального анализа химического состава исследуемого участка

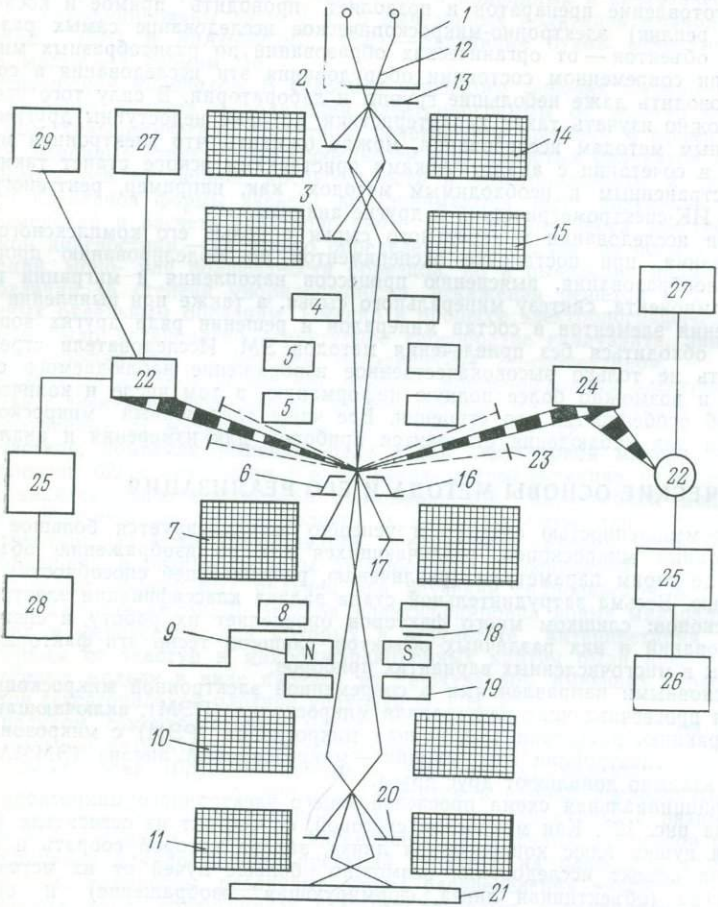


Рис. 121. Функциональная схема прибора типа ЭММА:
1 — фокусирующий электрод; *2* — диафрагма первого конденсора; *3* — диафрагма второго конденсора; *4* — отклоняющие катушки; *5* — призмы для юстировки осветителя; *6* — объект; *7* — объективная линза; *8* — стигматор объективной линзы; *9* — стигматор промежуточной линзы; *10* — промежуточная линза; *11* — проекционная линза; *12* — катод; *13* — анод; *14* — первый конденсор; *15* — второй конденсор; *16* — столик объектов; *17* — апертурная диафрагма; *18* — селекторная диафрагма; *19* — механизм юстировки объектива; *20* — диафрагма поля зрения; *21* — экран; *22* — детектор рентгеновского излучения; *23* — диафрагма спектрометра; *24* — кристалл-анализатор; *25* — усилитель импульсов; *26* — счетчик импульсов; *27* — источник питания; *28, 29* — пересчетные устройства

микрообъекта (1,5 мкм²), а часть электронов, прошедших через объект, при помощи линз формирует на флюоресцентном экране увеличенное изображение объекта. Функциональная схема микроскопа показана на рис. 121. Возбуждаемое рентгеновское излучение характеризует элементы, присутствующие в извлеченной на реплику частице, в участке ультратонкого среза сус-

пензионного препарата, бомбардируемого электронами. Интенсивность характеристического излучения тонких объектов пропорциональна содержанию анализируемого элемента в исследуемом объекте, и тем самым представляется возможность количественного определения элементов от бора до урана в микрообъемах.

С помощью растрового электронного микроскопа можно охарактеризовать гетерогенные минералы и их поверхности; получить как качественную, так и количественную информацию о составе объекта и топографии поверхности, которая содержится в электронно-оптических изображениях со срав-

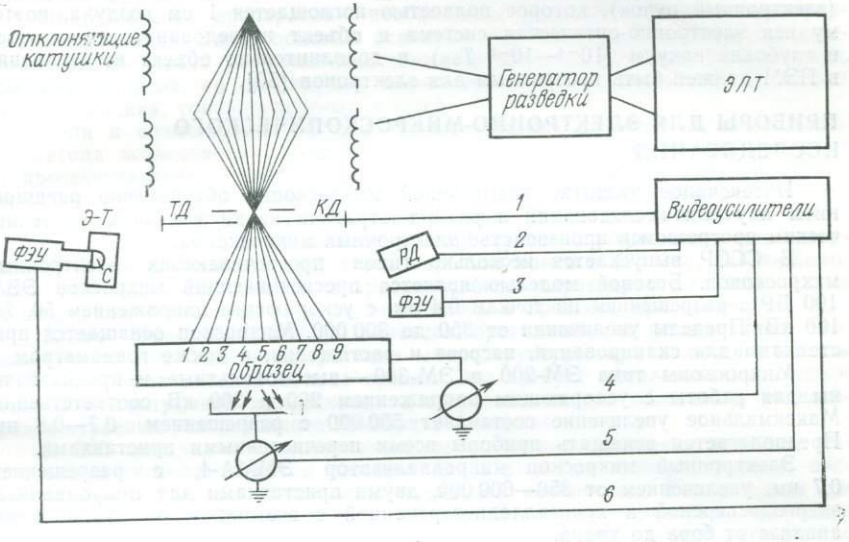


Рис. 122. Система формирования изображения в растровом электронном микроскопе.
КД — конечная диафрагма; ТД — твердотельный детектор электронов; Э — Т — детектор Эверхарта — Торнли; ФЭУ — фотоумножитель; С — сцинтиллятор; РД — рентгеновские детекторы; ЭЛТ — электроннолучевые трубки, предназначенные для наблюдения и съемки изображения: *1* — отраженные электроны; *2* — рентгеновское излучение; *3* — катодолюминесценция; электроны; *4* — поглощенные; *5* — прошедшие; *6* — вторичные и (или) отраженные

нительно высоким разрешением. Растровый электронный микроскоп, также как и любой просвечивающий электронный и световой микроскопы, имеет формирующую систему линз и источник излучения. Основное отличие растрового микроскопа от просвечивающего заключается в формировании изображения. Для того чтобы понять процеесс формирования изображения в растровом электронном микроскопе, следует рассмотреть составные части системы, формирующей изображение: систему сканирования, детекторы сигналов, усилители и видеоконтрольное устройство.

Электронный луч, выходящий из пушки, движется вдоль электронно-оптической оси и проходит через две первые конденсорные линзы, причем каждая из линз существенно уменьшает размеры пучка до 100 нм. Отклоняющая система служит для отсечения некогерентных электронов. Если поместить образец на уровне, показанном на рис. 122, то лучи *1—9* попадут на него в ряде дискретных точек *1—9*.

Развертка электронно-лучевой трубки производится синхронно с разверткой по образцу. Таким образом осуществляется однозначное соответствие между каждой точкой на образце и каждой точкой на экране электронолучевой трубки.

В каждой точке на образце пучок будет находиться в течение некоторого фиксированного времени τ, определяемого скоростью развертки. В тече-

ние времени τ электроны пучка взаимодействуют с образцом. Полное время взаимодействия каждого электрона гораздо меньше, так что как только электронный пучок покидает данную точку, взаимодействие в этой точке прекращается. В результате возникают отраженные электроны больших энергий, низкоэнергетические вторичные электроны, рентгеновское излучение и излучение в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Все это позволяет познать природу объекта и может регистрироваться одновременно при использовании соответствующих детекторов.

Все электронные микроскопы в отличие от оптических имеют излучение (электронный пучок), которое полностью поглощается 1 см воздуха, поэтому вся электронно-оптическая система и объект исследования помещаются в глубокий вакуум (10^{-4}—10^{-5} T_{op}), и дополнительно объект исследования в ПЭМ должен быть прозрачным для электронов [50].

ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Интенсивное развитие электронной микроскопии обусловлено расширением научных исследований в разных отраслях науки и техники и техническим прогрессом в производстве электронных микроскопов.

В СССР выпускается несколько типов просвечивающих электронных микроскопов. Базовой моделью является просвечивающий микроскоп ЭВМ 100 БР с разрешением по точкам 0,4 нм, с ускоряющим напряжением 50, 75, 100 кВ. Пределы увеличения от 350 до 300 000. Микроскоп оснащается приставками для сканирования, нагрева и растяжения, а также гониометром.

Микроскопы типа ЭМ-200 и ЭМ-300 — высоковольтные и предназначены для работы с ускоряющим напряжением 200 и 300 кВ соответственно. Максимальное увеличение составляет 500 000 с разрешением 0,7—0,8 нм. Предполагается оснащать приборы всеми перечисленными приставками.

Электронный микроскоп микроанализатор ЭММА-4, с разрешением 0,7 нм, увеличением от 350—600 000, двумя приставками для микроанализа: энергодисперсной и кристаллодисперсионной с возможностью элементного анализа от бора до урана.

В настоящее время в СССР разработаны и выпускаются промышленностью два сканирующих микроскопа РЭМ-100 и РЭМ-200. Микроскоп РЭМ-200 оснащен универсальным столиком объектов, который допускает наклон объекта от +50 до —45°, поворот вокруг оси на 360°. Регистрация вторичных электронов осуществляется с помощью сцинтилляционного счетчика и коллектора электронов. Камера объектов допускает установку дополнительных детекторов и спектрометров для регистрации вторичного излучения. Предусматривается и приставка для рентгеновского микроанализа. Ускоряющее напряжение изменяется от 5 кВ до 50 кВ (через 5 кВ).

В РЭМ-100 предусмотрены все вышеописанные приставки и дополнительно установлено устройство для модуляции электронного луча. В корпусе электронной пушки расположено шлюзовое устройство, позволяющее проводить замену катода без нарушения вакуума в общем объеме прибора, поэтому сокращается время подготовки прибора к работе.

Прибор комплектуется следующими дополнительными устройствами: детектором вторичных и проходящих электронов, видеоконтрольным устройством, спектрометрами.

Фирма Тесла (ЧССР) выпускает серийный электронный микроскоп BS-540 с разрешением 0,4 нм, диапазоном увеличения от 1000 до 200 000. Микроскоп BS-540 оснащен гониометром с интервалом углов наклона от —24° до +24°, возможностью азимутального разворота объекта на ±360°. Ускоряющее напряжение изменяют ступенями 50, 80, 100 кВ.

Фирмой Тесла налажен выпуск высоко разрешающего (10,0 нм) сканирующего электронного микроскопа BS-350. Прибор оснащен универсальным столиком объектов, что позволяет проводить на нем комплекс измерений. В приборе предусмотрены аналитические приставки: Оже-спектрометр и энергоанализатор рентгеновского характеристического спектра от бора до урана.

В практике электронно-микроскопического исследования минералогических объектов используются микроскопы ряда фирм Японии, ФРГ, Англии. Их технические характеристики подробно приведены в соответствующих рекламных проспектах.

ТРЕБОВАНИЯ К ОБРАЗЦАМ, ПРИМЕНЯЕМЫМ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ, И СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИЗ НИХ ПРЕПАРАТОВ

Приготовление препаратов — необходимая и составная часть электронной микроскопии. Здесь описаны основные наиболее удобные способы изготовления препарата из различных минералогических объектов (компактных, рыхлых, сыпучих, со спайностью, пористых, вязких, содержащих гидроксил и воду, жидких, тонкодисперсных и т. д.).

Цели и возможности методов препарирования различны в зависимости от метода исследования. Существуют прямые и косвенные методы изучения в просвечивающем электронном микроскопе. Прямой метод изучения предусматривает приготовление препарата непосредственно из вещества объекта, который можно поместить в колонну микроскопа для исследования. Необходимое условия для препаратов в этом случае — прозрачность для электронов. Столь же существенно, чтобы строение тонкого образца, наблюдаемого с помощью электронного микроскопа, было характерно для минерала и в массивном состоянии, т. е. не изменялось в процессе приготовления.

Другое ограничение выбора образцов, пригодных для исследования, объясняется сложностью интерпретации микроструктуры при наличии слишком большого числа деталей в поле зрения. Это требует использования высоковольтной электронной микроскопии и стереосъемки для облегчения расшифровки строения ультратонкого препарата минерала.

В ЭМ минералов приготовление ультратонкого препарата решается несколькими способами: путем дезагрегации с помощью ультразвукового диспергатора минералов, обладающих идеальной спайностью. Таким путем получаются препараты толщиной до 10 нм. Подобные препараты обладают минимальными деформационными искажениями и на них можно реализовать максимально возможное для ЭМ разрешение 0,1—0,5 нм, фактически увидеть кристаллическую структуру объекта. Для этой цели необходимое количество вещества составляет доли миллиграмма. Если образцы не имеют идеальной спайности или гетерогенны по фазовому составу, для получения препарата применяют методику ультратонких срезов с последующим удалением деформированных слоев ионным пучком. Ультратонкие срезы получают на специальных приборах ультрамикротомах с алмазными, сапфировыми и другими ножами. Технология получения среза подробно изложена в ряде работ, где освещены не только достоинства метода, но и их недостатки. Основным недостатком ультрамикротомирования является деформация режущей кромкой ножа поверхностного слоя вещества ультратонкого среза, который удаляется ионным пучком; с целью приготовления препарата данным путем необходимы 1—2 зерна вещества размером в доли миллиметров.

Метод ионного утонения может самостоятельно применяться для получения ультратонкого препарата. Обычно для этой цели используются прозрачные минералогические шлифы. Этот способ получения препарата удобен тем, что представляется возможность изучения одних и тех же участков шлифа в оптическом микроскопе, микрозонде и электронном микроскопе. Технология приготовления препарата и операции утонения изложена в работе [50].

К косвенным методам исследования в электронном микроскопе следует отнести метод реплик, заключающийся в том, что на свежесколотую поверхность минерала путем термического распыления наносится уголь или чистый металл, или вместе то и другое. Затем пленку (реплику) отделяют от объекта и просматривают в микроскопе. К настоящему времени существуют много способов получения и отделения реплик с учетом всех факторов, которые могут привнести искажение в интерпретацию электронно-микроскопического изображения. В табл. 36 приведены практически все виды

Таблица 36

Методы электронно-микроскопических исследований для решения различных задач

Информация	Объект	Препарат	Способы приготовления препарата	Метод изучения
I. Морфометрическая				
1. Размер зерен	Порошок. Фракция технологических проб	1. Суспензия	1. Растирание в ступке (если необходимо — диспергация), нанесение на препаратодержатель. 2. Напыление, отделение от препаратодержателя, монтаж препарата на медную сеточку	Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ)
	То же	2. Обволакивающая реплика	3. То же, что и п. 1; растворение частиц в щелочах, кислотах или распыление ионным пучком	ПЭМ
	»	3. Реплика со слепка	4. То же, что и п. 1, запрессовка в пластмассу, нанесение угольной пленки, оттененной металлом, отделение пленки (реплики) от пластмассы, очистка от желатина, монтаж на препаратодержатель	ПЭМ
	Монолитный образец	Реплика со свежего скола	5. Раскалывание минерала, закрепление свежесколотой поверхностью кверху, напыление, отделение химическим или механическим путем реплики от поверхности скола, монтаж на поддерживающие сеточки	ПЭМ
		Реплика с протравленной поверхности	6. То же, что и п. 5, только перед напылением производят травление кислотами, щелочами или ионным пучком	ПЭМ, РЭМ
	Рыхлый, сыпучий, пористый образец	Реплика	7. Напыление, проварка в растворе канифоли и ксилола, дальнейшие операции аналогичны п. 1	ПЭМ
			8. Проварка, затем операции, аналогичные п. 5	
2. Исследование природного углеродистого вещества	Монолитный, пористый, сыпучий образец, порошки	Реплика, обволакивающая реплика, суспензионный препарат	То же, что и в п. п. 1—7	ПЭМ
3. Характер роста	Монолитный, пористый, сыпучий образец, порошки	Реплика, обволакивающая реплика, суспензионный препарат	То же, что и в п. п. 1—7	ПЭМ
4. Раздробление на блоки, трещиноватость, взаимная ориентировка блоков	То же	То же	»	»
5. Характер растворимости поверхности	»	»	»	»
Устойчивость к природным реагентам минералов; гидратация, дегидратация	»	»	»	»
II. Кристаллохимическая				
1. Определение тонкодисперсных фаз	Порошки	Суспензационный	То же, что и в п. п. 1 и 2	ПЭМ, микродифракция (МДК) электронно-микроскопический микрозондовый анализ;
		Ультратонкие срезы с порошков	9. Порошки разделяются по фракциям, запрессовываются в эпоксидную смолу, готовится пирамидка, резание на ультрамикротоме, вылавливание ультратонких срезов, монтаж на поддерживающие сеточки с предварительно нанесенной пленкой	ПЭМ, МДК, ЭММА
			10. Аналогично п. 5, резание производится с помощью ультразвука	То же

Продолжение

Информация	Объект	Препарат	Способы приготовления препарата	Метод изучения
	Монолитные образцы	Реплика с экстракцией	11. Аналогично п. 5, отделение реплики механическим путем или подтравливанием в кислотах и щелочах	ПЭМ, МДК, ЭММА
		Реплика с экстракцией с протравливанием поверхности	Аналогично п. 8	»
	Пористые, сыпучие	То же	То же	»
2. Определение микровключений	То же	»	Аналогично п. п. 1, 2, 9, 10, 11	»
		Утоненные объекты, выколки	12. Утонение с помощью кислот, щелочей ионным пучком	ПЭМ, МДК, ЭММА
3. Выявление типоморфных признаков минералов	Порошки, монолитные, пористые, сыпучие образцы	Суспензии, реплики, реплики с экстракцией ультратонкие срезы, объекты, утоненные ионным пучком	Аналогично п. п. 1 и 9 13. Аналогично п. 9, прицельное репликование, оконтуривание выбранных участков, обработка ультразвуком, обработка алмазной иглой	То же
4. Выявление формы нахождения полезного компонента и гетерогенности минерала	Порошки, монолитные, пористые, сыпучие образцы	Суспензии, реплики, реплики с экстракцией, ультратонкие срезы, объекты, утоненные ионным пучком	Аналогично п. п. 1 и 13; радиографирование объекта: напыление, нанесение эмульсии, экспонирование, проявление, фиксация, отделение реплики, растворение желатина и непроявленного серебра в КОН, промывка, сушка, монтаж на поддерживающие сеточки	ПЭМ, РЭМ, МДК; ЭММА
III. Термодинамическая	То же	Ультратонкие препараты	14. Утонение прозрачных шлифов с помощью электрополировки, ионного пучка ультразвука	ПЭМ с использованием приставок для нагрева, охлаждения, МДК, ЭММА, Оже-спектроскопия;
IV. Электронно-петрографическая	»	Сами образцы, с нанесением на их поверхность проводящего слоя		РЭМ
V. Характеристика роста	»	То же		
		Обволакивающие реплики, реплики с поверхности скола	Аналогично п. п. 1 и 12	ПЭМ, МДК, ЭММА
VI. Топохимическая характеристика	Порошки, пористые, рыхлые, сыпучие образцы	Обволакивающие реплики с суспензией	15. Нанесение декорирующих частичек химическим путем, путем термического распыления вещества объекта, монтажа препарата на поддерживающую сеточку	ПЭМ, МДК
		Реплики	16. Аналогично п. 14	

реплик и к каким минералогическим объектам их следует применять. Подчеркнем только, что реплика — копия строения рельефа, поэтому к ее изготовлению предъявляются значительные требования, чтобы до минимума свести артефакты.

Так как реплика является лишь копией поверхности скола минерала, она не позволяет исследовать вещество, поэтому разработан метод реплик с экстракцией. Он предусматривает возможность извлечения на реплику частиц вещества минерала, чаще гетерогенных его участков, что обеспечивает исследование наряду с копией и самого вещества.

К настоящему времени разработаны новые методы исследования минералогических объектов. К ним следует отнести электронно-микроскопическую авторадиографию (ЭМАР). Метод создан недавно и широко внедряется во многих областях ЭМ исследований объектов с естественной или искусственно наведенной с помощью изотопов радиоактивности. Метод заключается в радиографировании как поверхности скола минералов, так и их ультратонких препаратов путем полива, экспонирования, фотообработки, отделения реплики радиограммы от поверхности минерала и просмотра ее в электронном микроскопе. Для исследования данным способом необходимы кусочки минералов размером минимум $2\times2\times2$ мм^3.

Для растровой электронной микроскопии способы приготовления препаратов несравнимо проще. Исследования проводятся непосредственно на минералогических объектах, на поверхность которых предварительно нанесен проводящий слой. Размер объекта лимитируется камерой объектов прибора.

ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННОЙ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Информация, получаемая с помощью просвечивающей и растровой ЭМ при изучении минералов, огромная и разнообразная. Этими методами можно исследовать морфологию зерен, их размеры и внутреннее строение, выявлять формы вхождения элементов в состав минералов, их кристаллохимические и термодинамические характеристики. Ниже кратко рассматриваются вопросы, решаемые электронно-микроскопическими исследованиями.

Морфометрия минералов. С помощью ЭМ можно определять размер и форму зерен (от n мкм до 0, n нм), слагающих тонкодисперсные руды и минералы, кристаллографическую огранку зерен, их взаимную ориентацию и т. д. Подобные данные необходимы для выявления ряда генетических вопросов. Размер зерен, слагающих индивиды, позволяет в ряде случаев судить о скорости охлаждения минералов и условиях их кристаллизации при эндогенном рудообразовании.

Взаимная укладка блоков, характер межзернового пространства, кристалломорфность пелитовой составляющей, пористость агрегатов играют важную роль при определении возможности фильтрации растворов через породу и обогащении ее полезным компонентом.

Характер взаимосвязи отдельных блоков в агрегате может выявить процесс спонтанной раскристаллизации гелей или многоглавого роста, дендритной или сферолитовой форм кристаллизации. Установление этих фактов играет важную роль в выявлении условий образования, например, осадочных фосфоритовых месторождений и некоторых других. Разбиение на блоки монолитных индивидов свидетельствует о последующих воздействиях на минералы, о региональных тектонических и локальных подвижках, явлениях перекристаллизации, связанных как с диффузией, так и с резким изменением физико-химических условий существования минералов, о развитии явлений выщелачивания и т. п.

Степень совершенства кристаллографической огранки микрокристаллов, набор простых и сложных форм, взаимная ориентация кристаллов также характеризуют условия образования минералов и историю их дальнейшего существования.

Высокое разрешение просвечивающей и растровой ЭМ позволяет, помимо формы кристаллов, выявить особенности строения их граней (ступеньки роста, вакансии, электрически активные центры, дислокации), что важно

для понимания механизма роста кристаллов: был ли это свободный рост, рост в пересыщенных или недосыщенных растворах, послойный или нормальный рост кристаллов и т. д. Топография поверхности минералов, выявленная с помощью фрактографии (репликование свежесколотой поверхности), играет важную роль при определении воздействия различных вторичных процессов на минерал и породу. Шагрень, разноразмерная шероховатость, бугристость, ступеньки, ямки растворения свидетельствуют о воздействии пострудных растворов на минерал или агрегат, при этом симметрия ямок определяется симметрией кристаллографической плоскости, на которой она располагается. Гидратация и дегидратация приводят к разрыхлению матрицы минерала, к растрескиванию, отслаиванию и т. д.

Большое значение приобретает выявление процессов образования новых минеральных фаз при растворении и переотложении вещества минералов. Выявляются пути микромиграции элементов, накопления их в определенных участках в матрице минерала, устанавливается возможность выноса микрокомпонентов за пределы индивида. Это весьма важно при различных изотопных исследованиях, когда по содержанию того или иного компонента в матрице акцессорного минерала определяется возраст вмещающей породы.

Установление отношения различных структурных элементов позволяет судить об устойчивости того или иного минерала к растворению, гидратации, сорбционной способности поверхности (по интенсивности накопления поверхностью переотложенного вещества).

Электронно-микроскопические исследования позволяют проводить сравнительное изучение кинетики и механизма роста сингулярных граней и регенерационных поверхностей кристаллов, что способствует разработке теорий роста кристаллов и исследованию морфолого-генетических аспектов роста кристаллов.

По мнению академика Н. В. Белова, «...природный кристалл, и тем более микрокристалл,— открытая книга, в которой записана собственная история кристалла и судьбы месторождения. Запись и хранение основной кристаллогенетической информации заключается в морфолого-анатомических элементах кристалла — в его форме, морфологии граней в секториальном и зональном строении кристалла и т. п...».

Большое значение просвечивающая и растровая ЭМ приобретает при выборе оптимальных вариантов обогатимости вещества, извлечении полезного компонента, определении размера и формы зерен фракций технологических проб, чистоты поверхности их зерен, когда другие методы не способны решать подобные вопросы.

Кристаллохимические особенности. Достоинство ЭМ — выявление формы нахождения полезного компонента в руде и минерале, во фракциях технологических проб и продуктах гидрометаллургической переработки минерального сырья, когда полезный компонент находится в тонкодисперсном состоянии и рассеян в матрице минерала, породы или в матрице зерен продуктов технологической переработки.

Под формой нахождения понимается форма связи полезного компонента с матрицей вмещающего ее субстрата. Сочетание просвечивающей ЭМ с микродифракцией, ЭММА, Оже-спектроскопией позволяет выявить следующие формы связи.

1. Тонкодисперсные (часто рентгеноаморфные) фазы с размером блоков когерентного рассеяния иногда в несколько элементарных ячеек. При этом могут быть получены как монокристальные, так и кольцевые микродифракционные картины. Обычно объектами таких исследований являются осадочные породы (фосфориты, бокситы и др.), окисленные или разрушенные минералы, метамиктные обособления, вулканические стекла, твердые наполнители в битумах и т. д. Исследование особенностей кристаллической структуры (дефектности, степени окристаллизованности и т. д.) данных фаз в совокупности с другими данными позволяет судить о характере процесса осадконакопления и последующего метаморфизма осадочных пород.

2. Рассеянные микрофазы (микровключения) в породе и минерале. Характер их обособления, взаимоотношения с вмещающей матрицей позволя-

ют судить о характере данных микровключений. Они могут быть захвачены во время роста (рис. 123) матрицей минерала, могут сформироваться в результате процессов диффузионных (естественное старение твердых растворов) или образоваться из вещества, привнесенного пострудными растворами, или в результате растворения и переотложения вещества вмещающей матрицы минерала или породы.

3. Фазы, которые образовались в результате вскрытия при раскалывании минерала газожидких включений. Определение фазового и элементного

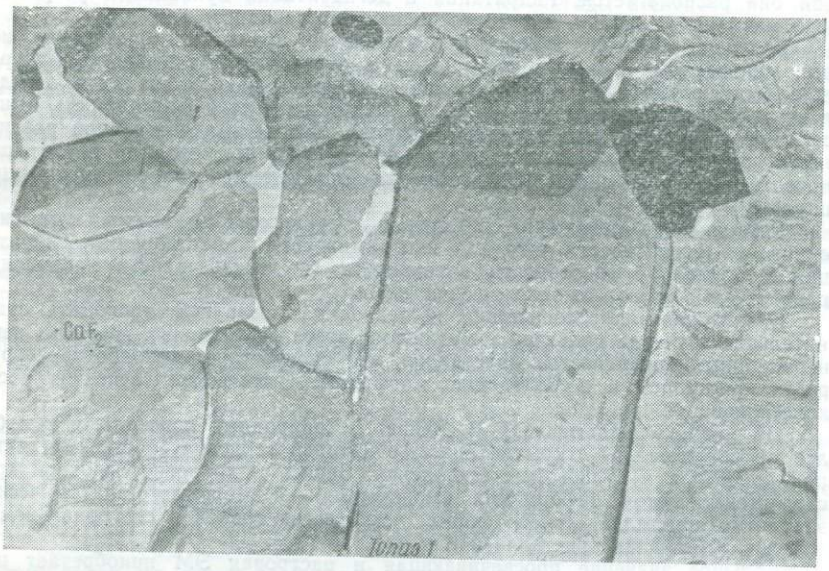


Рис. 123. Микровключения хорошо ограниченных кристаллов топаза во флюорите, захваченные во время роста. Ув. 16 000

состава включений в сочетании с термобарометрией позволяет выявить состав маточных растворов, гемпературу образования минералов и горных пород.

4. Сорбционную форму связи полезного компонента с матрицей. Для этой цели обычно используют Оже-спектрометрию и электронно-микроскопическую авторадиографию. Характер распределения сорбционных элементов-примесей в матрице минерала и породе позволяет судить о путях привноса, характере накопления и перераспределения этих элементов-примесей, миграции изотопов и т. д. Так, приуроченность этих примесей к трещинкам указывает на их наложенный, пострудный характер, распределение их по границам неразрушенных блоков (в блочном кристалле) свидетельствует о пострудном перераспределении вещества в результате диффузионных процессов.

Просвечивающая и растровая ЭМ играют важную роль в определении микрофаз, образовавшихся под воздействием различных реагентов на минерал и породу во время их технологической переработки, а также микровключений, тонкодисперсных фаз, сформировавшихся при гидрометаллургическом процессе и в технологических пробах, что способствует выработке рациональных схем переработки минерального сырья, удешевлению и убыстрению разработки технологических схем. Так, например, выявление с помощью ЭММА и микродифракции формы нахождения полезного компонента

позволяет определить наиболее рациональное направление технологических исследований.

Немаловажную роль играет просвечивающая ЭМ в исследовании слоистых минералов. Микродифракция позволяет различать политипные и полиморфные модификации слоистых минералов, степень окристаллизованности, определять тип смешаннослойных образований.

ЭМ способствует выявлению структурных типоморфных признаков минералов. Типоморфными могут быть: дефекты упаковки, которые связаны с деформацией кристаллов, воздействием радиации или с начальными стадиями расслоения твердого раствора; степень окисленности минерала, плотность и число дислокаций, которые образуются либо в процессе роста минерала, либо под воздействием более поздних процессов, в том числе и микротектонических, валентное состояние элементов и энергия связи элементов в минерале, определяющие устойчивость соединения в данной физико-химической обстановке, или возможность его образования, характер доменной структуры минерала, степень ближнего и дальнего упорядочения (чувствительная к характеру изменения минералов и типу связи элемента — примеси с матрицей минерала), распределение атомов по различным позициям в кристаллической структуре минерала, наличие и локализация протона.

Тип дефекта не всегда полно отображает все реакции, которые протекают в минерале. Поведение и взаимодействие как нульмерных, так и двуи трехмерных дефектов также являются типоморфным признаком, так как определяют направленность процесса консолидации минерала или его разрушения.

Совокупность всех перечисленных данных, которые можно выявить при правильно выбранном способе препарирования и исследования, в сочетании с другими методами исследования позволяют установить физико-химические условия образования и существования минералов.

Методами ЭМ можно также устанавливать влияние электрически активных центров на поверхности минерала, поверхностных и объемных дефектов на поверхностные и объемные реакции. Подобные характеристики способствуют определению предпочтительности осаждения полезного компонента на те или иные минералы и роль в этом активно-поверхностных центров минералов, началу процесса зарождения и кристаллизации полезного компонента [50].

Термодинамические характеристики. Электронная микроскопия позволяет определять температуры сублимации, кристаллизации, структурных превращений отдельных минералов и микровключений, что весьма важно при выявлении термодинамических условий образования пород, руд и минералов.

Сведения о температуре, давлении, составе маточных растворов определяются по элементному и фазовому составу газожидких микровключений. Такую же информацию можно получить из наблюдений явлений ликвации вулканических стекол, т. е. переохлажденных расплавов, распаде твердых растворов (например, полевых шпатов, магнетитов и др.).

ВОЗМОЖНОСТИ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Большие возможности получения самой разнообразной информации с помощью растровой ЭМ, часто отличающейся от данных, получаемых с помощью просвечивающей ЭМ, обеспечили широкое развитие в последние годы этих исследований во всех областях науки и техники. Это объясняется тем, что растровая ЭМ обладает разрешением 20,0—3,0 нм, более чем на порядок лучше световых микроскопов и с очень большой глубиной резкости изображения 0,5—0,8 мкм. Это позволяет изучать любые массивные образцы без предварительной подготовки в диапазоне увеличений от оптических до сравнимых с увеличением в просвечивающей ЭМ от 20 до 150 000.

С помощью растровой ЭМ можно получать данные о строении минералов и горных пород. Частично об этом говорилось выше, но специфика изучения этих вопросов требует специального рассмотрения. Растровая элект-

ронная микроскопия позволяет наблюдать структуру и микроструктуру поверхности одного и того же выбранного участка объекта при различных увеличениях и в разных режимах, часто без предварительной подготовки, с разрешением до 0,3 нм во вторичном излучении, в истинно вторичных электронах; в электронах, поглощенных объектов (быстрых электронах); в электронах, прошедших через тонкий объект: в этом случае разрешающая способность растровых микроскопов приближается к разрешающей способности просвечивающих микроскопов и составляет 0,1—0,5 нм; в электронах, потерявших часть энергии при взаимодействии с атомами объекта; в ИК- и УФ-излучении; в рентгеновских характеристических лучах и т. д. С помощью растровой ЭМ можно наблюдать структуру и топографию объекта при послойном его стравливании; изучать кристаллическое строение массивных объектов методом каналирования электронов; определять химический состав в локальных участках объекта; рассматривать распределение химических элементов по поверхности объекта при послойном анализе и в процессе химических реакций; кинетику роста микрокристаллов; сублимацию материалов, газо-жидкие включения в минералах и многие другие явления, возникающие по поверхности минерала или вблизи нее, а также проводить количественную стереометрию и морфометрию.

Получение перечисленных данных стало возможным в связи с разработкой как новых типов электронных микроскопов (электронных микроскопов—микроанализаторов ЭММА, растровых электронных микроскопов, просвечивающих растровых электронных микроскопов, высокоразрешающих и высоковольтных электронных микроскопов), так и оснащение старых моделей рядом приставок и приспособлений: для нагревания, охлаждения, деформации для микрозондового анализа, оже-спектрометрии, для анализа энергопотерь электронов, объективной регистрации, приставок для микросканирования и оптической фильтрации и т. д.

Как метод ЭМ представляет собой сложный комплекс различных экспериментальных и теоретических приемов получения, измерения, совместных расчетов и толкования электронных микрофотографий и микродифракционных картин. Основой метода является теория дифракции на кристаллической решетке — совершенной (идеальной) и с дефектами (реальной) и теории взаимодействия электронов с твердым телом.

Предварительный анализ картин, наблюдаемых на экране микроскопа, и в большей мере анализ полученных микрофотографий — процесс не простой и требующий постоянного сопоставления теоретических и реально наблюдаемых эффектов дифракционного, амплитудного контраста на деталях структуры объекта, природа которых выясняется именно путем такого сопоставления. И хотя многие теоретические вопросы, касающиеся интерпретации электронно-микроскопических данных, разработаны уже достаточно детально, чтобы во многих случаях пользоваться ее готовыми выводами, однако в процессе работы неизбежно возникают конкретные задачи, еще не рассмотренные теорией, требующие от исследователя умения применить общие принципы, а в отдельных случаях и разработать новые.

Прежде чем приступить к изучению образца, необходимо ознакомиться со всеми данными, полученными другими методами (рентгенографическим, химическим, спектральным, оптическим и др.), и выбрать наиболее действенные электронно-микроскопические методы исследования. Пути решения задач, стоящих перед исследователем, и выбор комплекса методов просвечивающей или растровой электронной микроскопии зависят от таких факторов, как механические свойства объектов исследования и характер распределения в них полезного компонента. Образцы могут быть монолитными, плотными и рыхлыми, пористыми и вязкими (например, битумы). Полезный компонент может быть сегрегирован, или изоморфно рассеян (по данным микрозондового анализа) в матрице минерала-хозяина; он может быть распределен равномерно или по элементам его микростроения — дислокациям, межблочным границам и т. д. Таким образом, выбор методики препарирования и электронно-микроскопического изучения определяется самим характером минерального объекта и, естественно, оснащенностью лаборатории.

РЕШЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Перед минералогами и технологами стоят задачи изучения тонкого строения горных пород и минералов, форм нахождения элементов-примесей, характера их распределения, онтогенических признаков зарождения, роста и изменения минералов. Современная минералогия, тесно связанная с практикой геологоразведочных работ, технологией и синтезом минерального сырья, ставит перед комплексом методом ЭМ самые большие задачи генетического и технологического плана.

Выявление и определение форм нахождения элементов-примесей в известных и распространенных минералах. Наличие элементов-примесей не всегда делает эти минералы источниками данного компонента, так как их технологические схемы извлечения могут быть громоздки и дороги. В большинстве случаев это связано с тем, что не известна форма нахождения полезного компонента, а технологические задачи эмпирическим путем решаются не всегда успешно и просто. Поэтому необходимо установить форму нахождения полезного компонента, его связь с матрицей минерала-хозяина и получить не только генетическую информацию, но и отработать оптимальные варианты извлечения компонента, провести контроль за процессом технологической переработки минерального сырья практически на всех стадиях извлечения полезного компонента.

Например, по данным спектрального анализа в образцах арсенопирита обнаружены золото и селен. Микрозондовый анализ показал, что в таких зонах золото и селен распределены равномерно. С помощью электронно-микроскопического изучения методом реплик с экстракцией поверхности скола в зонах, обогащенных золотом и селеном (рис. 124), установлено неравномерное распределение пленочных включений размером 1—2 мкм², которые внутри зон распределены статистически равномерно. Сами пленочные выделения гетерогенны и зональны. Зонки, по данным ЭММА и микродифракции, выполнены самородным золотом и селено-золотом. Дифракционная картина арсенопирита указывает на его дефектность, максимумы — диффузны, а у золота и селенидов золота дифракционные максимумы четки. Данные микродифракции и морфологические особенности выделений позволяют сделать вывод о том, что самородное золото и селенид — более поздние образования, чем арсенопирит. Аналогичные работы проводились автором [76]. В этих работах путем комбинации ряда даже косвенных методов просвечивающей ЭМ удавалось определить форму нахождения золота в различных минералах-носителях. Было показано, что ЭМ в сочетании с микродифракцией и микрозондовым анализом ЭММА является надежным средством определения не только форм нахождения *Au, Ag, Se* и других, но и тонких деталей строения их индивидов, степени окристаллизованности и неоднородности.

Извлечь установленные полезные компоненты обычным путем обогащения из арсенопирита невозможно. Для извлечения золота необходимо провести растворение арсенопирита и лишь после этого выделить золото и селен. Однако методом ЭМ было установлено, что пленочные образования на арсенопирите крайне нестойки при термическом воздействии. Происходит коагуляция пленочек с образованием шариков или изометричных образований толщиной в 1—2 мкм и площадью в n мкм³. Такие образования легко вскрываются при измельчении и поэтому их проще и дешевле извлекать из шламов после некоторого подогрева.

Установление типоморфных признаков минералов. Важнейшей типоморфной особенностью минералов является появление в них определенных элементов-примесей, содержание которых может изменяться в значительных пределах. Это приводит к необходимости использования комплекса методов анализа для решения вопросов о форме их вхождения и влияния на кристаллическую решетку и микростроение минерала.

В тех случаях, когда элементы-примеси связаны с наличием микрофаз, характер выделения последних позволяет во многих случаях понять их про-

исхождение: захват твердой фазы, раскристаллизация маточного раствора, или распад твердого раствора. В данном случае можно оценить стабильность той или иной кристаллической структуры, ее изоморфную емкость, термические характеристики посткристаллизационного остывания.

Так, при изучении методом просвечивающей ЭМ и микрозондовым анализом (ЭММА) флюорита пегматитов Казахстана, содержащего редкие земли, выявлен распад твердого раствора. Флюорит представлен мелкооблом-

Рис. 124. Зонально-пленочное выделение золота (I) и селена (II). Ув. 16 000

чатыми монокристаллами светло-зеленого цвета и содержит 1,08% ΣTh и 3,6% Y. Среднее значение $a_0 = 0{,}54647 \pm 0{,}00002$ нм.

На рис. 125 приведены микродифракционные картины этого флюорита, обнаруживающие различного рода астеризмы вблизи основных максимумов обратной решетки. Поворот кристалла под различными углами по отношению к первичному лучу позволил выявить направление наибольшего астеризма — [110]. Такой характер диффузного рассеяния обусловлен существованием моноатомных плоскостей, перпендикулярных направлениям, в которых наблюдается астеризм, что соответствует в обратной решетке стержнеобразным областям диффузного рассеяния. Отмеченные эффекты можно объяснить анизотропными «моноклинными» искажениями кубической решетки матрицы вследствие больших напряжений, связанных с начальной стадией распада, пространственным стяжением атомов редких земель и формированием кубической гранецентрированной решетки окисла редких земель. Последнее устанавливается микродифракционно в зоне перекристаллизации флюорита (см. рис. 125). Сегрегация приводит к нестабильности твердого раствора и его распаду. Близкие по ионным радиусам Ca^{+2} и TR^{+3} разделяются с образованием собственных фаз. Естественно, что при высоких

температурах редкие земли входят в структуру минерала, а при понижении температуры — обособляются. Исследование флюорита с меньшим количеством редких земель показывает, что структур распада в нем не наблюдалось. Это, по-видимому, связано с незначительными деформационными искажениями.

Примером стремления матрицы минерала освободиться от элементов-примесей и перейти из метастабильного состояния в стабильное является и магнетит. По данным валового химического анализа, для магнетитов ха-

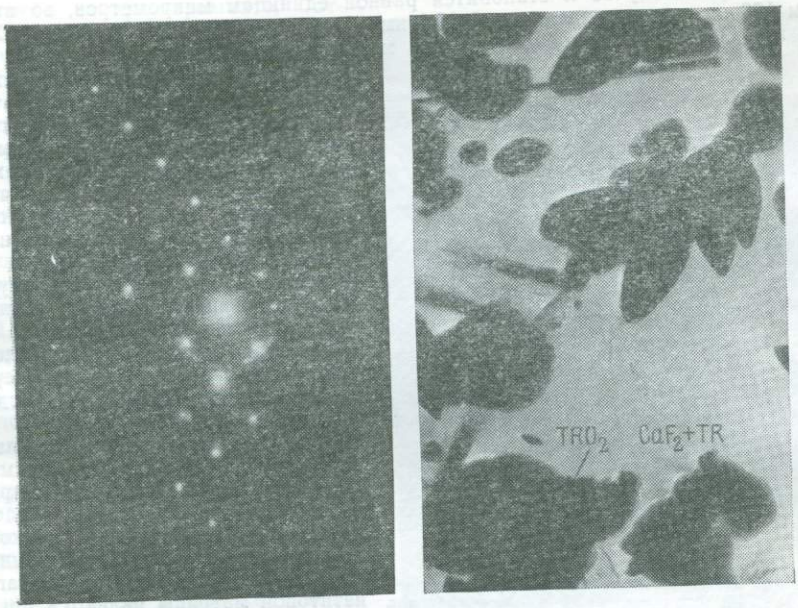


Рис. 125. Форма выделения редких земель во флюорите. На вклейке приведены их микродифракционные картины. Ув. 16 000

рактерно постоянное присутствие в них титана, марганца, ванадия, цинка, никеля, кобальта, алюминия, кремния, кальция и др. Безусловно, что содержание этих элементов в магнетите зависит от типа месторождения, условий их образования, т. е. эти элементы являются типоморфными характеристиками и важны для понимания генезиса магнетитов и пород, в которых они образуются. Существенным является и выяснение форм нахождения перечисленных элементов.

С помощью комплекса методов ЭМ удалось выявить гамму структур распада. Такое разнообразие определяется ориентационным соотношением фаз распада, регулярностью структур, их фазовым составом, масштабом распада λ, т. е. суммарной толщиной ламели фазы А и ламели фазы Б.

Просвечивающей ЭМ в магнетитах установлен распад на ульвошпинель-магнетит, ильменит-магнетит, манганомарганцевую и алюмомарганцевую шпинель-магнетит, магнетит-магнетит (разной степени окисленности и дефектности).

Так, было определено, что ульвошпинель при регулярных структурах распада имеет λ порядка 42,5 нм и толщину ламелей 50 нм. В этом случае ориентационным соотношением фаз является $<[100]>$магнетит$\|<[100]>$ ульвошпинель.

Подобное ориентационное отношение не приводит к значительным деформационным искажениям, тем самым объясняется трудность выявления фаз распада методом фрактографии. При распаде в локальных участках, как правило, λ принимает разное значение в одном и том же минерале. Появляются другие ориентационные соотношения фаз распада:

$$\langle[100]\rangle_{\text{маг}} \parallel \langle[110]\rangle_{\text{ульв}}; \qquad \langle[110]\rangle_{\text{маг}} \parallel \langle[100]\rangle_{\text{ульв}};$$

$$\langle[100]\rangle_{\text{маг I}} \parallel \langle[100]\rangle_{\text{маг II}}.$$

В первом случае λ становится равной единицам микрометров, во втором 100 нм, а толщина ламелей 20,0 нм, в третьем 10,0 нм, а толщина 50—20 нм. Объяснить подобное явление можно неравномерностью захвата *Ti* при росте магнетита, а также магнитной структурой агрегата. Интересны наблюдения структур распада в магнетитах во взаимосвязи с их составом и условиями образования. Было выяснено, что содержания *Ti* и геологические условия часто не определяют интенсивность процесса распада и характер наблюдаемых структур. Интенсификация процесса объясняется различием содержаний в магнетитах *Mg* и *Mn*: наиболее интенсивно процесс распада твердого раствора протекает, когда в системе присутствует *Mg*.

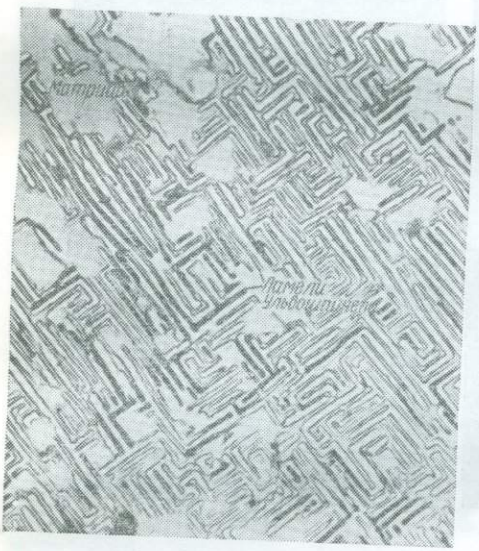


Рис. 126. Характер распада твердого раствора в титаномагнетите. Ув. 40 000

Регулярные структуры распада (рис. 126) с минимальными λ и малой величиной ламелей при незначительном фазовом расслоении и соблюдении четкой кристаллографической ориентации ламелей по плоскостям куба магнетитовой матрицы являются признаком спинодального распада твердого раствора. Учитывая параметры распада, определенные с помощью ЭМ, и степень фазового расслоения, можно оценить скорости остывания рассматриваемых минералов. Скорость остывания в приведенном примере была равной 8 °С/мин.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Просвечивающая ЭМ в технологической минералогии позволяет изучать минеральный состав в основном тонкодисперсных руд, продуктов обогащения и гидрометаллургического передела концентратов. Хорошо известно, что на различных участках месторождения изменяется не только элементный, но и минеральный состав руд, поэтому изучение нахождения и распределения тех или иных полезных компонентов в руде является важной задачей. Немаловажно выявить тонкодисперсные ассоциации, которые могут играть отрицательную роль при технологической переработке. Решаются эти вопросы с помощью практически всех методов ЭМ.

Естественно, не зная строения вещества и фазовых превращений, которые протекают на всех стадиях технологического процесса, не может быть и речи о выработке дешевого и оптимального варианта технологии перера-

ботки руд. Так, например, при изучении особенностей флотируемости лопарита (рис. 127) выяснилось, что покрывающая его поверхность пленка CaO блокирует активные центры, которые вступают во взаимодействие с флотореагентом. После удаления этой пленки флотируемость минерала улучшилась.

При длительном использовании флотореагента ухудшаются его качества и причина этого явления не всегда ясна. Изучение поверхности минерала методом ЭМ до погружения во флотореагент и после этого показало, что поверхность кристалла, побывавшего во флотореагенте, отдекорирована мельчайшими частичками, которые находились в растворе. Эти частички заблокировали активно-поверхностные центры, тем самым ухудшили флотируемость минерала. Другими методами выявить наличие в растворе тонкодисперсной фазы не удалось.

Рис. 127. Пленки CaO на поверхности кристаллов лопарита. Ув. 16 000

Наконец, ЭМ методами выявляются многие тонкие детали строения и состава минералов, важные для расшифровки условий как их образования, так и дальнейшего преобразования: зарождение и их рост, формы роста, тонкие особенности строения минералов и их парагенезисов, первичность или вторичность тех или иных образований в системе матрицы минерала, процессы перекристаллизации в результате воздействия различных факторов (рис. 128).

Метод ЭМ на современном уровне привел к принципиально новым важным выводам: бо́льшая часть природных минералов оказались микронеоднородными. Отсюда следует, что нельзя пересчитывать данные химических анализов минералов на кристаллохимические формулы без предварительного контроля с помощью электронной микроскопии гомогенности проанализированного материала.

Примеров, подтверждающих это положение, множество. Например, титаномагнетиты — в них помимо перечисленных выше минеральных фаз встречается и ряд других. Так, на некоторых месторождениях в магнетитах отмечается повышенное содержание олова SnO_2 до 1%. Электронно-микроскопическими исследованиями в магнетитах устанавливаются микровключения касситерита размером до 1 мкм и менее. При этом расположение зерен касситерита в отдельных участках магнетита закономерное.

Аналогично магнетитам с помощью ЭМ детально изучена гетерогенность касситерита. В нем выявлены более 30 различных фаз-микровключений и выяснен характер взаимосвязи их с минералом-носителем. Так, в касситеритах из месторождений грейзенового типа были выявлены многочисленные микровключения различных гидростаннатов железа и многих других минералов. Интересно отметить, что при содержании всего 0,007% Ta_2O_5 в касситерите в электронный микроскоп наблюдалось большое число мельчайших пластинок тапиолита. Обычно присутствие столь незначительных количеств элемента, имеющего ионный радиус, близкий Sn^{4+}, объясняется изоморфизмом, но электронно-микроскопическим изучением установлено наличие в данном случае самостоятельной минеральной фазы, выделяющейся вдоль трещин в касситерите и не связанной с распадом твердого раствора.

Весь полученный в последние годы материал по изучению микронеоднородности минералов методами ЭМ убедительно свидетельствует о том, что к утверждению об изоморфном вхождении элементов в состав минералов необходимо подходить крайне осторожно. По-видимому, изоморфное вхождение элементов-примесей в минералы в природе значительно более ограниченно, чем это принято считать в литературе. Для выяснения форм вхождения элементов в каждом конкретном случае необходим тщательный конт-

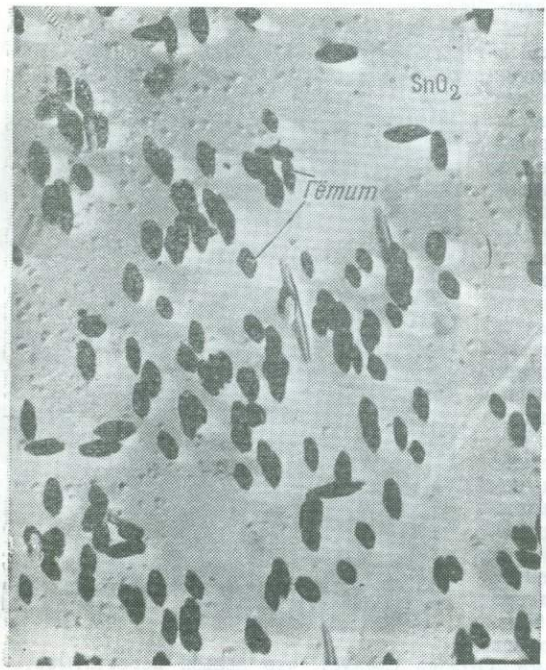


Рис. 128. Микровключения гётита, закономерно сросшиеся с касситеритом. Ув. 16 000

роль локальными методами с привлечением просвечивающей, растровой ЭМ и микрозондового анализа (ЭММА).

Изучение гетерогенности минералов привело к установлению определенных микропарагенезисов, которые обычно отличаются от макропарагенезисов. По микропарагенезисам можно получить представление о локальных физико-химических условиях совместного образования, или взаимных переходах и преобразованиях минералов. Например, среди слоистых алюмосиликатов на фоне хорошо окристаллизованных разностей часто встречаются однослойные, слабо раскристаллизованные смектиты, которые из-за незначительного их количества и свойств выявляются только методами ЭМ с привлечением микродифракции.

Рассмотренные выше примеры не охватывают все возможности современной ЭМ, они показывают только ряд ее возможных применений при решении минералогических задач.

Естественно, что те сведения, которые можно получить при современных методах ЭМ исследований, будут в дальнейшем расширяться и углубляться. Одновременно будут претерпевать изменения и сами электронные микроскопы. В то же время основными трудностями работы по-прежнему останутся методы и способы получения препаратов, а также интерпретации получаемой в ЭМ информации.

Таким образом, к настоящему времени просвечивающая и растровая ЭМ в сочетании с аналитическими приставками для микрозондового анализа, микродифракцией, оже-спектроскопией, анализаторами потерь энергии электронов и другими помогает решать многие геолого-минералогические, геохимические и технологические задачи:

— выявлять формы нахождения и распределения полезных компонентов в рудах, минералах и продуктах технологических процессов;

— устанавливать гетерогенность минералов, зависимость степени расслоения распада твердых растворов от физико-химических и термодинамических условий, при которых происходило образование минерала и последующее его существование;

— определять тончайшие особенности строения минералов, совершенство их кристаллической структуры, пределы изоморфизма, дефектность минералов, как индикаторы условий их образования;

— выяснять генезис и механизм образования минералов по совокупности данных о морфологии индивидов, характере микровключений, их взаимосвязи с матрицей, относительному времени образования и т. п.;

— устанавливать причины, вызывающие ухудшение и улучшение процессов обогащения и извлечения полезного компонента из руд и минералов;

— выбирать оптимальные условия синтеза минералов.

Решение всех этих задач обеспечивается современным отечественным приборостроением и методическими приемами исследования минерального сырья.

26. ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА

Электронно-зондовый микроанализ, или рентгеноспектральный локальный анализ (РЛА) за последние 15—18 лет широко применяется для решения фундаментальных и прикладных задач в самых разнообразных областях науки и техники.

В минералогии метод стал основным для изучения химического состава и строения минералов в малых объемах. Он позволяет проводить качественный и количественный анализ химического состава минералов на элементы от бора ($z=4$) до урана ($z=92$) с объемной локальностью в несколько кубических микрон. Абсолютная чувствительность метода (наименьшее количество вещества, которое можно обнаружить) составляет 10^{-8}—10^{-15} г.

Относительная чувствительность РЛА лежит в пределах 0,1—0,001% в зависимости от определяемого элемента и условий анализа. Относительная чувствительность устанавливает минимальное содержание элемента, которое может быть обнаружено при его равномерном распределении в минерале.

Точность (воспроизводимость) метода составляет 1—2% и определяется в основном стабильностью тока пучка и положением его в пространстве. Правильность анализа устанавливается в основном применяемой методикой (качеством подготовки образца, способами расчета поправок, используемыми стандартами и другими факторами) и может укладываться в допуски на систематическую и случайную погрешности по III категории точности классификации Научного совета по аналитическим методам исследования (НСАМ) [39].

Помимо объемной локальности метод характеризуется линейной локальностью по поверхности и глубине, которые соответственно могут изменяться от 0,5 и 0,01 до 5 мкм в зависимости от режима работы прибора и состава минерала. Эти параметры определяют пространственное разрешение метода в режиме микроанализа и разрешение растровых изображений исследуемых минералов.

Высокая локальность метода обеспечивает возможность получения растровых изображений исследуемого объекта во вторичных, обратнорассеянных, поглощенных электронах и в рентгеновском характеристическом излучении. Эти изображения несут информацию о форме выделений минералов, их

пространственных и временных взаимоотношениях, особенностях микростроения и распределения отдельных элементов по зерну минерала. Важными достоинствами метода являются:

— возможность проводить исследования зерен и включений минералов непосредственно в аншлифах и комбинированных шлифах без выделения их из вмещающей породы;

— прицельность метода, т. е. возможность выбора для анализа того или иного зерна минерала или включения и постоянного контроля зоны анализа с помощью оптического микроскопа с увеличением порядка 300—400 раз;

— в процессе анализа большинство минералов не претерпевают заметных изменений и могут быть использованы для повторного анализа на микроанализаторе или другими методами.

Таким образом, с применением метода при исследовании минералов отпала необходимость в трудоемкой операции по отбору мономинеральных фракций для химического анализа; результаты микрозондового исследования всегда имеют минералогическую привязку. Метод позволяет получать качественно новую информацию о химическом составе дисперсных минералов, сосуществующих минералов, особенностях их микростроения и распределения отдельных элементов.

Вместе с тем в практике исследования минералов встречаются объекты для которых метод не может дать однозначного решения отдельных вопросов, например, вопроса о формах нахождения элементов в некоторых окисленных рудах, когда пространственного разрешения зонда недостаточно для выделения в них самостоятельных минеральных фаз. Метод достаточно сложный, использует дорогостоящее оборудование. Теория количественного анализа разработана только для твердых гомогенных тел с полированной поверхностью. Количественное определение одного элемента возможно лишь при определении (или наличии информации о содержании из других источников) всех основных компонентов в составе минерала. Поэтому правильная постановка задачи исследования с учетом аналитических и технических возможностей метода, сочетание микрозондового анализа с другими методами, соответствующий подбор материала являются необходимыми предпосылками для эффективного использования РЛА.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Возникновение РЛА было подготовлено развитием электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии. К моменту появления первого макета микроанализатора электронная оптика позволяла формировать поток электронов в узкий электронный пучок, а рентгеноспектральный метод использовался для анализа химического состава вещества. Первый макет рентгеновского микроанализатора был создан во Франции Р. Кастеном и А. Гинье в 1949 г., и независимо от них аналогичный макет был построен в СССР И. Б. Боровским и Н. П. Ильиным.

Сущность метода. Метод основан на возбуждении в исследуемом образце характеристического и тормозного рентгеновского спектра с помощью тонкого электронного пучка и разложении полученного спектра по длинам волн с помощью рентгеновского спектрометра с целью идентификации элементов и определения их содержания. С помощью оптического микроскопа можно наблюдать участок образца (точку), куда падает электронный луч, а с помощью устройства перемещения образца — подставлять под пучок интересующее зерно минерала или его отдельный участок. Содержание того или иного элемента в изучаемом минерале оценивается путем сравнения интенсивностей рентгеновского излучения аналитической линии в исследуемом образце и образце сравнения (стандарте). Содержание элемента в образце сравнения должно быть известно с достаточной степенью точности.

Образование потока электронов и формирование его в узкий пучок. Принципиальная схема рентгеновского микроанализатора приведена на рис. 129. Электронный поток образуется и формируется в электронно-опти-

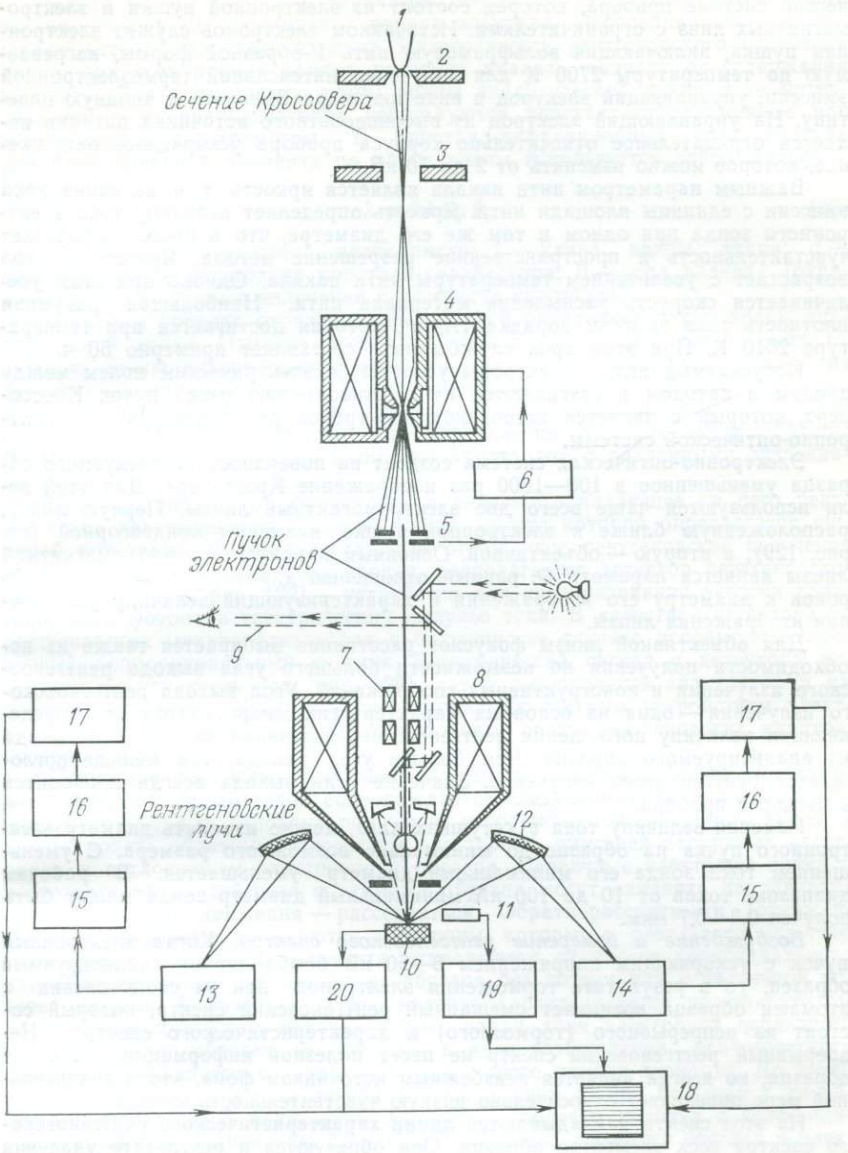


Рис. 129. Принципиальная схема рентгеновского микроанализатора.

1 — нить накала; *2* — электрод Винельта; *3* — анод; *4* — конденсорная линза; *5* — диафрагмы; *6* — устройство стабилизации тока зонда; *7* — отклоняющая система; *8* — объективная линза; *9* — путь прохождения света оптического микроскопа; *10* — образец; *11* — детектор обратно рассеянных и вторичных электронов; *12* — кристалл-анализатор рентгеновского спектрометра; *13, 14* — детекторы рентгеновского излучения; *15* — усилитель; *16* — амплитудный анализатор; *17* — счетчик импульсов; *18* — видеосистема; *19* — усилитель видеосигнала; *20* — система изменения тока поглощенных электронов образцом

ческой системе прибора, которая состоит из электронной пушки и электромагнитных линз с ограничителями. Источником электронов служит электронная пушка, включающая вольфрамовую нить *V*-образной формы, нагреваемую до температуры 2700 К для получения интенсивной термоэлектронной эмиссии, управляющий электрод в виде цилиндра Винельта и анодную пластину. На управляющий электрод из высоковольтного источника питания подается отрицательное относительно корпуса прибора ускоряющее напряжение, которое можно изменять от 2 до 50 кВ.

Важным параметром нити накала является яркость, т. е. величина тока эмиссии с единицы площади нити. Яркость определяет величину тока электронного зонда при одном и том же его диаметре, что в итоге определяет чувствительность и пространственное разрешение метода. Яркость быстро возрастает с увеличением температуры нити накала. Однако при этом увеличивается скорость распыления материала нити. Наибольшая разумная плотность тока эмиссии порядка 1А/см^2, которая достигается при температуре 2640 К. При этом срок службы нити составляет примерно 50 ч.

Испускаемые нитью электроны ускоряются электрическим полем между анодом и катодом и стягиваются им в относительно узкий пучок Кроссовера, который и является источником электронов для формирующей электронно-оптической системы.

Электронно-оптическая система создает на поверхности исследуемого образца уменьшенное в 100—1000 раз изображение Кроссовера. Для этой цели используются чаще всего две электромагнитные линзы. Первую линзу, расположенную ближе к электронной пушке, называют конденсорной (см. рис. 129), а вторую — объективной. Основным параметром электромагнитной линзы является параметр *D*, равный отношению диаметра источника электронов к диаметру его изображения и характеризующий величину уменьшения изображения линзы.

Для объективной линзы фокусное расстояние выбирается также из необходимости получения по возможности большего угла выхода рентгеновского излучения и конструктивных соображений. Угол выхода рентгеновского излучения — одна из основных характеристик микроанализатора, определяющих величину поглощения рентгеновского излучения по мере его выхода из анализируемого образца. Чем больше угол выхода, тем меньше поглощается рентгеновское излучение. Значение угла выхода всегда приводится в паспорте прибора.

Изменяя величину тока в катушках линз, можно изменять диаметр электронного пучка на образце до минимально возможного размера. С уменьшением тока зонда его минимальный диаметр уменьшается. В рабочем диапазоне токов от 10 до 100 нА минимальный диаметр зонда может быть получен 0,3—0,7 мкм.

Возбуждение и измерение рентгеновского спектра. Когда электронный пучок с ускоряющим напряжением 5—50 кВ бомбардирует анализируемый образец, то в результате торможения электронов при их столкновении с атомами образца возникает смешанный рентгеновский спектр, который состоит из непрерывного (тормозного) и характеристического спектров. Непрерывный рентгеновский спектр не несет полезной информации о составе образца, но всегда является неизбежным источником фона, что в значительной мере определяет относительно низкую чувствительность метода.

На этот спектр накладываются линии характеристического рентгеновского спектра всех элементов образца. Они образуются в результате удаления электрона с одного из внутренних энергетических уровней (оболочек) за пределы атома и последующего перехода на освободившуюся вакансию электрона с уровня меньшей энергии.

Для того чтобы возбудить рентгеновское характеристическое излучение элемента той или иной серии, необходимо, чтобы энергия электронов пучка была достаточной для преодоления энергии связи электронов этого уровня с ядром данного элемента. Практически рабочее напряжение микроанализатора выбирают из условия $E_0 \geqslant (2—10)E_c$, где E_c — потенциал возбуждения линии той или иной серии для данного элемента. Диапазон изменения рабочего напряжения обычно равен 10—30 кВ.

Длина волны (энергия) характеристической линии одной серии однозначно зависит от порядкового номера элемента. Определив длину волны, можно идентифицировать элемент. Интенсивность рентгеновского излучения линии, при всех прочих равных условиях анализа, зависит от содержания элемента. Для определения длины волны аналитической линии и ее интенсивности в микроанализаторах используются кристалл-дифракционные или энергетические спектрометры. В кристалл-дифракционных спектрометрах для идентификации элемента по длине волны используется закон Вульфа—Брегга

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \qquad (20)$$

где n — порядок отражения, целое число; λ — длина волны линии; d — межплоскостное расстояние кристалл-анализатора; θ — угол падения (отражения) рентгеновского излучения к плоскости кристалла.

В первом порядке отражения ($n=1$) $\sin \theta$ определяет длину волны аналитической линии. Изменяя этот угол, можно настроить спектрометр на нужную линию интересующего элемента. Диапазон изменения угла θ из конструктивных соображений обычно составляет 12—75°. Отсюда перекрываемый спектрометром с одним кристалл-анализатором диапазон длин волн составляет $0{,}4d$—$1{,}9d$. Поэтому для определения всех элементов таблицы Д. И. Менделеева требуется несколько кристаллов с различными значениями межплоскостных расстояний.

Кристалл-анализатор фокусирует в линию все падающее на него рентгеновское излучение одной длины волны, высота которой определяется шириной кристалла. В пространстве, где отраженное рентгеновское излучение достигает максимальной фокусировки, располагается детектор рентгеновского излучения (см. рис. 129) — устройство для преобразования энергии рентгеновского фотона в электрический импульс тока. В качестве детектора в рентгеновских микроанализаторах в большинстве случаев используется проточный пропорциональный счетчик. Электрический сигнал с детектора поступает на усилитель (см. рис. 129), затем амплитудный анализатор и на счетное устройство. Число зарегистрированных счетным устройством электрических импульсов должно соответствовать числу рентгеновских квантов, попавших в детектор.

Получение растровых изображений. Процесс взаимодействия электронного пучка с твердым телом сопровождается следующими физическими явлениями, на которых основано получение изображений исследуемого объекта в электронах: обратным рассеянием электронов, эмиссией вторичных электронов и поглощением электронов в образце. Первичные электроны пучка в результате взаимодействия с атомами образца могут изменять направление первоначального движения — рассеиваться. Обратнорассеянными (отраженными) электронами называются электроны, которые в результате упругого столкновения с атомами элемента отклоняются от своего первоначального направления вплоть до выхода из образца без потери или с частичной потерей энергии. Количественно это явление характеризуется коэффициентом обратного рассеяния ν, показывающим, какая доля электронов первичного пучка покидает образец, не участвуя в акте возбуждения рентгеновского спектра. Коэффициент ν зависит от порядкового номера элемента. До $z=30$ он возрастает практически линейно с увеличением z; при больших z линейность нарушается. В предельном значении в области высоких z коэффициент ν стремится к значению 0,5—0,52. В образцах сложного состава ν электронов определяется по закону аддитивности.

На число обратнорассеянных электронов оказывает влияние качество полировки анализируемой поверхности образца в силу того, что число электронов, покинувших образец, связано с углом их вылета. Необходимо отметить, что явление рассеяния электронов приводит к расширению зоны анализа по сравнению с площадью сечения зонда. Это принципиально ограничивает локальность метода. Уже при диаметре зонда <1 мкм локальность в значительной мере определяется не размером зонда, а зоной рассеяния электронов, которая зависит от их энергии и плотности образца. Чем выше ускоряющее напряжение и плотность, тем больше зона рассеяния.

Ко вторичным относятся электроны, которые первоначально находились в образце, но, получив от электронов пучка достаточную энергию, покинули образец. Основным источником вторичных электронов являются внешние уровни атома. Вторичные электроны имеют энергию ~50 эВ. Так как энергия вторичных электронов мала, то они сильно поглощаются со всех микронеровностей поверхности образца. Поэтому число вторичных электронов, достигающих детектора, зависит от состояния поверхности образца.

Поглощенные электроны — это те, которые потеряли энергию на ионизацию атомов образца. Их число при постоянном токе зонда зависит от числа обратнорассеянных электронов и в итоге от состава образца.

Для получения растрового изображения необходимо, чтобы электронный пучок сканировал (обегал) некоторую площадь поверхности образца. Это достигается с помощью отклоняющей системы (см. рис. 129) строчной и кадровой развертки. Синхронно с электронным пучком построчно и по кадрам сканирует луч электронно лучевой трубки (см. рис. 129), на экране которой получают изображение. На катод трубки подается сигнал, пропорциональный числу или обратнорассеянных, или вторичных, или поглощенных электронов, в результате чего на экране трубки получается изображение объекта в соответствующих электронах. Отношение площади растра на трубке к площади сканирования пучка на образце дает увеличение.

Изображение минерала в обратнорассеянных электронах позволяет получить информацию о его среднем порядковом номере и в меньшей степени отражает состояние поверхности образца. Контрастность изображения двух включений минералов определяется различием их средних атомных номеров. Включения с большим средним порядковым номером (более тяжелые) при прямой полярности сигнала на изображении выглядят более темными по сравнению с включениями минералов с меньшим средним атомным номером (рис. 130, *а*). При обратной полярности изображение будет негативным. Необходимо иметь в виду, что детектор реагирует на электроны, вылетающие в одном направлении, под определенным углом вылета, поэтому на изображении образца могут возникать теневые эффекты, не связанные с изменением состава. Разрешение на изображении в обратнорассеянных электронах при диаметре зонда менее 1,0 мкм определяется в основном зоной рассеяния электронов пучка.

Контрастность изображения в поглощенных электронах определяется долей первичных электронов, выбывших из пучка за счет обратнорассеянных электронов. Принципиально изображения в обратнорассеянных и поглощенных электронах несут одну и ту же информацию. Однако для изображения в поглощенных электронах не имеет значения угол вылета обратнорассеянных электронов. Поэтому изображение в поглощенных электронах в меньшей степени зависит от деталей рельефа поверхности исследуемого минерала.

Изображение во вторичных электронах основано на зависимости числа вторичных электронов, достигающих детектора, от состояния поверхности образца. Контрастность изображения двух минералов в пределах глубины фокусировки зонда определяется различием рельефа минералов.

Вторичные электроны из-за малой энергии могут выходить из образца только с поверхностного слоя, т. е. с точки, в которую падает электронный пучок. Поэтому разрешение изображений во вторичных электронах определяется главным образом диаметром электронного пучка и может достигать 15—20 нм. К сожалению, получить такое разрешение на серийных промышленных микроанализаторах применительно к минералам в настоящее время затруднительно. Например, на микроанализаторе Камебакс такого разрешения достигают только на магнитной пленке определенных типов, представляющей агрегат тончайших частиц железа в органике.

Если в растровом режиме электронного зонда на катод электронно-лучевой трубки подать сигнал с выхода амплитудного анализатора спектрометра, настроенного на аналитическую линию элемента, то на экране трубки получим изображение объекта в рентгеновском характеристическом излучении данного элемента. Сигнал с амплитудного анализатора поступает

в виде короткого импульса, поэтому на экране при достаточно медленной развертке он дает светящуюся точку, возникающую в момент попадания рентгеновского кванта в детектор, в результате чего участкам образца с высоким содержанием элемента соответствует большее число точек на изо-

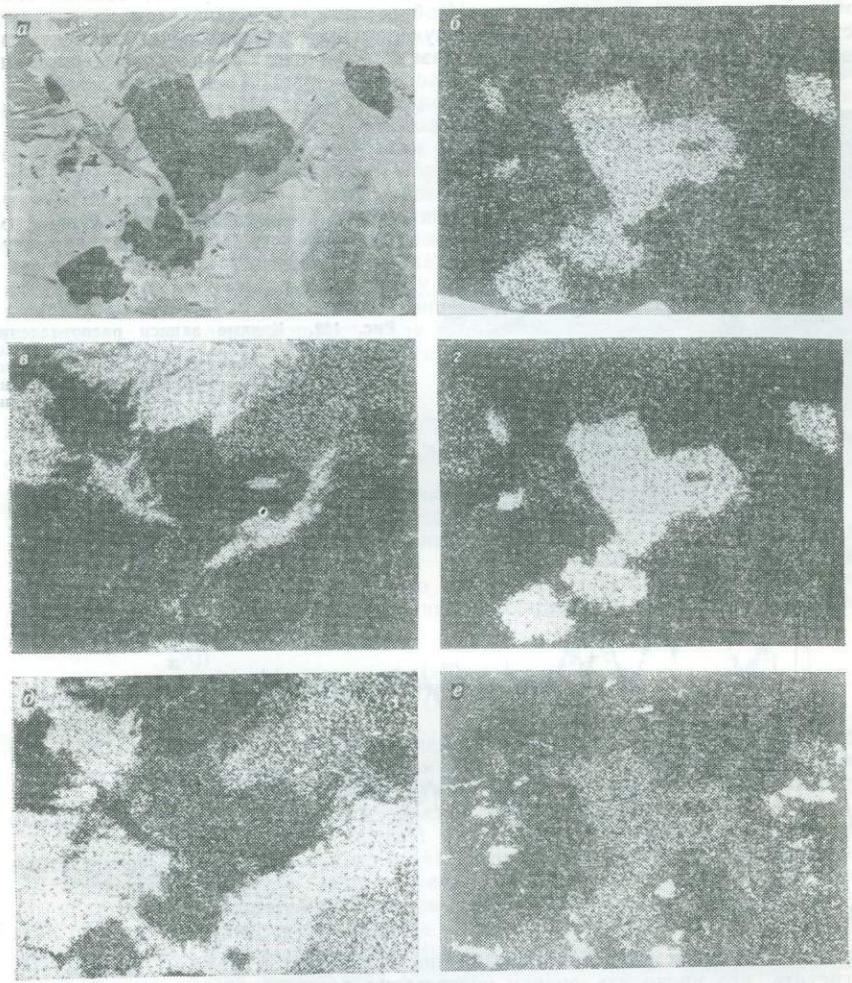


Рис. 130. Растровые изображения галенита (наиболее темные мелкие включения), браннерита (темные выделения неправильной формы), гематита (темно-серые волокнистые кристаллы), хлорита в альбите. Аншлиф. Ув. 800:

а — в обратнорассеянных электронах; *б* — в рентгеновском характеристическом излучении: *б* — урана; *в* — железа; *г* — титана; *д* — кремния; *е* — кальция

бражении. Различие в содержании элемента в отдельных участках изображения фиксируется как различие в среднем числе точек, приходящихся на единицу площади (см. рис. 130, *б*). Визуально на изображении можно различать только существенные изменения в содержании элемента.

Растровые изображения в электронах и характеристическом рентгеновском излучении широко используются в практике исследований минералов на микроанализаторе. Изображения в электронах позволяют наблюдать морфологию выделений минералов, передают информацию об особенностях их микростроения (степени однородности-неоднородности, зональности), пространственных и временных взаимоотношениях минералов, степени изменения и разрушения минерала. Изображение в рентгеновском характеристическом излучении дает качественную картину распределения элемента в пределах сканируемой площади образца, позволяет судить о содержании

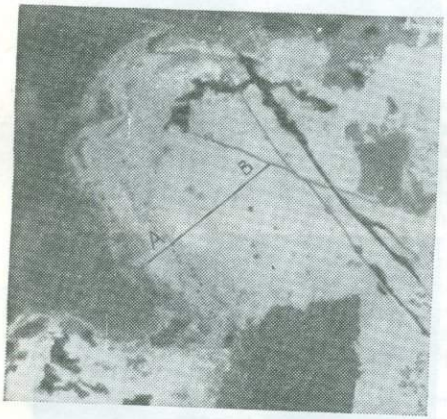
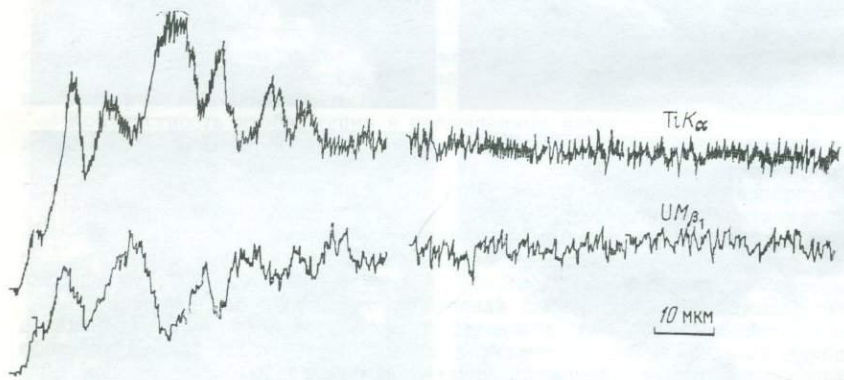


Рис. 131. Зерно браннерита в альбите. Отраженный свет. АБ — профиль, по которому сканировал луч. Аншлиф. Ув. 150

Рис. 132. Кривые записи распределения интенсивности Т ik α и UM β_1, свидетельствующие о равномерном распределении урана и титана в центре и выносе урана и накоплении титана по периферии зерна в результате окисления браннерита



элемента в одних участках образца по отношению к другим. Необходимо отметить, что проводить оценку содержания различных элементов (сравнивая два изображения) в большинстве случаев не представляется возможным.

Режим линейного сканирования. Линейное сканирование осуществляется двумя способами: путем перемещения образца при неподвижном зонде и путем линейного перемещения зонда при неподвижном образце. В первом случае электронный пучок чаще всего фокусируется до минимального размера при выбранном токе зонда, спектрометры настраиваются на аналитические линии определяемых элементов, образец перемещается в выбранном направлении со скоростью 0,5—50 мкм/мин, интенсивность линии записывается на ленте самописца. Зная скорость перемещения образца и ленты самописца, можно определить, какому расстоянию на образце соответствует

единица измерения длины на ленте самописца. Поэтому по записи можно найти размер отдельных зерен минералов и включений в них.

Кривые записи интенсивности линии на ленте позволяют более надежно и точно по сравнению с растровыми изображениями судить о содержании элементов в отдельных точках по линии сканирования образца. Масштаб интенсивности аналитических линий на ленте самописца может быть пересчитан в масштаб относительных интенсивностей. В этом случае кривые записи количественно характеризуют содержание элемента по линии и называются концентрационными кривыми. Данные, полученные по этим кривым, могут быть использованы для количественного расчета содержания элемента. Линейное сканирование образца широко используется для выявления характера распределения элементов в образце, установления взаимозависимости и закономерности в распределении между отдельными элементами с целью определения форм нахождения примесных элементов, выявления однородности и микростроения минерала (рис. 131, 132).

В режиме линейного сканирования зонда пучок перемещается по образцу, а модулирующий сигнал со спектрометра подается на электронно-лучевую трубку. В результате на экране трубки вычерчивается кривая записи интенсивности по линии образца. Эту кривую можно наложить на изображение в электронах и тем самым точно совместить ее с исследуемым участком образца, на котором происходила запись интенсивности. В этом состоит основное преимущество способа сканирования зонда по сравнению со способом сканирования образца.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ

Количественный анализ. Замеряемая на микроанализаторе интенсивность рентгеновского излучения аналитической линии имеет сложную зависимость от содержания определяемого элемента и условий анализа. Поэтому РЛА является относительным методом. В первом приближении содержание определяемого элемента оценивается по отношению интенсивностей линий, замеренных в строго идентичных условиях, в анализируемом образце и образце сравнения (стандарте)

$$C_i^{об} \approx \frac{I_л^{об}}{I_л^{ст}} \cdot C_i^{ст}, \qquad (21)$$

где $C_i^{об}$ — содержание i-го определяемого элемента в анализируемом образце; $C_i^{ст}$ — содержание определяемого элемента в образце сравнения; $I_л^{об}$, $I_л^{ст}$ — интенсивность аналитической линии за вычетом интенсивности фона в анализируемом образце и образце сравнения.

Рассматриваемое уравнение (21) определяет истинное содержание элемента только в частном случае, когда условия возбуждения и поглощения рентгеновского спектра в анализируемом образце и образце сравнения (стандарте) будут идентичны. Это возможно только в случае, когда химический состав анализируемого образца близок к составу стандарта. Выполнить это условие в большинстве случаев затруднительно.

В общем случае содержание определяемого элемента пропорционально правой части уравнения (21), так как интенсивности зависят не только от содержания определяемого элемента, но и от общего состава образца. При одинаковом содержании элемента в образцах различного состава интенсивности линий будут различными. Влияние состава образца на замеренную интенсивность аналитической линии проявляется в силу следующих явлений.

1. Интенсивность аналитической линии, возбужденная на некоторой глубине минерала, по мере выхода из образца ослабляется (поглощается) элементами образца. Степень ослабления определяется общим валовым составом образца.

2. В зависимости от среднего порядкового номера образца за счет изменения числа обратнорассеянных электронов изменяется число электронов, участвующих в процессе возбуждения рентгеновского спектра.

3. От среднего порядкового номера минерала зависит глубина проникновения электронов в образец, что приводит, во-первых, к изменению поглощения и, во-вторых, к изменению числа возбужденных атомов.

4. В анализируемом образце, в отличие от образца сравнения, могут присутствовать элементы, линии рентгеновского характеристического спектра которых будут подвозбуждать аналитическую линию.

5. Аналитическая линия может усиливаться также за счет подвозбуждения тормозным спектром, эффективность которого изменяется в зависимости от состава образца.

Для учета различий в процессе возбуждения и поглощения рентгеновского излучения в анализируемом образце и образце сравнения при исследовании минералов наиболее широко используется способ теоретических поправок. Согласно этому способу [64] содержание элемента определяется выражением:

$$C_i^{об} = \frac{I_i^{об}}{I_i^{ст}} \cdot C_i^{ст} \cdot \frac{f(\chi)_i^{ст}}{f(\chi)_i^{об}} \cdot \frac{(R/S)_i^{ст}}{(R/S)_i^{об}} \cdot \frac{1+\gamma_i^{ст}}{1+\gamma_i^{об}}, \qquad (22)$$

где $f(\chi)$ — функция поглощения рентгеновского излучения, показывающая, какая часть возбужденного излучения вышла из образца, $f(\chi)<1$; R — фактор обратного рассеяния электронов, показывающий, какую часть составляет возбужденное рентгеновское излучение от общего излучения при отсутствии рассеяния электронов, $R<1$; S — фактор торможения электронов; γ — относительная доля интенсивности, обязанная флуоресцентному подвозбуждению характеристическим спектром.

Отношения указанных параметров для анализируемого образца и стандарта в уравнении (22) представляют собой поправки на поглощение, атомный номер и флуоресценцию. Расчет параметров $f(\chi)$, R, S и γ проводится по достаточно сложным математическим выражениям. Существует много способов расчета. Все они допускают определенные упрощения процесса взаимодействия электронов с твердым телом, используют эмпирические аппроксимации экспериментальных данных.

Чтобы найти содержание хотя бы одного элемента, необходимо знать содержание всех остальных элементов из других источников или определять их также на микроанализаторе. Для каждого анализируемого состава записывается система уравнений типа (22) по числу определяемых элементов и одно дополнительное уравнение для неопределяемого элемента (например, кислорода), но учитываемого при расчете поправок,

$$C_0 = 1 - \Sigma C_i. \qquad (23)$$

Для решения существует два способа: гипотетического состава и итераций. Способ гипотетического состава основан на допущении, что значения $f(\chi)$, R, S и γ остаются постоянными в пределах некоторого изменения состава образца. Он заключается в том, что на основании найденных по уравнению (21) содержаний всех элементов, имеющейся информации о составе из других источников, опыта аналитика задаются гипотетическим составом минерала, сумма компонентов которого равна 100%. Для заданного гипотетического состава и используемых стандартов по соответствующим формулам для каждого определяемого элемента рассчитываются $f(\chi)$, R/S и γ. По уравнению (22) находят содержания определяемых элементов и сравнивают их с гипотетическими. Если рассчитанные содержания для основных компонентов существенно отличаются от гипотетических, то задаются новым гипотетическим составом. Способ используется при расчетах, когда применяются беспрограммные или программные ЭВМ с малой памятью.

Способ итераций применяется в программах расчета на ЭВМ при его полной автоматизации. Исходными данными для расчета каждого образца являются найденные по уравнению (21) относительные интенсивности элементов, их порядковые номера, рабочее напряжение, информация об используемых стандартах. Кроме того, предварительно один раз в ЭВМ вводятся для каждого элемента данные для определения массового коэффициента по-

глощения, значение атомной массы, коэффициент перевода элемента в оксид.

Относительные интенсивности в процессе расчета содержаний нормируются до 1. Для нормированного состава вычисляется общая поправка для каждого определяемого элемента и находится исправленное содержание. На этом заканчивается первый шаг итераций. Найденные содержания вновь нормируются до 1, и цикл повторяется до тех пор, пока для каждого элемента не выполнится условие (24) или же заданное число итераций.

$$C_i^n - C_i^{n-1} \leqslant \varepsilon_i, \tag{24}$$

где C_i^n — содержание i-ого элемента; n — число шагов итераций; ε — заданная величина погрешности.

Для кислородных соединений содержание кислорода на микроанализаторе не определяется, но его необходимо учитывать при расчете поправок как один из основных компонентов состава. С этой целью содержание кислорода можно определять двумя способами:

— относительные интенсивности переводятся в оксиды, производится их нормировка до 1 и перевод обратно в элементы. Содержание кислорода можно найти как разность между 1 и суммой элементов, пронормированных в оксидах;

— во втором способе содержание кислорода определяется по уравнению (23).

Второй способ целесообразнее использовать при анализе водосодержащих минералов.

Сопоставление результатов микрозондового и химического методов анализа породообразующих минералов, существенно отличающихся по составу, свидетельствует о хорошем согласии получаемых определений. Суммарная средняя квадратическая относительная погрешность определений РЛМ, рассчитанная путем сопоставления с результатами химического анализа, укладывается в допуски по III категории точности. Пересчет анализов на кристаллохимическую формулу показывает, что данные микрозондового метода являются более корректными.

Подготовка образцов для анализа. Для количественного определения содержания элементов анализируемые образцы и образцы сравнения должны иметь поверхность с высоким качеством полировки (на поверхности не должно быть царапин, микрораковин, завалов на границах зерен и других дефектов). Высокие требования к качеству полировки вызваны тем, что эффективная глубина проникновения электронов пучка в образец составляет от десятых долей до нескольких микрометров в зависимости от плотности минерала и рабочего напряжения. Поэтому незначительные дефекты полировки оказывают существенное влияние на угол выхода рентгеновского излучения. Контроль качества полировки и монтажа образца в держателе осуществляется с помощью оптического микроскопа в отраженном свете.

Из каменного материала для анализа приготавливают аншлифы в виде брикетов. Размер брикета зависит от типа микроанализатора и используемого держателя образцов. Если исходный материал представляет собой зерна минералов размеров более 0,05 мм, то для полировки их заливают с помощью эпоксидной смолы в металлическую гильзу или запрессовывают в полистирол или другой связующий материал. В связующий материал добавляют в объемном отношении примерно 3 : 1 проводящий металлический порошок из меди, никеля, угля. Для анализа можно использовать комбинированные шлифы, которые обрезаются под размер держателя.

Все электронепроводящие минералы, к которым относятся кислородные соединения, а также минералы полупроводники (сульфиды, селениды) и интерметаллические соединения, но находящиеся в электронепроводящей матрице, перед исследованием на микроанализаторе необходимо напылять тонкой пленкой проводящего металла. Напыляемая пленка необходима, чтобы обеспечить достаточную электропроводность поверхностного слоя образца для стекания электронов и предотвращения образования объемного электрического заряда на его поверхности. При наличии заряда электронный пучок, взаимодействуя с ним, становится неустойчивым в пространстве, и тем

самым исключается возможность анализа. Материал и толщина напыленной пленки выбираются из противоречивых требований. С одной стороны, пленка должна быть достаточно плотной и толстой, чтобы обеспечить достаточную электропроводность поверхностного слоя, а с другой, она должна быть достаточно прозрачной, чтобы наблюдать образец в отраженном свете оптического микроскопа и несущественно поглощать электронный пучок и рентгеновское излучение. Для напыления применяют уголь, медь, серебро, золото. Три последние элемента используют в виде порошка. Напыление производят в вакуумном напылителе. Навеску напыляемого металла 3—4 мг помещают в танталовую лодочку, которая разогревается электрическим током до температуры испарения металла. Расстояние от лодочки до образца равно примерно 20 см. Для количественных определений анализируемые образцы и образцы сравнения напыляются одновременно. После напыления отдельные участки на поверхности образцов, где не предполагается проведение анализа, покрываются проводящей серебряной краской с целью создания надежности электрического контакта с корпусом прибора. Желательно также покрыть краской участки поверхности связующего материала.

После напыления проводящей пленкой оптические свойства минералов изменяются. Поэтому в оптическом микроскопе микроанализатора с постоянным увеличением в 400 раз часто бывает сложно найти необходимое для анализа выделение. Чтобы облегчить этот поиск, зерна минерала до напыления фотографируют в отраженном свете или ставят на них метки с помощью микротвердометра.

Выбор условий анализа. Основными параметрами, характеризующими условия анализа, являются рабочее напряжение, ток зонда, режим стабилизации электронного пучка, режим работы амплитудного анализатора, время измерения, анализ в точке, растровый режим линейного сканирования.

Выбор условий анализа в каждом конкретном случае зависит от исследуемого минерала, его физических свойств и химического состава, от задачи исследования, требований точности, правильности и чувствительности, предъявляемым к результатам определения.

Для количественного определения содержаний элементов анализируемые выделения минерала должны иметь размер порядка 50—100 мкм^2 в зависимости от числа элементов, иметь гомогенное строение на уровне разрешения микрозонда, т. е. изменение интенсивности аналитических линий в различных «точках» должно быть в пределах, обусловленных статистическим характером распределения рентгеновских квантов. Существенное превышение требуемого размера зерна по сравнению с диаметром зонда объясняется необходимостью измерения интенсивности линии в 3—5 точках для каждого элемента или для каждых 2—3 элементов, если микроанализатор имеет соответствующее число спектрометров. Оптический микроскоп микроанализатора и система перемещения образца позволяют воспроизводить его установку под зонд с точностью 2—4 мкм.

Образец должен быть устойчивым к бомбардировке электронами зонда; его химический состав в зоне анализа не должен изменяться в результате термического и электрического воздействия пучка.

При бомбардировке образца электронами температура в зоне анализа может возрастать до 700—800 °С в зависимости от тепло-, электропроводности минерала, плотности тока и мощности зонда. В массивных образцах с хорошей теплопроводностью (металлы и их сплавы) температура в зоне анализа при напряжении 20—25 кВ и силе тока зонда 10 нА почти не изменяется. Для увеличения температуры на 100 °С в таких образцах требуются токи порядка 1000 нА, т. е. в 10—30 раз превышающие рабочие токи микроанализатора. При анализе большинства минералов температура в зоне воздействия зонда существенно возрастает и может достигать значений, при которых возможны испарения вещества (выгорание) или изменение химического состава. Критерий оценки устойчивости образца под зондом — постоянство скорости счета в одной точке с течением времени. Изменение скорости счета со временем может происходить по различным причинам: 1) в результате испарения вещества минерала в зоне анализа происходит выгорание образца и образование микрократера, что неизбежно приводит к

изменению угла выхода рентгеновского излучения и изменению условий возбуждения; 2) в результате изменения химического состава образца в зоне анализа без механического повреждения поверхности.

Например, наблюдаемое изменение интенсивности натрия или калия в альбите связано с удалением вглубь образца ионов натрия и обогащением анализируемой зоны кислородом. Существует предположение, что электроны, потерявшие свою энергию, на некоторой глубине образца, притягивают ионы натрия, увлекая их с поверхности. Для многих практических случаев оба эффекта проявляются одновременно. Например, для водосодержащих минералов наблюдается образование микрократера с одновременной потерей воды и возможным переходом минерала в другие кристаллохимические модификации.

К наименее устойчивым под зондом минералам относятся фториды, фосфаты, полевые шпаты, минералы, содержащие воду, серебряные и серебросодержащие минералы.

Наиболее эффективное средство для уменьшения температуры образца в зоне анализа — уменьшение плотности тока за счет увеличения диаметра зонда. Очевидно, что при этом существенно ухудшается локальность анализа. Например, при диаметре зонда 1 мкм отдельные разновидности водосодержащих цирконов под зондом теряют воду, за счет чего интенсивность

Таблица 37

Значения относительных интенсивностей циркония в двух образцах циртолита при различных режимах анализа

Образец	E_0 кВ	$I_з$ нА	$K=I^{об}\,C^{ст}/I^{ст}$	
			$Д_з=1$ мкм	$Д_з=15$ мкм
1	20	44,0	30,8	27,2
		29,5	31,5	27,0
		18,0	30,5	27,4
2	20	23	28,9	25,9
	20	10	29,3	25,6
	10	10	28,2	26,0
	10	7	26,5	25,8

ZrLα- и SiKα-линий существенно увеличивается в течение 3 мин с момента воздействия зонда. В табл. 37 приведены значения относительной интенсивности K для циркония в двух образцах циртолита с различными значениями тока зонда и диаметрах пучка 1 и 15 мкм. Из табл. 37 следует, что отличия в значениях K при сфокусированном зонде $Д_з$ до 1 и 15 мкм составляют примерно 12% относительных. Уменьшение значения силы тока $I_з$ до 7—10 нА и рабочего напряжения E_0 до 10 кВ не устраняет эффекта.

Уменьшение тока связано с пропорциональным уменьшением интенсивности рентгеновского излучения, и при токах менее 5 нА проводить количественное определение низких и средних содержаний элементов затруднительно.

Уменьшение температурного воздействия зонда на образец может быть достигнуто за счет сокращения времени бомбардировки образца в одной точке путем относительно быстрого ручного перемещения образца с одновременным наблюдением его в оптическом микроскопе во время измерения интенсивности аналитических линий. Используя перемещение образца и способ расфокусировки пучка, для циртолитов, например, были получены рав-

ные относительные интенсивности при диаметре зонда 1 и 15 мкм. Напыление проводящей пленки также способствует уменьшению температуры в зоне анализа. С этой целью в качестве напыляемого материала лучше использовать медь, серебро, золото.

Ускоряющее напряжение определяется двумя основными факторами: эффективностью возбуждения рентгеновского спектра и глубиной проникновения электронов в образец. Эффективность возбуждения зависит от величины перенапряжения — отношения ускоряющего напряжения и критической энергии возбуждения аналитической линии элемента $E_0/E_c=U$. Интенсивность линии пропорциональна $(U-1)^{1,67}$, поэтому для получения максимальной скорости счета ускоряющее напряжение желательно увеличивать. При

Таблица 38

Зависимость контрастности и предела определения от ускоряющего напряжения

Линия	Кристалл-анализатор	E_0, кВ									
		15		20		25		30		35	
		$I^л/I_ф$	C_n	$I^л/I_ф$	C_n	$I^л/I_ф$	C_n	$I^л/I_ф$	C_n	$I^л/I_ф$	C_n
Та $L\alpha$	LiF	49	0,27	88	0,08	107	0,05	124	0,044	135	0,036
Та $M\alpha$	TaP	229	0,04	244	0,03	282	0,03	330	0,026	—	—
Та $K\alpha$	LiF	226	0,05	328	0,03	452	0,02	611	0,012	700	0,01

этом возрастает контрастность линии и улучшается предел обнаружения. Например, для Kα-линии железа на микроанализаторе Комебакс при изменении E_0 от 15 до 30 кВ контрастность изменяется от 220 до 700 раз, а предел определения — от 0,06 до 0,015%.

Однако при увеличении напряжения возрастает глубина проникновения электронов, что приводит к их большому рассеянию и увеличению зоны анализа. В этом случае также возрастает поправка на поглощение за счет увеличения пути прохождения рентгеновского излучения по мере выхода его из образца и, как следствие, снижается точность анализа.

При очень низком ускоряющем напряжении могут возникать дополнительные источники погрешностей за счет того, что интенсивность линии становится более чувствительной к толщине напыляемого слоя, к электропроводности и загрязнению образца.

Аналитическая линия выбирается с учетом возможного взаимного их наложения. Для элементов с порядковым номером $z>65$, которые можно возбуждать по L- и M-серии, предпочтительнее использовать линии M-серии. Для возбуждения линий L-серии этих элементов требуется напряжение 30—40 кВ. В этом случае контрастность, особенно для образцов с большим средним z, будет меньше, чем при возбуждении линий M-серии (табл. 38).

Рабочий диапазон тока зонда в режиме микроанализа равен 10—100 нА. Значение тока определяется устойчивостью образца к температурному воздействию зонда или необходимой точностью, связанной со статистическим характером распределения интенсивности аналитических линий. При измерении интенсивности стандартное отклонение σ равно $\sqrt{n}$ (n — число импульсов за данное время измерения). Точность измерений характеризуется величиной $\pm 2\sigma$. В этот интервал попадает 95% результатов измерений, многократно повторяющихся. Значение тока выбирается таким, чтобы за данный интервал времени измерения обеспечить скорость счета, при которой 2σ будет меньше заданного значения.

Режим непосредственной стабилизации тока зонда имеет весьма важное значение для количественного анализа. Нестабильность тока зонда во времени — одна из основных причин погрешности анализа. Изменение тока зон-

да связано в основном с «плаванием» острия нити накала в пространстве относительно электронно-оптической оси микроанализатора. Угол расходимости пучка при выходе из пушки равен примерно 1°, поэтому небольшие изменения положения нити могут вызвать существенные изменения тока пучка.

Устройство непосредственной стабилизации тока зонда включает измерение тока с использованием двух концентрических диафрагм и регулирование его специальными схемами с отрицательной обратной связью путем воздействия на ток конденсорной линзы. Таким образом, компенсация изменений тока происходит за счет расфокусировки зонда, и степень расфокусировки будет зависеть от величины изменения тока пучка. Чтобы расфокусировка была несущественной, изменение тока должно быть в пределах ±10%. Поэтому режим стабилизации используется, когда требуется получить хорошую воспроизводимость измерений без высоких требований к локальности.

Амплитудный анализатор может применяться в интегральном и дифференциальном режимах работы. В интегральном режиме регистрируются все импульсы, амплитуда которых больше нижнего порога дискриминатора; в дифференциальном — только те импульсы, амплитуда которых больше нижнего, но меньше верхнего порогов, т. е. рентгеновские кванты, соответствующие определенной энергии. Этот режим целесообразно использовать, когда на аналитическую линию накладываются линии более высоких энергий во втором и более порядках отражения. Соотношение значений нижнего порога и окна — значений между нижним и верхним порогами, выбирается в зависимости от разрешения детектора, на который влияет содержание определяемого элемента.

Стандартные образцы по химическому составу, физическим свойствам и кристаллохимическому строению должны быть по возможности близкими к анализируемым образцам. Это общее положение для всех физических методов микрозондового анализа особенно важно по следующим причинам.

В физических методах используются различные способы расчета поправок, основанные на недостаточно точных теоретических положениях. Диапазон применения теоретических формул для расчета поправок может не охватывать всех практических случаев анализа минералов. Например, широко используемую формулу Филибера для расчета поправки на поглощение рекомендуется применять, когда поглощение составляет не более 30%.

В выражения для расчета поправок входят физические величины (массовые коэффициенты поглощения, потенциалы ионизации атомов), значения которых установлены недостаточно точно.

Для некоторых элементов положение максимума интенсивности линии на спектре зависит от типа химического соединения. Наибольший эффект наблюдается для легких элементов в образцах в виде металла и в виде окислов или силикатов. Например, значение интенсивности TiKα-линии для образца TiO_2, замеренное на спектрометре УХА-3А (кристалл-анализатор кварц), настроенном на максимум линии по TiO_2, примерно на 15% отличается от значения интенсивности на том же образце, но при настройке спектрометра по металлическому титану. Эффект зависит от разрешения спектрометра. Стандартный образец должен иметь гомогенное строение, его химический состав в объеме нескольких кубических микрометров должен соответствовать среднему валовому составу, а также быть устойчивым к температурному воздействию зонда.

Приготовить стандартные образцы, по составу близкие к анализируемым минералам, достаточно сложно. При анализе минералов не исключается возможность использования в качестве стандартов чистых элементов, однако вместо них целесообразно применять оксиды. Выбор того или иного стандарта в каждом конкретном случае зависит от анализируемого минерала.

Существует два подхода к изготовлению стандартных образцов сложного состава: путем гидротермального синтеза, или сплавления, и использование природных минералов.

Каменный материал для природных минералов отбирается из пород, условия образования которых способствовали однородному отложению мине-

ралов и исключали бы возможность изоморфной смесимости с последующим распадом. В табл. 39 приведены отдельные минералы и синтезированные, обычно используемые в качестве стандартных образцов.

Таблица 39

Минералы — стандартные образцы

Минерал или синтезированное соединение	Определяемые элементы	Анализируемые объекты
Альбит	Na, Al, Si	Породообразующие минералы
Диопсид	Mg, Ca, Si	
Санидин	Si, Al, K	
Микроклин	K, Al, Si	
Пироп	Mg, Al, Si	
Родонит	Mn	
Альмандин	Fe, Al, Si	Породообразующие и рудные минералы железа, олова, молибдена, титана
Уваровит	Cr	
Анатаз	Ti	
Магнетит	Fe	
Касситерит	Sn	
Молибденит	Mo	
Корунд (синтетический)	Al	
Периклаз	Mg	
Уранинит (синтетический)	U	Минералы редких элементов
Силикат иттрия (синтетический)	Y	
Циркон	Zr, Si	
Целестин (синтетический)	Sr	
Лопарит	La, Ce	
Синтизированное соединение $K_2ZrSi_2O_7$	Zr, K, Si	
Галенит	Pb, S	Сульфиды
Пирит	Fe, S	
Станнин	Sn, Cu, Fe	
Халькопирит	Cu, Fe, S	
Висмутин (синтетический)	Bi	
Айкинит	Bi, Cu, Pb,S	
Антимонит	Sb, S	
Аргентит	Ag	
Алтаит	Te, Pb	
Клаусталит	Se	
Лорандит	As	

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ

В методике микрозондового анализа понятие «дисперсные выделения» включает следующие явления: 1) анализируемый минерал представлен мелкими, менее 10 мкм, но гомогенными включениями в другом минерале, или же два или более минерала образуют тонкие взаимные прорастания;

2) исследуемый объект образует крупные, но неоднородные выделения непостоянного химического состава, для которых пространственного разрешения зонда недостаточно, чтобы достоверно определить форму нахождения в них отдельных элементов. Сюда относятся в основном продукты гипогенного и гипергенного изменения минералов, продукты распада твердых растворов.

При определении низких содержаний элементов (менее 5—3%) в дисперсных включениях необходимо учитывать возможность флуоресцентного возбуждения элементов минерала-матрицы характеристическим излучением элементов включения. В этом случае существенно ухудшается локальность количественного анализа, и необходимый для этой цели размер включений может составлять 20—30 мкм. Это связано с тем, что путь прохождения рентгеновского излучения существенно больше, чем зона рассеяния электронов. При благоприятных условиях погрешность определения элементов во включении может достигать нескольких абсолютных процентов независимо от содержания. В качестве примера можно привести определение примесных элементов титана и кальция во включениях магнетита, находящихся в сфене. Интенсивность характеристического излучения железа, возбужденная во включении магнетита, может выйти за пределы включения и вызвать флуоресцентное возбуждение титана и кальция в сфене, которое будет зарегистрировано спектрометром в магнетите.

При анализе химического состава дисперсных включений первостепенное значение приобретает контроль пространственного положения зонда на образце. Для получения правильных данных необходимо, чтобы зонд находился по возможности в центре анализируемого включения. Если в образце нет минералов с оптически видимой катодной люминесценцией, то контроль положения зонда можно осуществлять по нагару на анализируемом образце в месте падения пучка. Использование с этой целью люминесцирующих минералов другого брикета нежелательно, так как на разных образцах положение зонда относительно перекрестия нитей оптического микроскопа может изменяться.

Последние модели микроанализаторов позволяют контролировать положение пучка на образце по его изображению в обратнорассеянных, поглощенных или вторичных электронах. При включении специального устройства на растровом изображении возникает светящаяся точка, показывающая местоположение электронного зонда в статическом режиме, когда зонд неподвижен. Положение растра на поверхности образца можно перемещать по осям X и Y в небольших пределах и тем самым точно устанавливать зонд на анализируемое включение. Грубая установка производится путем перемещения самого образца.

Для измерения интенсивности линии на образце, после точной установки зонда на включении, прибор переключают в режим анализа. Затем, не изменяя положения растра зонда, проводят измерения интенсивности линии на стандарте.

Если микроанализатор имеет два или более спектрометров, то контролировать положение зонда можно по интенсивности линии одного из основных элементов минерала, называемого реперным элементом. С этой целью на одном из спектрометров проводится измерение интенсивности линии только реперного элемента, в то время как другие спектрометры применяются для определения остальных элементов. Для количественного расчета содержания используются значения интенсивности только в тех точках, в которых интенсивность реперного элемента изменяется в пределах, обусловленных статистическим характером распределения интенсивности рентгеновского излучения. В качестве реперного выбирают один из основных элементов анализируемого включения, который в минерале, вмещающем это включение, или отсутствует, или его содержание существенно меньше. Например, при анализе мелких включений тунгстенита, находящихся в массе шеелита, в качестве реперного элемента целесообразно использовать серу, а не вольфрам.

Способ реперного элемента широко применяется при записи интенсивности линии на ленте самописца, чтобы установить зависимость в распреде-

лении какого-либо элемента с другим элементом. В этом случае в качестве реперного может использоваться один из основных элементов не анализируемого, а предполагаемого примесного минерала. Так, при анализе в сфене было обнаружено 1—1,5% свинца, который по зерну распределялся неравномерно. Из-за малого содержания свинца установить закономерность распределения его с титаном или кальцием сложно. Чтобы подтвердить или исключить предположение о механической примеси сульфидов свинца в

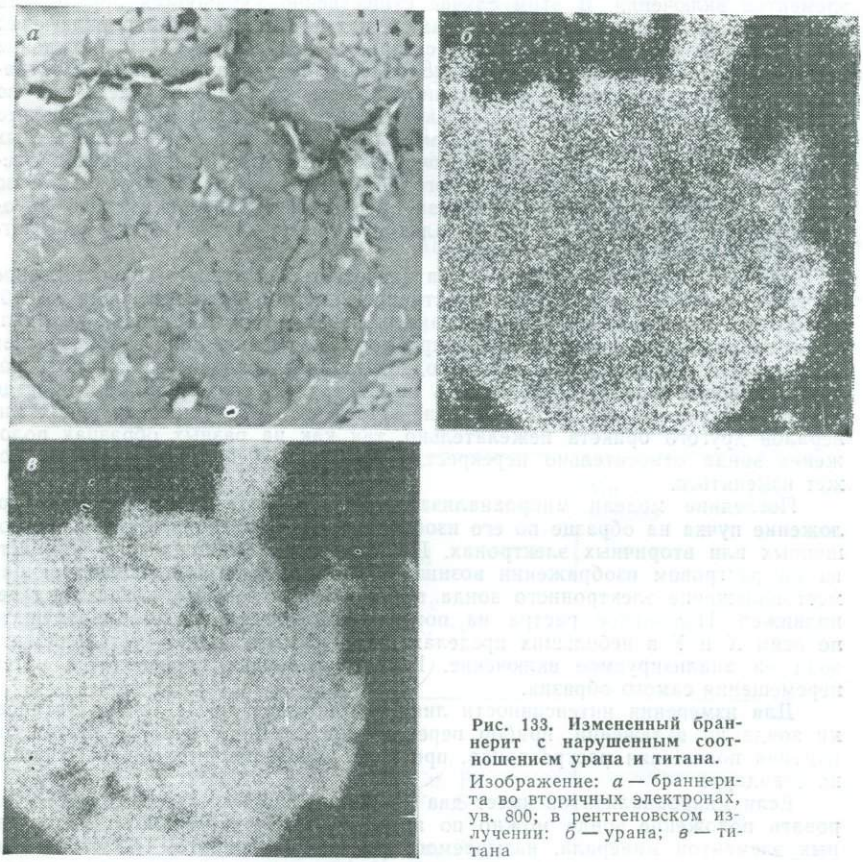


Рис. 133. Измененный браннерит с нарушенным соотношением урана и титана.
Изображение: *а* — браннерита во вторичных электронах, ув. 800; в рентгеновском излучении: *б* — урана; *в* — титана

сфене, целесообразно провести запись интенсивности линий свинца и серы и проанализировать характер их распределения.

Одним из основных вопросов, который необходимо решить при исследовании неоднородных выделений минералов, является установление форм нахождения в них элементов, содержание которых изменяется в различных точках или участках зерна. Необходимо выявить также, чем обусловлено неоднородное строение: наличием дисперсных механических включений других минералов в исследуемом зерне, изоморфным замещением одних элементов другими, разрушением минерала и распадом на составляющие его оксиды с нарушением количественного соотношения между ними в результате выноса одних и накопления других элементов, распадом твердого раствора, или другими причинами.

При исследовании неоднородных минералов используется весь комплекс методических способов и приемов, которыми располагает метод. Информативность того или иного способа, его эффективность в решении поставленной задачи во многом определяется исследуемым минералом, особенностями его химического состава.

Об особенностях микростроения, указывающих на причины неоднородности, часто можно судить по изображению зерна в электронах и рентгеновском характеристическом излучении. На рис. 133 приведены изображения зерна браннерита во вторичных электронах и в характеристическом из-

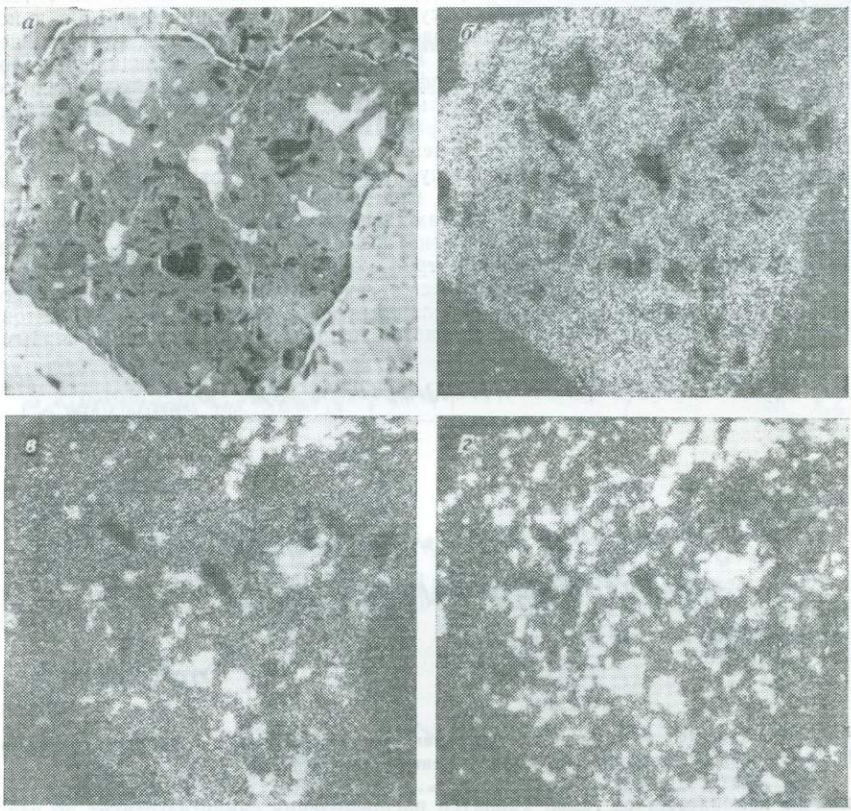


Рис. 134. Разновидность водосодержащего циркона в срастании с браннеритом. Аншлиф. Ув. 400

Изображение: *а* — в обратнорассеянных электронах; в рентгеновском излучении: *б* — циркона; *в* — урана; *г* — титана

лучении урана и титана. Изображение в электронах свидетельствует о неоднородном сложении минерала. Его поверхность напоминает поверхность после травления. Характер распределения урана и титана показывает, что оба элемента приурочены к одному зерну. Однако в пределах зерна корреляция в распределении нарушена, соотношение между ураном и титаном не одинаковое: в центре зерна оно больше у титана, а по периферии наблюдается обогащение ураном. Подобный характер распределения микростроe-

ция зерна и распределения в нем основных компонентов может указывать на распад браннерита на составляющие его оксиды, вынос урана на периферию зерна.

В отношении разновидности циркона, показанного на рис. 134, более эффективным приемом выяснения причин неоднородности являются изображения в характеристическом излучении циркона, титана и урана. В данном случае неоднородность циркона связана с наличием дисперсных включений браннерита. Характер их пространственных взаимоотношений с цирконом скорее свидетельствует об одновременном отложении этих минералов.

Широко используется запись интенсивности аналитических линий нескольких элементов по одному заданному профилю на образце. Цель этого приема — выявить зависимость в распределении отдельных элементов с тем, чтобы на этой основе можно было судить об их формах нахождения в исследуемом минерале. Равномерное распределение интенсивности аналитических линий двух элементов, наличие корреляции в распределении при условии отсутствия между ними изоморфного замещения свидетельствуют о принадлежности элементов к одному минералу; обратная корреляция указывает на наличие механической смеси разных минералов.

При возможном изоморфном замещении по обратной корреляции в распределении двух элементов нельзя судить еще ни о принадлежности их к двум минералам, ни тем более об их изоморфном замещении. Для достоверного подтверждения изоморфного замещения одного элемента другим помимо записи интенсивности линий этих элементов необходимо иметь запись распределения интенсивности линии третьего элемента, находящегося в другой группе катионов кристаллохимической формулы минерала. Если в участках, где отмечается обратная корреляция распределения двух элементов, содержание третьего элемента изменяется непропорционально двум первым,

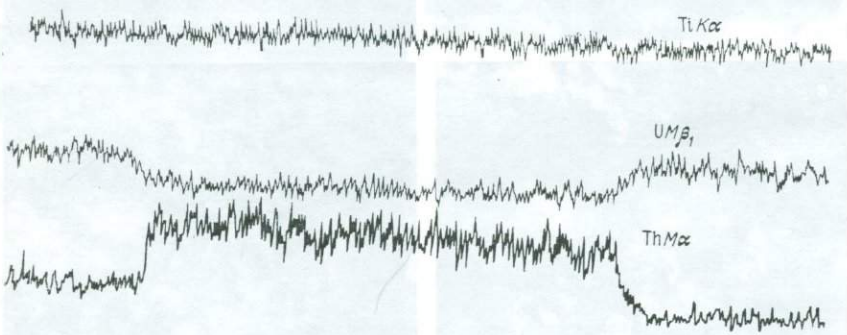


Рис. 135. Характер распределения интенсивности аналитических линий TiK_α, UM_β и ThM_α в браннерите при изоморфном замещении урана торием

или не изменяется, то такой характер распределения свидетельствует об изоморфном вхождении двух элементов в минерал. Примером может служить распределение интенсивности аналитических линий титана, тория и урана в браннерите, в котором торий изоморфно замещает уран (рис. 135) в участках, где содержание тория увеличивается, урана — уменьшается, а титана — почти не изменяется.

Следует отметить, что запись на ленту интенсивности аналитических линий целесообразно использовать для относительно крупных выделений размером в несколько десятков микрометров. При исследовании мелких включений, особенно находящихся в минерале другого элементного состава, по корреляции распределения элементов можно достоверно судить лишь о приуроченности элементов к одним и тем же включениям.

Такую запись можно также применять для средних и высоких содержаний элементов. При содержании элемента менее 3—4% выявить зависимость

его распределения от реперного элемента затруднительно. В таких случаях более реально проводить измерения интенсивности линий определяемого и реперного элементов в отдельных точках и по этим данным строить концентрационные кривые. На рис. 136, *б* показаны концентрационные кривые распределения железа, алюминия в зональном оловосодержащем гранате по профилю *АВ*, указанному на изображении образца (рис. 136, *а*) в обратно-

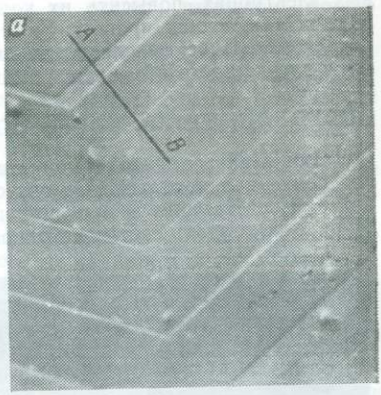
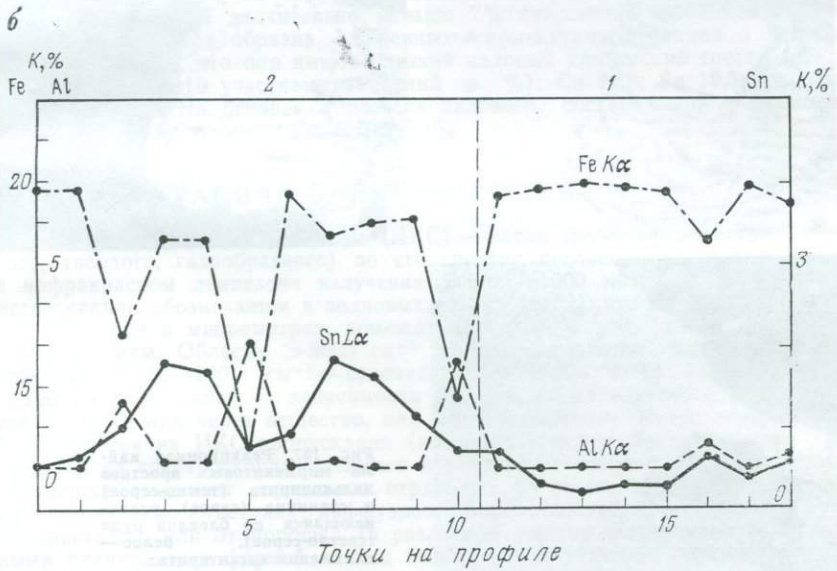


Рис. 136. Оловосодержащий зональный гранат. Аншлиф. Ув. 800.

Изображение: *а* — в обратнорассеянных электронах; *б* — концентрационные кривые распределения олова, железа и алюминия по профилю АВ с рис. 136, *а*



рассеянных электронах. В исследуемом образце при относительно равномерном распределении кальция и кремния содержания железа, алюминия и олова существенно изменяются, что и обусловливает зональное строение граната. Зональность повторяющаяся, т. е. зоны, обогащенные алюминием, чередуются с зонами, обогащенными железом и оловом. В распределении железа и алюминия по зонам наблюдается обратная корреляция. Зоны с содержанием железа порядка 20% относятся к чисто андрадитовой разновидности граната; к некоторым из этих зон приурочено повышенное содержание олова.

В ряде случаев при исследовании образцов, сложенных дисперсными выделениями минералов с близким химическим составом и физическими свойствами, не хватает чувствительности видеоканала микроанализатора, чтобы получить на изображении в электронах четкие границы простирания включений отдельных минералов. Для некоторых подобных объектов может быть эффективным применение селективного травления. Оно позволяет улучшить пространственное разрешение изображения минералов во вторичных электронах, повысить их контрастность. Реагенты для травления выбираются так, чтобы провести частичное растворение одного из минералов и последовательное травление других. Реагенты и режим травления подбираются для каждого объекта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОСТАВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

При исследовании гетерогенных систем часто представляет интерес определение валового химического состава выделений, состоящих из двух или более фаз. Например, при исследовании продуктов распада твердого раствора важно знать состав исходного минерала.

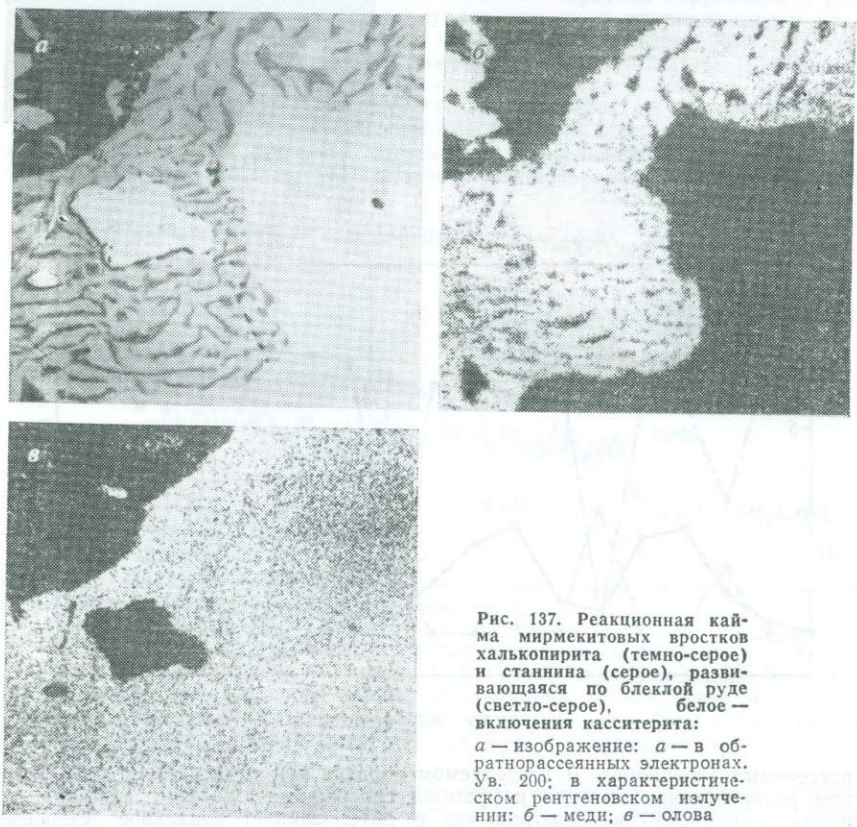


Рис. 137. Реакционная кайма мирмекитовых врастков халькопирита (темно-серое) и станнина (серое), развивающаяся по блеклой руде (светло-серое), белое — включения касситерита:

а — изображение: *а* — в обратнорассеянных электронах. Ув. 200; в характеристическом рентгеновском излучении: *б* — меди; *в* — олова

Для определения валового состава выделений, состоящих из двух или более фаз, на поверхности образца выбирают участок без посторонних включений. В пределах этого участка проводят сканирование зондом по некоторой площади с одновременным измерением интенсивности аналитической линии за определенное время. В этом случае замеренная интенсивность бу-

дет зависеть от содержания элемента в той или иной фазе и пропорциональна их общей площади по отношению к площади сканирования, т. е. будет характеризовать валовое содержание элемента. Интенсивность на стандарте измеряется в том же растровом режиме.

В общем случае теория расчета поправок для количественного анализа не применима к гетерогенным системам. Однако когда значения массовых коэффициентов поглощения аналитических линий для включений и средние порядковые номера этих включений близки, то расчет поправок можно проводить по обычной методике.

Примером может служить исследование мирмекитовых срастаний халькопирита и станнина (рис. 137), образующих выделения в виде реакционной каймы по блеклой руде. Эти минералы имеют следующий химический состав (%): станнин Cu — 29,9; Fe 11,3; Zn 2,0; Sn 28,2; S 29,1; халькопирит — Cu 34,8; Fe 29,2; Zn 0,3; S 34,4.

Для определения состава первичного минерала измерялась интенсивность линий Cu$K\alpha$, Fe$K\alpha$, Sn$L\alpha$, S$K\alpha$, Zn$K\alpha$ в режиме сканирования по площади 35×35 мкм, сложенной мирмекитами халькопирита и станнина (см. рис. 137, *а*). В качестве стандарта использовался станноидит. Расчет функции поглощения $f(\chi)$, а также факторов обратного рассеяния R и торможения S для всех элементов в халькопирите и станнине показал, что значения этих параметров близки. Максимальное расхождение в значениях $f(\chi)$ и R для указанных минералов составляет соответственно 0,7 и 2,2%, а для фактора торможения 3—7%. По визуальной оценке отношение площади халькопирита и станнина в мирмекитовых срастаниях (см. рис. 137, *б*, *в*) близко к единице. Поэтому погрешности определения валового содержания элементов первичного минерала за счет использования общей методики количественного анализа будет значительно меньше 7% относительных. Исследование различных участков образца, сложенных мирмекитами станнина и халькопирита, показало, что они имеют близкий валовый химический состав (среднее значение по 10 участкам измерений в %): Cu 30,8; Sn 19,3; Fe 16,6; Zn 0,9; S 30,9. На основании расчета валового состава можно записать формулу первичного минерала $Cu_3Fe_2SnS_6$.

27. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасная спектроскопия (ИКС) — метод изучения вещества (жидкого, твердого, газообразного) по его спектру поглощения или отражения в инфракрасном диапазоне излучения (λ=0,7—1000 мкм). Чаще диапазон исследования обозначается в волновых числах ($см^{-1}$), что соответствует числу длин волн в микрометрах, помещающихся в 1 см, т. е. ν $см^{-1}$ = =10000/λ мкм. Область >5000 $см^{-1}$ обычно называется ближней инфракрасной, 5000—200 $см^{-1}$ — средней, наиболее часто используемой, <200 $см^{-1}$ — дальней. В зависимости от того, когда изучается спектр: после прохождения через вещество, или после отражения от его поверхности, ИКС делится на ИКС пропускания (абсорбции) и отражения, которая разделяется на спектроскопию внешнего и внутреннего отражения. Во внешнем отражении выделяют зеркальное отражение от полированной поверхности идеальной грани кристалла; диффузное: от шероховатой пластинки, или грани кристалла, или от порошка (в различной степени спрессованного, с разными размерами и формой частиц вещества). Внутреннее отражение — однократное и многократное нарушенное полное внутреннее отражение. Существуют также комбинированные ИК-спектры вещества: внешние и внутренние отражательно-абсорбционные.

При помощи всех этих методов ИКС проводится диагностика вещества, изучается качественный и количественный состав смесей, определяются кристаллохимические особенности, а иногда размеры и форма частиц, а также характер шероховатости поверхностного слоя вещества. Изучаются кристаллохимические особенности как объема вещества, так и поверхностного слоя толщиной от долей до целых микрометров. При этом наиболее часто ИК-спектры поглощения веществ применяются для изучения полиморфизма,

изоморфизма, координации и степени деформации структурных полиэдров, степени упорядоченности расположения ионов или слоев, определения формы и типа кислородно-водородных комплексов (OH, H_2O, H_3O), степени совершенства структуры, изучения аморфных и рентгеноаморфных фаз. В поверхностном слое определяют состав примесной пленки, структурное и химическое состояние поверхностного слоя изучаемого минерала (кристалла), степень шероховатости и изменение формы частиц («окатывание»).

Кристаллохимические особенности вещества используются как типоморфные при поисках и изучении месторождений, как индикатор процесса образования (калиевые полевые шпаты, плагиоклазы, слюды, турмалин и др.), как дозиметр (кварц, берилл), геохронометр (обсидиан). При переработке руд учитываются и используются типоморфные особенности минералов, которые определяют их технологические свойства, а также и те изменения строения минералов, которые они приобретают в процессе подготовки к переработке руд (дробление, ультразвуковое и радиационное воздействие, нагревание и др.).

Началом возникновения ИКС принято считать 1905 г., когда появилась классическая работа В. В. Кобленца, в которой он использовал призменный ИК-спектрометр для доказательства существования связи между молекулярным строением вещества и его специфическим ИК-поглощением и излучением при определенных длинах волн. В 1945 г. ИКС применялась почти исключительно в Великобритании и США.

Создание серийных ИК-спектрофотометров позволило в 50-е годы уже широко использовать ИКС во всем мире, в том числе как метод минералогического исследования. В настоящее время ИКС состоит из нескольких самостоятельных разделов с теоретическими и аппаратурными особенностями.

При попадании на кристалл электромагнитного излучения в нем возникают продольные и поперечные упругие волны [27]. При продольных волнах происходит смещение атомов одной кристаллографической плоскости вдоль направления распространения электромагнитной волны, при поперечных — в перпендикулярных направлениях. Если принять, что упругая сила пропорциональна смещению атомов и что важны взаимодействия только ближайших соседних атомов, то частота колебания для кубической решетки определится, как:

$$\nu\ (\text{см}^{-1}) = \sqrt{\frac{k}{M}}\ \frac{\sin Kd/2}{\pi},$$

где: k — силовая постоянная связи между соседними атомами; M — масса атома; K — волновой вектор, определяющийся соотношением: $cK/n = 2\pi n/\lambda_{\text{вак}}$ (c — скорость света; n — показатель преломления кристалла); d — расстояние между кристаллографическими плоскостями. Величина d для заданной решетки изменяется в зависимости от направления K. Разность фаз колебаний атомов не более чем $\pm\pi$.

Продольная и поперечная упругие волны делятся на оптические и акустические. Для оптических ветвей (мод) смещение разнородных атомов одной кристаллографической плоскости происходит в противоположных направлениях; акустических — в одном направлении.

В общем случае кристалл, содержащий в элементарной ячейке p атомов, имеет $3p$ фононных ветвей (фонон — квант упругой волны), из которых $3p$ — три ветви являются оптическими, а три — акустическими. Так как длина волны ИК-излучения бесконечно велика по сравнению с размерами элементарной ячейки, то $K=0$, и все атомы движутся в фазе.

Колебания молекулярного кристалла, или кристалла со сложными ионами (SO_4, SiO_4, CO_3 и др.), можно рассматривать как совокупность колебаний отдельных независимых ориентированных молекул (сложных ионов). Тогда можно рассчитать колебание одной молекулы с учетом: 1) позиционной симметрии молекулы; 2) корреляционного (давыдовского) расщепления частот. Это значит, что если в примитивной ячейке N молекул, то появляются $2(3N-6)$ частот колебаний. Возможность таких расчетов подтверж-

дается тем, что спектр собственных колебаний молекул мало зависит от агрегатного состояния молекулярного вещества и частоты межмолекулярных колебаний лежат в дальней инфракрасной области.

Так как минералы чаще всего являются кристаллическими веществами и размеры кристаллитов малы, что заставляет использовать одновременно в препарате несколько зерен, при изучении ИК-спектра поглощения вещества необходимо учитывать: падающее излучение и излучение, входящее в вещество и вызывающее в нем колебания, существенно различаются между собой. Это вызвано следующими факторами:

— на границе кристаллов происходит рассеяние излучения, которое может быть использовано в диффузном отражении вещества для оценки формы и размеров частиц. Это основано на том, что для частиц, малых по сравнению с длиной волны, рассеяние излучения обратно пропорционально λ^4 и пропорционально кубу размера частиц. Резкий максимум рассеяния характерен для частиц, размеры которых соответствуют $d \approx 3/4 \cdot \lambda m/n$, ($n$ — показатель преломления, m — произвольное целое число);

— излучение в кристалле расщепляется на два пучка, причем один (или оба) не подчиняется законам преломления. После выхода из вещества лучи могут интерферировать и искажать получаемые результаты.

— в кристалле существует плеохроизм — анизотропия коэффициента поглощения. Поэтому при изготовлении тонких ориентированных срезов кристаллографические оси и оси индикатрисы показателя преломления могут не совпадать.

— на границе кристалла происходит отражение R, которое при нормальном падении определяется в вакууме как $R=[(n-1)^2+k^2]/[(n+1)^2+k^2]$, а в среде с показателем преломления n_2:

$$R = [(n_2 - n_1)^2 + n_2{}^2k^2]/[(n_2 + n_1)^2 + n_2{}^2k^2].$$

Изучение отражения от кристалла, в том числе под разными углами, является самостоятельным разделом ИКС. Полный анализ данных по инфракрасному отражению позволяет определить все оптические параметры твердого тела R, n, k и идентифицировать как поперечные (TO), так и продольные (LO) оптические моды. Электромагнитное излучение, которое является поперечным, в обычном способе исследования поглощения при нормальном падении лучей взаимодействует только с TO оптической модой, поэтому по спектру поглощения пластинок определяют только TO. При исследовании ИК-спектров поглощения суспензионных препаратов в вазелиновом масле или таблетки с галоидными кристаллами наблюдается не только смещение частот, но и искажение контуров полос по сравнению со спектром пластинок, а также появление дополнительных LO;

— если излучение падает на вещество (показатель преломления n_2) из среды с большим показателем преломления $n_1 > n_2$, то для некоторого критического угла будет осуществляться полное внутреннее отражение $\sin \theta_{крит} = n_2/n_1$. Излучение, вошедшее в пластинку из такого вещества, уже не выйдет из него, претерпевая многократные полные внутренние отражения. При этом на тех поверхностях, где происходит полное внутреннее отражение, излучение незначительно проникает в среду с более низким показателем преломления, и если эта среда поглощающая, то интенсивность излучения уменьшается. Это уменьшение пропорционально коэффициенту поглощения среды [68]. При изучении поглощения суспензии порошка (кристалликов) в непоглощающей среде это явление отрицательное, однако на нем основан новый раздел изучения вещества — спектроскопия внутреннего (нарушенного) полного отражения, которая имеет существенные преимущества при исследовании поверхностных явлений и сильно поглощающих веществ [68].

Наиболее часто приспособление для получения спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) состоит из элемента НПВО-пластинки высокопреломляющего вещества. Например, KRS=5 ($n=2.4$) или Ge ($n=4$). Если такую пластинку расположить под углами 45, 55° к па-

дающему излучению, то излучение, войдя через торцевую поверхность в пластинку, будет испытывать многократные полные внутренние отражения, пока через вторую торцовую поверхность не выйдет из пластинки, после чего излучение может быть направлено с помощью зеркал в спектрофотометр. Исследуемую пробу располагают на поверхностях пластинки, где наблюдается полное внутреннее отражение. Тогда ослабление излучения после полного внутреннего отражения зависит от коэффициента поглощения исследуемой пробы k

$$I = I_0 e^{-4\pi kd/\lambda},$$

где I_0 — интенсивность внутреннего поглощения в случае отсутствия на элементе НПВО исследуемой пробы; I — интенсивность при установленной пробе; λ — длина волны; d — эффективная толщина слоя (определяется глубиной проникновения излучения в пробу и зависит от λ и поляризации излучения, от угла отражения, показателей преломления элементов НПВО и пробы, а также от величины коэффициента поглощения).

Таким образом, эффективная толщина слоя для одного препарата непостоянная величина по всему спектральному диапазону, а для поляризованного падающего излучения, параллельного плоскости, она в 2 раза больше, чем для поляризованного, перпендикулярного плоскости [68].

Любой способ исследования связан с ИК-спектрофотометром, который может быть снабжен дополнительными приспособлениями, обеспечивающими использование конкретного метода ИКС. В этих приборах источниками инфракрасного излучения являются тела накаливания: глобар (стержень из карбида кремния — силита), штифт Нэрнста, нихромовая полоска, излучатель Опермана. Температура накаливания 1200—1400 °С. Коренное изменение в спектроскопию внесет применение в качестве источника лазера с непрерывно изменяющимися длинами волн.

Приемником излучения служат: термопара, болометр, где используется изменение сопротивления висмута при тепловом воздействии, пироэлектрики (триглицинсульфат). До последнего десятилетия применялись только монохроматорные (дисперсионные) однолучевые и двухлучевые ИК-спектрофотометры. В двухлучевом приборе проводится сравнение прошедшего (или отраженного) излучения исследуемого образца с эталоном (или другим веществом, или пустой кюветой и др.). Технически такое сравнение можно провести с помощью уравнивания излучения от обоих веществ (исследуемого и эталона) путем введения в луч сравнения оптического клина, диафрагмы (способ оптического нуля); или более совершенным способом — сравнением излучения в электронной схеме прибора и выдачей отношения интенсивностей пропускания (или отражения) от двух веществ. Результаты сравнения интенсивностей в обоих способах могут быть выражены в процентах (от эталона) или логарифмически. Дисперсионной системой могут быть призмы или дифракционные решетки.

Применение ИК-спектрофотометра в зависимости от материала призмы (из различных галогенидов щелочных металлов — NaCl, KBr, CI и др.), обеспечивают исследование в диапазоне обычно до 400 или 250 $см^{-1}$. В конце 50-х годов серийное производство дифракционных решеток позволило выпускать ИК-спектрофотометры высокого разрешения (до 0,2 $см^{-1}$), работающие в автоматическом режиме, чаще до 200 $см^{-1}$ и даже до 30 $см^{-1}$. Сканирование по длинам волн производится последовательно, а высокое разрешение достигается сужением входной и выходной щелей, что снижает чувствительность и ухудшает соотношение сигнал/шум.

На смену монохроматорам (дисперсионным системам) в 70-е годы пришли интерферометры, в которых весь диапазон излучения исследуется одновременно, что увеличивает чувствительность и быстродействие приборов [27].

Интерферометр позволяет записать интерферограмму в определенном диапазоне разности хода лучей. Это достигается перемещением подвижного зеркала последовательно на фиксированные расстояния, дающие приращение оптического пути $\Delta\delta$. Интерферограмма содержит спектральную информа-

цию, но для получения спектра необходима математическая обработка вычисления Фурье-преобразования (отсюда термин — Фурье-спектроскопия)

$$B(\nu)_{\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta)\, d\delta,$$

где B (ν) — спектральная плотность мощности на частоте ν; δ — разность оптических путей двух пучков излучения; $I(\delta)$ — полная мощность падающего излучения.

Зависимость I' (δ) от δ известна как интерферограмма.

Преобразование интерферограммы в спектрограмму производится на ЭВМ, обычно встроенной в спектрофотометр. Преимуществами Фурье-интерферометров по сравнению с дисперсионными системами являются [27]: информация о полном спектральном диапазоне, а не в узкой области волновых чисел, проходящих через выходную щель монохроматора; работа с большой круговой диафрагмой, а не с длинной узкой щелью, поэтому мощность проходящего излучения примерно в 200 раз больше (выигрыш Жакино). Высокая разрешающая способность и разрешение в волновых числах постоянно по всему просканированному участку спектра (достигается большими — до 2 м — передвижениями зеркала). Высокая точность определения волновых чисел (определяется точностью фиксирования положения зеркала). Малое время сканирования и широкая рабочая область спектра. Меньше проблем с рассеянным в приборе излучением. Недостатком Фурье-спектроскопии, не считая необходимости проведения расчета спектра, является то, что это однолучевой метод, следовательно, сравнивать исследуемый образец с известным необходимо всегда путем вычитания спектров с использованием ЭВМ.

Фурье-спектрофотометры стали серийно выпускаться с 1962 г. Использовались интерферометры Майкельсона для длинноволновой области со светоделителем из полиэтилентерефталата (мелинекса или майлера) или интерферометр с ламеллярной решеткой.

В дальнейшем, вероятно, все ИК-спектроскопические исследования будут проводиться в основном на Фурье-спектрофотометрах. Однако и сейчас некоторые исследования невозможны без использования Фурье-спектроскопии, например, такие, как: инфракрасная эмиссионная спектроскопия для целей дистанционной идентификации и количественного определения газов — загрязнений в верхних слоях атмосферы; исследование соединений на поверхности микрообразцов и хемилюминесценции; исследование промежуточных соединений (нестабильных), существующих в течение <1 с; исследование образцов с очень малым пропусканием (поглощающие или рассеивающие излучения); изучение в сильно поглощающих растворах, например воде; прямое определение оптических постоянных при помещении исследуемого образца в одно из плечей интерферометра позволяет установить зависимость комплексного показателя преломления от волнового числа.

Особенностью современных спектрофотометров является введение ЭВМ непосредственно в процесс получения ИК-спектров вещества как на монохроматорных, так и Фурье-спектрофотометрах. Обычно монохроматор и самописец, т. е. оптическая и регистрирующая система, полностью поставлены под контроль микро- ЭВМ, что позволяет обеспечить высокую точность, воспроизводимость, способность к хранению информации, т. е. накоплению спектров и их усреднению, контролирует функциональную зависимость по оси абсцисс, обеспечивая растяжку шкалы, что дает возможность наблюдать тончайшие детали спектра. С такой аппаратурой можно получать приемлемый уровень отношения сигнал: шум даже для сигналов, меньших чем 1% пропускания. Таким образом значительно расширяются возможности метода, включая исследование адсорбированных и изолированных в матрице частиц.

Революцинизировать ИКС должны перестраиваемые лазеры, позволяющие пройти через спектральный диапазон со всеми преимуществами лазерного излучения: острой направленностью, высокой выходной мощностью, поля-

ризацией и когерентностью. Это позволит получать разрешение и точность на несколько порядков выше, чем для существующих сейчас спектрофотометров.

В зависимости от типа ИК-спектрофотометра и задач исследования препаратом для получения разных ИК-спектров вещества могут быть кристаллы (размером более 0,5 мм) или плоскопараллельные полированные пластинки толщиной 2—0,1 мм, или порошок с размерами зерен менее 3—1 мкм, или жидкий и газообразный препарат с навеской до 1 мкг и т. д. Препарат может быть помещен в высокотемпературную (до 1000 °С), или низкотемпературную (до температуры жидкого гелия) кюветы, алмазную кювету, позволяющую подвергать вещество давлению до десятков гектапаскалей [27, 68, 81]. Порошок может быть запрессован в таблетку с KBr или в пленку с полиэтиленом. Существуют электролизные кюветы. Отдельные газообразные частицы, выделенные при высоких температурах из твердого вещества, могут быть заморожены при температурах до 4К в матрицах из твердых Ar, N, CO_2, CO, C_2H_4, CF_4 и др. Таким методом матричной изоляции могут быть исследованы высокотемпературные выделения из малолетучих веществ, нестабильные и высокореакционные частицы, молекулярные комплексы, радикалы и другие, что важно при изучении процесса переработки руд и моделировании роста кристалла из газовой фазы. Часть таких исследований может быть выполнена на аппаратуре скоростного сканирования (время записи одного спектра 10—200 мкс).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ МИНЕРАЛОВ, КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Диагностика минерала осуществляется путем сравнения ИК-спектра изучаемого вещества с эталонным ИК-спектром минерала, приведенным в атласе [81]. Если исследуемый образец является смесью нескольких фаз, то операция идентификации каждой фазы проводится по ее характеристическим, т. е. не перекрывающимся с другими фазами полосами поглощения. Имеются и каталоги (атласы), включающие эталоны различных минеральных смесей (например, минералов глин). В случае необходимости идентифицировать неизвестную многокомпонентную смесь можно провести операцию предварительного разделения такой смеси на фазы, различающиеся по плотности, цвету, выделить их предварительным селективным растворением в различных реагентах. После такого разделения анализ каждой фазы смеси становится значительно проще. По характеру ИК-спектра поглощения (характеристическим областям поглощения) можно предварительно определить класс соединений (силикат, оксид, арсенат и т. д.), что ускорит последующее нахождение соответствующего соединения в атласах.

В основу количественного ИК-спектрофотометрического анализа положен закон Ламберта — Бугера — Бера

$$D = \lg I_0/I = kCd, \qquad (25)$$

где I — интенсивность прошедшего через образец, а I_0 — интенсивность падающего излучения на определенной длине волны; D — оптическая плотность или экстинкция; k — коэффициент поглощения (экстинкции); C — концентрация и d — толщина слоя исследуемого вещества.

При изучении жидкостей (растворов, фракций нефтей, экстрактов углей и др.) препарат помещается в кювету определенной толщины d, коэффициент экстинкции k определяется для монофракции определяемой фазы в расчете на единицу толщины. Отражение от стенок кюветы при определении I и I_0 компенсируется помещением идентичной кюветы, в том числе с тем же препаратом меньшей толщины, в луч сравнения спектрофотометра. Аналогично проводится определение для срезов, пластинок твердых веществ (кристаллов).

Если исследуется порошок руды, породы, то изменение прошедшего через образец излучения I в характеристической области поглощения каждого минерала зависит не только от структурных особенностей вещества, что учитывается коэффициентом k, но и от способов приготовления препарата к исследованию, в том числе от размеров и формы частиц порошка и особенностей матрицы, в которую помещен этот порошок. При этом порошок помещается в матрицу из KBr путем прессования таблеток, или приготавливается эмульсия из порошка вещества, например, в вазелиновом масле, или порошок осаждается из взвеси в изобутиловом спирте, бензоле, гексане и др. В области поглощения вещества показатели преломления исследуемого порошка и матрицы всегда различаются, и те частицы, размеры которых сопоставимы с длиной волны излучения (2—10 мкм), являются центрами рассеяния. Кроме того, часть излучения вещество отражает, и величина отраженной энергии тем больше, чем больше коэффициент поглощения. При этом может происходить и поляризация излучения. Такое рассеянное и отраженное излучение учитывается коэффициентом k', и формула для расчета концентрации вещества превращается в

$$D = \lg I_0/I = k(\nu)\,Cd + k'(\nu Cd). \qquad (26)$$

В этом случае D измеряется методом базисной линии, иногда компенсационным методом или дифференциальным, что позволяет учесть коэффициент k'. В проведении базисной линии существуют по крайней мере два варианта. Один — когда базисная линия проводится через максимумы пропускания на краях характеристических полос определяемой фазы, другой — когда учитываются поглощение и рассеяние излучения от соседних полос. Коэффициент поглощения k, относимый к единичной толщине монофазы, может определяться двумя способами: или в максимуме поглощения, или интегрально по площади между осью абсцисс и кривой поглощения до границ полосы поглощения. Интегральный коэффициент точно учитывает изменение структурных особенностей минерала, отражающихся на полуширине полос спектра. Однако это преимущество частично исчезает из-за того, что закон Ламберта — Бугера — Бера часто не выполняется для краев полос. Кроме того, интегральный коэффициент поглощения определить обычно трудно из-за частичного перекрытия полос нескольких фаз.

Толщина пленок определяется прямыми методами: интерференционным, ультрамикроскопическим, поглощения β-лучей. Косвенные методы включают: 1) определение поглощения на определенной длине волны излучения, если коэффициенты поглощения всех компонентов смеси в этой области одинаковы; 2) введение стандарта в определенной пропорции к анализируемой смеси. Необходимыми требованиями к стандарту должны быть небольшое число полос поглощения, отсутствие поглощения на характеристических полосах исследуемого вещества, негигроскопичность, доступность, неизмененность при истирании с исследуемой смесью. Наиболее подходящими стандартами могут быть вазелиновое масло и роданистый калий. Часто применяемый стандарт — кальцит непригоден в случае введения его в твердую руду и породу, так как его ИК-спектр изменяется при истирании. Сопоставляя концентрации 2—3 фаз в смеси, можно исключить определение толщины, устанавливая содержание компонентов по отношению к одной фазе, а сумму всех определяемых компонентов принимая за 100% (внутренний стандарт). Для определения концентрации фаз (в случае выполнения закона) применяется расчетный способ по формулам (25—26). Отклонение от закона Ламберта — Бугера — Бера вызывается неоднородностью нанесения образца и зависимостью рассеяния излучения от размеров частиц препарата, а также отражением и поглощением в окошках подложки или матрицы и рассеянием излучения в приборе. Поэтому чаще применяется графический метод определения концентрации исследуемой фазы, т. е. определение по графику, построенному по заранее составленным эталонным смесям. Самые большие трудности при этом вызывает выбор эталона минерала, так как в зависимости от условий образования спектроскопические характеристики минералов изменчивы. Например, от условий образования для характеристических по-

лос ОН гиббсита коэффициент поглощения изменяется в 3—5 раз, бёмита — в 2,5, каолинита — в 3 и т. д. Следовательно, при составлении эталонных смесей и использовании графиков определения концентрации нужно учитывать структурные особенности конкретного минерала и применять по возможности такие его характеристические полосы, которые менее других подвержены изменениям в зависимости от генезиса минерала. В способе определения содержаний фаз по отношению к внутреннему стандарту генетические особенности минералов проявляются меньше, так как в одном и том же образце все минералы обычно испытывают аналогичные изменения.

Чувствительность определения различных фаз ИК-спектрофотометрическим методом зависит от характера исследуемой фазы и типа смеси (породы, руды). Например, чувствительность определения гематита в смеси с каолинитом несколько десятков (20—30) процентов, различных фракций глин ~10%; кварца в углях 1%; Na^{+1} в пластинке кварца 0,01—0,001%. Точность определения концентрации в благоприятных случаях на стандартных приборах полузаводского типа 1—2% абсолютных, при навеске исследуемого образца 1—5 мг и времени определения 20 мин — 1 ч.

Обычно для количественного фазового анализа используют, как было описано выше, ИК-спектры пропускания вещества. Однако общие принципы применимы (и совершенно аналогичны) и для метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Преимуществом этого метода является отсутствие рассеяния излучения на частицах порошкового препарата. Следовательно, можно использовать формулу (20). Однако этим способом определить эффективную толщину слоя довольно трудно, поэтому обычно используют графический метод количественного определения фазы по эталонным смесям. Точность, чувствительность и время анализа те же, что и по ИК-спектрам поглощения, а количество вещества в 5—10 раз больше.

На современном этапе количественный анализ различными ИК-спектрофотометрическими способами проводится с использованием компьютеров. При этом применяются спектрофотометры со встроенным в оптическую схему компьютером, что позволяет посредством математической обработки спектров исключить фон (методом отношений), осуществить вычитание спектров исследуемой смеси и эталона (или одной из фаз смеси). ЭВМ используется и для обработки результатов, полученных предварительно на стандартных спектрофотометрах (без встроенного компьютера). Современное состояние количественного анализа рассмотрено, в частности, на 29-ой Питтсбургской конференции (в 1978 г.) и П. А. Вилксом (в 1979 г.).

В настоящее время проводится качественный и количественный анализ следов соединений. Например, определяется содержание α-кварца (или асбеста) в воздухе. Определение производится непосредственно на мембранных фильтрах (из поливинилхлорида на металлических сетках). ИК-спектр вещества в количестве 1—10 мкг записывается при введении фильтра в луч спектрофотометра. Основными тенденциями развития методов анализа следов соединений при использовании ЭВМ являются: 1) совершенствование техники приготовления образца и 2) расширение программного обеспечения ЭВМ с целью охвата все более сложных процедур. При этом ограничивается наличие примесей, которые захватываются при приготовлении препарата: остатки растворителя, отпечатки пальцев, пары атмосферы, масло насосов [27].

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ

ИК-спектроскопическое определение координационных полиэдров структуры. К настоящему времени эмпирически и теоретически на основании изучения огромного числа соединений установлена взаимозависимость положения полос поглощения колебаний катион — кислород (или ОН, Cl, F) и координационного числа. Это позволяет считать ИК-спектроскопический метод определения координационного числа наиболее прямым и экспрессным. В 1963 г. Х. Тарте с помощью ИК-спектроскопического исследования решил вопрос о возможности четверной координации Ti, относительно просто реша-

ются вопросы о координации бора в различных боратах. Если известно координационное число катиона в структуре соединения, то можно определить его валентность, что важно для таких элементов переменной валентности, как Mn, Fe. Например, Mn^{7+} соответствует колебание 930—900 $см^{-1}$, Mn^{5+} — 830—750 $см^{-1}$; Mn^{3+} — 600—550 $см^{-1}$, Mn^{2+} — 450 $см^{-1}$. Положение полос поглощения зависит и от степени полимеризации кислородных радикалов типа SiO_4, Si_2O_7, CrO_4, Cr_2O_7, Cr_4O_{10} и др. При этом в случае полимеризованных полиэдров все полосы поглощения вещества становятся или сильно расширенными, или расщепленными, а область колебания смещается к коротким волнам.

Характеристичность частот различных неорганических ионов (SO_4, PO_4, BO_3, CO_3 и др.) позволяет определить класс соединений, что дает возможность просто диагностировать и затем изучать структурные особенности новых или неизученных минералов.

Кристалличность, несовершенство, упорядоченность структуры минерала, размеры кристаллитов. Кристалличность — это строгая периодичность, закономерная повторяемость структурных элементов (совокупности атомов) в дальнем порядке, т. е. наличие кристаллической решетки. Несовершенство кристаллической структуры — это наличие дефектов в кристаллической решетке (точечных, дислокаций, напряжений-деформаций, мозаичности). Упорядоченность — строгая периодичность расположения взаимозамещающих структурных единиц, точечных дефектов — (вакансий), атомов, многоатомных групп — сложных ионов, слоев, объемных блоков. Образно это можно представить так: в идеальном кристалле все кристаллографические плоскости — действительно идеально плоские, в несовершенном — шероховатые, в кристалле с упорядоченно расположенными ионами — плоскости с закономерно расположенными выступами. Уменьшение кристалличности — уменьшение общей площади любых из перечисленных плоскостей. Уменьшение размеров кристаллов в идеальном случае — разбивка плоскостей на части, общая площадь которых равна первоначальной. Такое образное представление позволяет легко различать особенности структуры методами ИК-спектроскопии.

Так как ИК-спектр кристалла можно представить состоящим из суммы колебаний многоатомной группы (ближний порядок) и колебаний кристаллографических плоскостей (дальний порядок), то, следовательно, в идеальном кристалле присутствует весь набор присущих конкретному кристаллу колебаний (внутренние, решеточные, вибрационные). В несовершенном кристалле дополнительно появляются колебания дефектов, а диапазон колебаний дальнего порядка расширен. В кристалле с упорядоченным расположением атомов расщеплены все колебания и ближнего, и дальнего порядка за счет изменения позиционной симметрии сложного иона или симметрии кристалла в целом. При аморфизации исчезают колебания дальнего порядка, колебания ближнего порядка смещаются и расширяется их диапазон. том случае, когда исследуется неориентированный препарат, размер кристаллов не имеет значения для его ИК-спектра, если, конечно, не учитывать возможного изменения строения граничного слоя.

Особенно эффективно использование ИКС для изучения рентгеноаморфных веществ. Выявлено, что скрытокристаллические, рентгеноаморфные фазы могут соответствовать:

— кристаллическому веществу совершенной структуры, величина частиц которого <0,02 мкм (некоторые минералы глин, бокситов, карбонатов).

— кристаллическому веществу весьма несовершенной структуры — с большим содержанием деформированных полиэдров (некоторые образцы каолинита, гиббсита);

— смеси нескольких мелкодисперсных кристаллических фаз (агат — это смесь α-кварца с α-тридимитом и γ-кристобалитом);

— веществу малой степени кристалличности (халцедон — слабокристаллическая разновидность α-кварца);

— аморфному веществу (уголь, жидкость).

ИК-спектроскопическое проявление особенностей структуры на примере калиевого полевого шпата и кварца приведено на рис. 138.

ИК-спектроскопическое определение взаимных замещений в структуре вещества (изоморфизм, смешаннослойность). Наиболее простой случай замещений — изотопическое замещение. ИК-спектроскопическим методом изучаются соединения с естественным содержанием изотопов при условии, что изотопный сдвиг частот колебаний достаточно большой, а концентрация изотопа велика, например, как в соединениях бора. Искусственное введение разных изотопов в вещество, например D вместо H, ^{18}O вместо ^{16}O, ^{30}Si вместо ^{28}Si и других, используется для идентификации полос ИК-спектра, расчета колебаний вещества, определения структуры нестабильных молекул [27]. При

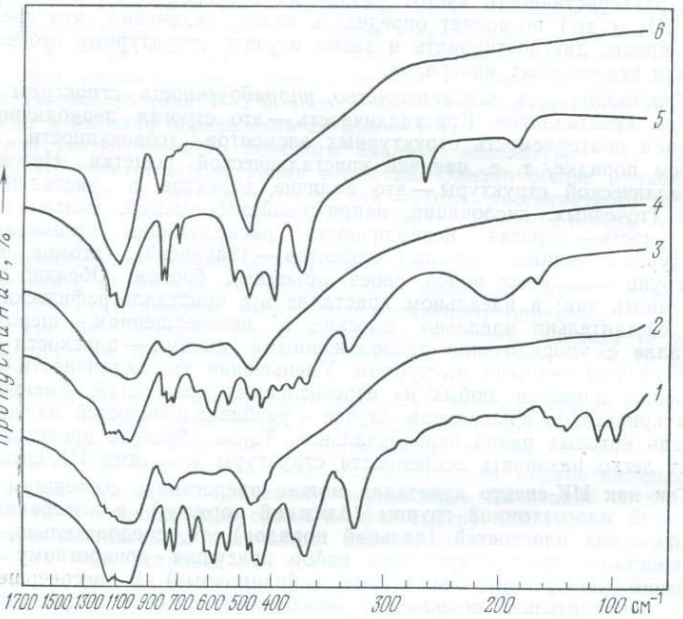


Рис. 138. ИК-спектры поглощения:
1 — микроклина; *2* — расплавленного микроклина; *3* — альбита; *4* — расплавленного альбита; *5* — кварца; *6* — расплавленного кварца

замене ионов структуры изотопами происходит смещение частот колебаний, относящихся к этим группировкам, на 7—30 $см^{-1}$, а при замене $H \rightarrow D$ частоты всех собственных колебаний любой ОН-группировки уменьшаются в 1,4—1,3 раза за счет существенного увеличения массы иона в 2 раза [27].

Замещение, аналогичное изотопному, осуществляется в смешанных кристаллах, где изовалентные атомы замещают узлы в геометрически почти неискаженной решетке. И хотя рентгенографически предполагается статистическое расположение атомов, в таких кристаллах, но с точки зрения ИКС в них различают два основных типа колебаний: одно- и двухмодовое.

При одномодовом поведении замещение атомов другими приводит к плавному уменьшению частот длинноволновых оптических фононов от значений основной решетки до значения примесной решетки. Двухмодовое поведение предполагает возникновение при небольших концентрациях примеси отщепленного локального (легкая примесь) или щелевого (тяжелая примесь) колебаний. Эти колебания при увеличении концентрации замещающих атомов расщепляются на продольные и поперечные фононы, т. е. образуются четыре колебания, из которых при дальнейшем увеличении концентрации об-

разуются фундаментальные моды крайних соединений ($X=0$ или $X=1$ для $AB_{1-X}C_X$). Двухмодовое поведение рассматривают как результат нарушения трансляционной симметрии из-за хаотичности расположения различных масс при сохранении общей периодичности расположения атомных узлов решетки. Таким образом, с точки зрения ИКС такое двухмодовое поведение изоморфной системы свидетельствует о нарушении симметрии колебаний кристалла; рентгенография — фиксирует сохранение геометрической симметрии кристалла. Это явление можно назвать упорядоченностью в ближнем порядке. Критерий для предсказания поведения системы с изоморфными замещениями пытаются связать с массами замещающих атомов. Например, Ф. Х. Чанг [79] — неравенством $m_B<\mu_{AC}<m_Am_C$ (для двухмодового поведения).

Предполагается, что только двухмодовое поведение характерно для внутренних колебаний сложного аниона в силикатах. П. Тарте предполагает, что при замещении сложного аниона тетраэдров SiO_4 в силикатах другими (GeO_4, TiO_4) частоты внутренних колебаний, по крайней мере в области валентных колебаний, сохраняют неизменные значения, соответствующие частотам в спектре крайних членов ряда, если различия в этих частотах велики. В том случае когда частоты $X'O_4$ и $X''O_4$ сравнительно близки, при образовании твердого раствора происходит смещение частот колебаний двух сортов, монотонно зависящее от концентрации: более высокочастотные колебания понижаются, низкочастотные — повышаются. Если происходит замещение атомов кремния в силикатах со сложными анионами, обладающими трансляционной симметрией в одном, двух или трех направлениях (цепочки, слои, каркас), то помимо двухмодового изменения колебаний тетраэдра XO_4, А. Н. Лазарев в 1968 г. дополнительно выявил полосы за счет изменения ближайшего соседства, которое вместо $X—O—X$ теперь может быть $X—O—X'$, $X—O—X$ и $X'—O—X'$.

Аналогичное двух- и одномодовому явление происходит при замещении катиона в кристалле со сложными анионами: если массы замещающих катионов сильно различаются, то появляются оба колебания катион — сложный анион; если массы близки, то происходит монотонное изменение частоты этого колебания. При этом валентные колебания сложного аниона также или расщепляются на две, или монотонно смещаются между значениями для крайних членов изоморфного ряда. К сожалению, предсказание поведения ИК-спектров членов изоморфных рядов только по соотношению масс (или динамических коэффициентов) взаимозамещающих атомов на практике оказывается неверным.

Так, вопреки предсказаниям Ф. Х. Чанга, Е. А. Виноградов и др. в 1973 г. установили, что система $CdSe_{1-x}Te_x$ обладает двухмодовым, а не одномодовым поведением, а кристалл $Cd_{1-x}Zn_xTe$ — смешанным поведением. При одном и том же замещении $Fe^{2+}\longrightarrow Mg^{2+}$ в ряду шерл — дравит возможно и одномодовое, и двухмодовое, и даже смешанное поведение. Вероятно, при рассмотрении ИК-спектров членов изоморфных рядов необходимо учитывать еще сохранение симметрии колебаний всех атомов в решетках конечных членов ряда. При учете такой симметрии проявление изоморфизма в ИК-спектрах можно разделить на два вида: изоморфизмом I вида можно условно считать такое замещение, которое возможно, если колебания всех полиэдров структуры конечных членов изоморфного ряда имеют одинаковую симметрию; изоморфизмом II вида — такое, которое возможно, если конечные члены ряда имеют различные колебательные симметрии некоторых или всех полиэдров структуры. Изоморфизм I вида можно ожидать в ряду изовалентного изоморфизма, II вид — как при изовалентном, так и гетеровалентном изоморфизме.

Замещение разновалентных атомов (гетеровалентный изоморфизм) всегда приводит к нарушению симметрии колебаний кристалла, так как при этом компенсация зарядов разных атомов всегда сопровождается образованием вакансий (например, при $3Fe^{2+}\longrightarrow 2Al^{3+}$ в слюдах), или внедрением дополнительных атомов в другую позицию ($Si^{4+}\longrightarrow Al^{3+}+Na^{1+}$ в кварце), или одновременным замещением разновалентных атомов в разных структурных позициях ($Mg^{2+}\longrightarrow Al^{3+}$ в октаэдре и $Si^{4+}\longrightarrow Al^{3+}$ в тетраэдре амезита).

Таким образом, набор колебаний конечных членов изоморфного ряда с гетеровалентным изоморфизмом всегда существенно различается, и построение ИК-спектра в нем происходит по закономерностям II вида изоморфизма.

В промежуточных членах изоморфных рядов особенности ИК-спектра вещества определяются как характером (видом) самого изоморфизма, так и степенью упорядоченности распределения данного иона по структурным позициям структуры.

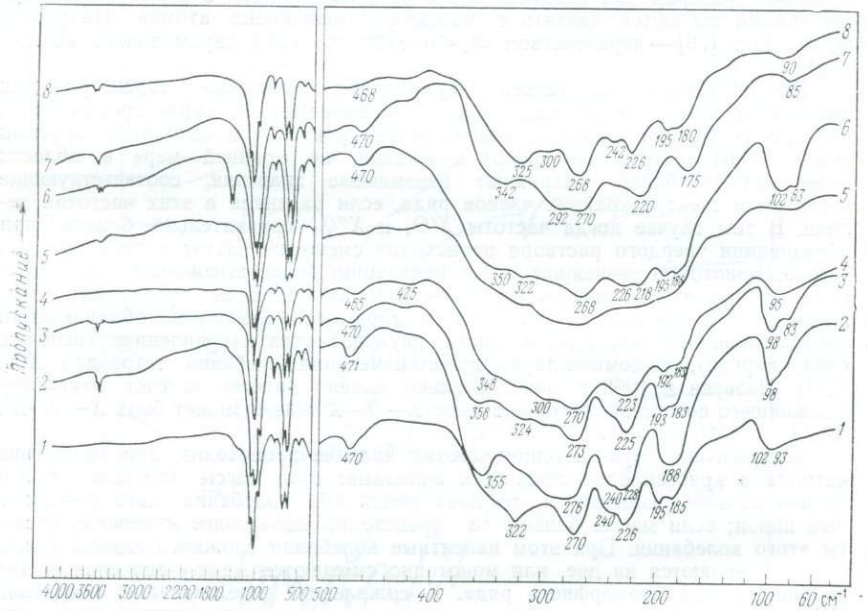


Рис. 139. ИК-спектры поглощения:

1 — фторапатита; *2* — гидроксилапатита; *3* — фторгидроксилапатита (упорядоченное расположение F и OH); *4, 5* — Sr, TR-апатита (неупорядоченное расположение Ca, Sr, TR при несовершенстве структуры); *6* — карбонатапатита (упорядоченное расположение CO_3 и F); *7* — хлорапатита; *8* — манганапатита (неупорядоченное расположеаие Ca и Mn)

Если ИК-спектры конечных членов изоморфного ряда (или вещества с изотопным замещением иона) имеют одинаковое число полос при приблизительно одинаковых полуширине и соотношение их интенсивностей (I вид изоморфизма), то в промежуточных членах изоморфного ряда происходит изменение только в полиэдре, в котором замещается ион. Остальная часть структуры только сжимается или расширяется, полосы поглощения полиэдров смещаются (рис. 139). Происходит как бы внедрение разных ионов *X* и *Y* в одну и ту же структуру. При этом осуществляется два варианта: 1) новые ионы *Y* теряют индивидуальность, образуя смешанный полиэдр $(X_1Y)A_n$, аналог одномодового поведения; 2) ионы *Y* образуют полиэдр YA_n в структуре — двухмодовое поведение (см. рис. 139). В первом варианте (неупорядоченном) ИК-спектр промежуточного члена ряда сохраняет то же число полос, что и в конечном члене ряда, но происходит смещение всех или некоторых полос поглощения, пропорциональное количеству замещающего иона, как, например, смещение в турмалине, слюде, хлорите. Во втором случае (упорядоченном) в ИК-спектре промежуточного члена ряда должны появиться дополнительные полосы поглощения, относящиеся к колебаниям полиэдра YA_n.

Если ИК-спектры конечных членов изоморфного ряда различаются между собой числом полос поглощения, их полушириной или изменением их интенсивности и поляризации, то для промежуточного члена изоморфного ряда (II вид изоморфизма) как бы строится новая структура: в случае упорядоченного размещения изоморфной примеси — из целых структурных единиц полиэдров или целых элементарных ячеек, аналогичных полиэдрам в конечных членах рядов; в случае полностью неупорядоченного размещения ионов — из отдельных полиэдров, соответствующих конечным членам ряда при сильном несовершенстве структуры за счет разности масс и симметрии по-

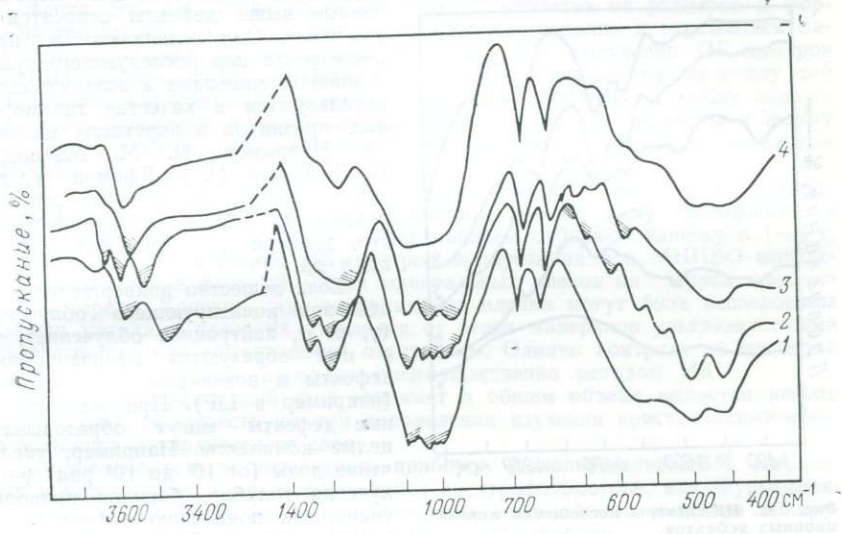


Рис. 140. ИК-спектры поглощения:
1 — эльбаита; *2* — шерл-эльбаита («блочный» изоморфизм); *3* — шерла; *4* — шерл-эльбаита (неупорядоченное расположение Fe^{2+} и Al^{3+} при несовершенстве структуры)

лиэдров (рис. 140). Возможен случай упорядоченного размещения некоторых ионов при статистическом размещении других. При этом возникают несколько вариантов изменения ИК-спектра промежуточного члена изоморфного ряда.

Блочный изоморфизм ИКС может быть разделен на две группы.

1. ИК-спектроскопическое проявление механической смеси двух фаз при фиксируемой рентгенографически однофазности. В этом случае фрагменты структуры конечных членов ряда достаточно велики, чтобы ИК-спектры фиксировали влияние на них соседнего окружения.

2. ИК-спектроскопическое проявление блочного изоморфизма при рентгенографической однофазности. Фрагменты структур, из которых строится промежуточный член ряда, очень малы и влияние на них колебания соседних групп существенно (см. рис. 140). Сюда условно можно отнести смешаннослойные соединения, в структуре которых блоками служат целые разнородные слои.

ИК-спектроскопическое определение дефектов структуры. Наиболее простой вид ИК-спектров твердых растворов наблюдается при весьма малой концентрации одного из компонентов. В этом случае возникают локальные колебания дефектных центров, частоты которых лежат за пределами частот кристалла: если масса частиц примеси заметно меньше масс частиц в узлах основной решетки или если заметно больше динамический коэффициент их колебаний. Кроме того, обычно около таких примесных или вакантных центров группируются молекулы воды или водородные и гидроксильные ионы.

Известны, например, Н-центры, т. е. H^{1+} ионы в анионных вакансиях галоидных кристаллов, или ОН группировки около вакансий Si^{4+} или O^{2-} в кварце и плагиоклазе. Такие же водородные группировки располагаются вокруг щелочных ионов, находящихся в каналах или полостях решетки кварца, берилла, миларита и других минералов. В одних случаях (кварц) водородные группы ориентируются по-разному в зависимости от вида катиона (Na, Li, K), в других (берилл) — при одинаковой ориентировке общее число молекул воды определяется общим содержанием щелочей в полостях структуры вещества. Все перечисленные выше дефекты относятся к точечным. Они возникают в процессе роста или последующего существования минерала и поэтому часто используются в качестве типоморфных признаков конкретного минерала. Например, И. М. Матросов, И. Л. Комов, И. А. Ефимов и др. такие дефекты используют для определения кислотности — щелочности, температуры образования кварца и др.

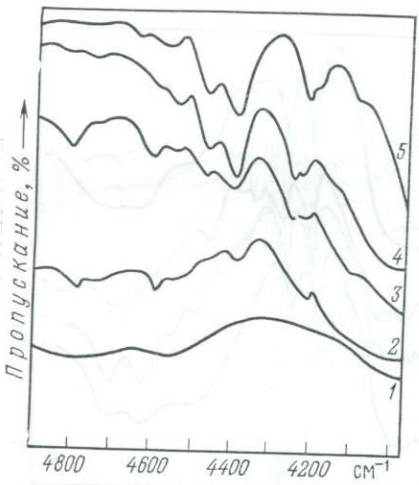


Рис. 141. ИК-спектры поглощения ионизационных дефектов:

1 — природного голубого берилла и его же, облученного γ-дозами радона; *2* — 10^8; *3* — $2 \cdot 10^8$; *4* — $2 \cdot 10^9$ и *5* — $2{,}1 \cdot 10^9$

Если вещество подвергается воздействию ионизирующего облучения (γ, β, α, нейтронное облучение), то в нем образуются ионизационные дефекты и возникают их колебания (например в LiF). При этом точечные дефекты могут образовывать целые комплексы. Например, увеличение дозы (от 10^6 до 10^8 рад) γ-облучения голубого берилла приводит сначала к появлению дефектов, поглощающих в области 4800—4600 $см^{-1}$, а затем 4500—4200 $см^{-1}$. Это смещение полос соответствует укрупнению (объединению) первоначально возникших дефектов и образованию дефектов, связанных с донорно-акцепторными связями более тяжелых ионов (рис. 141).

Ионизирующее излучение не только вызывает образование новых дефектов, но и действует на уже имеющиеся в веществе дефекты. Например, смещает кислород-водородные группировки, расположенные вокруг щелочных ионов по каналам структуры (кварц, берилл, миларит).

При искусственном γ- и нейтронном облучении число возникающих или изменяющихся точечных дефектов пропорционально дозе облучения, что может служить основой для использования кварца (берилла, щелочногалоидных кристаллов) в качестве дозиметра в реакторах. В природных условиях это дает представление о сохранившихся в веществе ионизационных дефектах. Ионизационные дефекты способны к самоотжигу с течением времени (несколько лет) и отжигу при воздействии повышенных температур и давлении.

В поверхностном слое любого вещества существуют электронные и дырочные дефекты — центры проводимости, ИК-спектры которых имеют полосы в области 2300—3500 $см^{-1}$. Величина слоя поверхностного заряда определяет электрические свойства минерала.

Практически любой природный кристалл имеет объемные дефекты; полости и трещины, на границах которых образуется дефектная зона вещества со структурной деформированной и насыщенной дефектами. Присутствие деформированных полиэдров в структуре приводит к разному размеру полостей, в которые внедряются молекулы H_2O и компенсирующие заряды ионы OH^{1-}, их полосы также проявляются в ИК-спектре вещества. Напри-

мер, обсидиан накапливает в структуре воду, количество которой пропорционально времени его существования (геохронометр).

Особенности поверхностных слоев минералов. Методами ИКС могут быть изучены особенности формы зерна и степень повреждения (шероховатости) его поверхности, химические и структурные особенности поверхностного слоя (обычно толщиной 1 мкм и более).

Чаще размеры и форма зерна, а также повреждение их поверхности изучаются с целью оценки и учета искажения ИК-спектра вещества, т. е. изменения положения, интенсивности и полуширины полос поглощения или отражения. Это искажение полос ИК-спектра вещества от размеров и формы частиц вызвано, как уже рассматривалось, рассеянием и отражением падающего излучения на границах частиц. При получении ИК-спектров МНПВО размеры и форма частиц, кроме того, определяют величину той поверхности, которая соприкасается с элеменами МНПВО, а также определяет угол отражения и характер переходного слоя, т. е. размеры и форму воздушного зазора между изучаемыми зернами вещества и элементом МНПВО.

По изменению (искажению) ИК-спектра МНПВО определяют преимущественный характер формы зерен (размером 10—200 мкм) минералов в технологической пробе, из которой квартованием отбирают навеску в 1—4 г.

На основании изучения ИК-спектров пропускания или МНПВО определяют количество и фазовый состав минеральных пленок на зернах конкретного минерала. Конечно, эти же примесные пленки могут быть исследованы любыми методами после их отделения от зерен минералов ультразвуковыми воздействиями или механическим оттиранием. Однако контроль за полнотой удаления таких пленок проводят преимущественно методом ИКС.

Так как поверхностный слой занимает в общем объеме вещества весьма малую долю, то существуют три направления изучения кристаллохимического состояния поверхностного слоя:

— увеличение чувствительности приборов (использование ЭВМ, встроенных в оптическую схему дисперсионных спектрофотометров, или Фурье-спектрофотометров). Тогда на фоне поглощения всего объема вещества обнаруживается измененная структура его поверхностного слоя;

— увеличение доли поверхностного измененного слоя по отношению к объему вещества — измельчение. Правда, в этом случае нельзя быть уверенным, что строение поверхностного слоя частиц любого размера идентично;

— использование способа МНПВО, когда, изменяя глубину проникновения в вещество, можно получать ИК-спектры только поверхностного слоя разной толщины (в отдельных случаях от 0,1 до 5 мкм). Глубина проникновения в конкретное вещество регулируется использованием элементов НПВО из разных материалов и с различными углами отражения.

Кристаллохимическое состояние поверхностного слоя минерала обычно отличается от структурного состояния объема минерала. В частности, известно, что в поверхностном слое может присутствовать аморфная фаза или другое фазовое состояние деформации структуры вещества (рис. 142). Эта область наиболее богата дефектами: атомарными (в частности, вакансии атомов и гидролитические) и вызванными пространственным зарядом (дырки или вакансии, занятые электронами). Известно, что на границе раздела монокристалл — вакуум образуется двойной электрический слой: в случае полупроводника *n*-типа электроны будут стремиться диффундировать на его поверхность, оставляя вблизи поверхности положительный заряд, обусловленный неподвижными донорами. Для полупроводника *p*-типа на поверхности остается отрицательный заряд, обусловленный неподвижными акцепторами [68]. Аналогичные электрические слои существуют на границе раздела двух фаз, например, двойной слой на границе полупроводник — металл сходен с предыдущим.

ИК-спектроскопическое проявление всех перечисленных выше особенностей поверхностного слоя минералов имеет характеристические признаки и может быть использовано для их определения.

Деформации структуры минерала. Под деформациями структуры вещества разные авторы подразумевают различные особенности его строения.

1. Это может быть изменение симметрии сложного иона или молекулы в кристаллической решетке по сравнению с симметрией свободного иона или молекулы. Это так называемая позиционная симметрия сложного иона, молекулы. Например, в решетке турмалина происходит снижение симметрии треугольника CO_3 с D_{3h} до C_{2v}, что отражается в ИК-спектре турмалина появлением новых частот и расщеплением частот колебаний свободного иона.

2. Деформациями структуры считают также изменение формы и размеров координационного полиэдра в зависимости от разных условий образования. Такое изменение с соответствующей деформацией полиэдров характерно

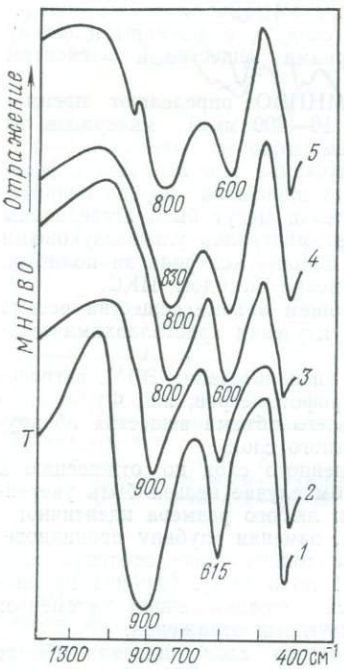


Рис. 142. ИК-спектры пропускания T и многократное нарушение полного внутреннего отражения (МНПВО) поверхностного слоя кварца:

1 — свежеобразованный слой; *2* — обработанный ультразвуком (22 КГц; 3,5 Вт); *3* — отожженный при 500 °С после обработки ультразвуком; *4* и *5* — исходный и обработанный ультразвуком кварц Туганского россыпного месторождения

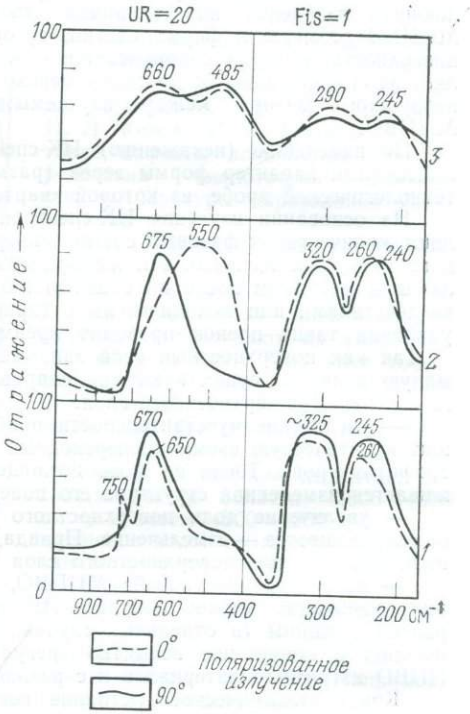


Рис. 143. ИК-спектры отражения (в поляризованном излучении) кристаллов касситерита.

Иультинское месторождение: *1* — светлое; *2* — светло-коричневое; *3* — темно-коричневое

для минералов, которые имеют в структуре одинаковые по химическому составу полиэдры (типа FeO_6AlO_6, $Al(OH)_6$), связанные по-разному (например, через вершины и ребра, как в гематите, корунде, касситерите, рутиле, гиббсите) или полиэдры, в которых часть О замещена на ОН (например, в гётите, бёмите, диаспоре). При этом по их ИК-спектрам обнаружено, что изменяются преимущественно те расстояния в полиэдре, которые находятся между вершинами соседних полиэдров или между гидроксилами и катионами (рис. 143).

В ИК-спектрах веществ такая структурная деформация проявляется в смещении положения, изменении относительной интенсивности и числа полос, соответствующих колебаниям атомов этого полиэдра. Например, в различных образцах бемита положение одной полосы, отвечающей валентным колебаниям $Al(OH)_2O_4$, может смещаться от 470 до 570 $см^{-1}$, пропорционально смещению уменьшается интенсивность этой полосы и увеличивается интенсивность полосы 390 $см^{-1}$. Все другие полосы, соответствующие колебаниям Al—O, Al—O и OH, сохраняют положение. Аналогичные изменения наблюдаются в ИК-спектре гиббсита, гематита, гётита, касситерита, рутила. Такие деформации обычно типоморфны, что и используется при геологических исследованиях.

3. Наиболее значительны и интересны для технологических целей деформации структуры, которые возникают под влиянием физических воздействий (повышение давления и температуры, истирание, действие ультразвука и электронов и др.). Причем к таким деформациям относят и изменение координации ионов, совершенства и кристалличности решетки, появление дефектов и др.

Наибольшие деформации структуры поверхностного слоя без измельчения зерна достигаются при ультразвуковой обработке. Наименьшие — при мокром измельчении.

Структурно нестойки к радиации кварц, циркон, углеродистые вещества. Наиболее структурно нестойки к механическому сухому измельчению (в пределах лабораторного воздействия в течение нескольких минут) каолинит, слюды, кальцит. Структура поверхностного слоя кварца, циркона, ильменита нестойка к ультразвуковому лабораторному воздействию в течение нескольких минут. Для каждого образца минерала пределы устойчивости и характер зависимости от доз любого воздействия в основном определяются числом и видом изменений и дефектов в его первоначальной структуре. Изменения тем больше, чем больше дефектов и изменений в первоначальной структуре. Это легко объяснимо, так как атомы, расположенные в месте дефекта, наименее прочно связаны в решетке и их легко сместить из положения равновесия. При этом присутствие одних дефектов может стимулировать (или тормозить) изменение других, что зависит от характера дефекта. Например, присутствие Si^{4+}-вакансии стимулирует диффузию Na^{1+} в каналах кварца: изменение первоначального Na^{1+}-дефекта от дозы облучения в несколько раз больше, чем изменение этого дефекта без Si^{4+}-вакансии. Взаимовлияние разных дефектов необходимо учитывать при определении дозы воздействия на минерал.

Способы воздействия на вещество, помогающие ИК-спектроскопическому выявлению особенностей его структуры. Иногда чувствительность имеющейся в данной лаборатории ИК-спектрофотометрической аппаратуры недостаточна для выявления некоторых особенностей структуры минерала, например, таких, как деформации полиэдров или дефектность поверхностного слоя. Тогда следует применить предварительное (или действующее в процессе получения ИК-спектров) воздействие на вещество.

1. Таким воздействием может быть приложение к веществу (при получении его ИК-спектра) внешнего электрического поля, т. е. так называемая электрическая модуляция поверхностной проводимости. Это позволяет непосредственно изучать зону поверхностного заряда полупроводников.

Если необходимо изучить малые величины поглощения (менее 1%), например для обнаружения следов примесей, дефектов или деформаций структуры вещества, можно модулировать поглощение образца путем смещения положения образца относительно затухающего поля, образующегося в условиях полного внутреннего отражения.

Такую модуляцию осуществил в 1970 г. Н. Харрик с помощью магнитострикционных и пьезоэлектрических материалов или воздействием электрического поля при помощи специальной конденсаторной системы.

2. Для того чтобы выявить изменение строения граничных с минералами (кварцем и другими силикатами) слоев природных углеродистых соединений (битумов или углей), достаточно предварительно облучить такие природные смеси медленными тепловыми нейтронами дозой 10^{18}—10^{19} $н/см^2$.

Тогда отчетливо проявляется различие строения всего объема углеродистого вещества и его граничного слоя с минеральными включениями, так как продуктами их преобразования будут различные вещества.

3. Для того чтобы оконтурить зоны кварца, содержащие разные дефекты структуры, следует предварительно провести γ-облучение кварца, а затем ИК-спектроскопически исследовать различно окрашенные зоны и интерпретировать обнаруженные в них дефекты. Это значительно сокращает время, необходимое для выявления зон разной дефектности (вместо ИК-спектроскопического сканирования по всему объему изучаемого кварца).

4. Для того чтобы выявить наличие структурных деформаций граничного слоя кристаллов (например, кальцита), достаточно нагреть его до температуры, значительно ниже температуры его разложения (например, 500 °С). Тогда его поверхностный слой изменится (разложится на $Ca(OH)_2$), CaO и CO_2) и станет легко доступен ИК-спектроскопическому исследованию.

5. Для проверки наличия деформаций структуры таких минералов, как слюды, карбонаты, различные гидроокислы и другие, можно провести их нагревание или предварительное облучение медленными нейтронами. Такое облучение и повышенные температуры рождают дефекты структуры и стимулируют преобразование существовавших ранее дефектов, число которых прямо пропорционально содержанию первоначальных дефектов структуры. Эти вновь приобретенные изменения структуры более доступны ИК-спектроскопическому исследованию.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МИНЕРАЛОВ И ИХ СМЕСЕЙ В ГЕОЛОГИИ И ТЕХНОЛОГИИ

Как было показано выше, условия образования минералов и последующего их существования отражены в особенностях их строения. Поэтому в качестве типоморфных признаков используются практически все особенности строения минералов, выявляемые ИК-спектроскопическими методами. Например, используются: степень упорядоченности распределения ионов Al по структурным позициям в калиевых полевых шпатах и плагиоклазах; распределение изоморфных ионов по структурным позициям турмалина, слюд, амфиболов; дефекты и деформации структуры кварца; особенности строения поверхностного слоя минералов россыпей.

Следует помнить, что большая часть структурной генетической информации может быть уничтожена или искажена в процессе подготовки минерала к исследованию. Измельчение образца уничтожает или маскирует проявление деформаций и некоторых дефектов структуры, развившихся в процессе образования кальцита, кварца, каолинита, слюд. Ультразвуковая очистка от минеральных примесей на зернах минералов изменяет структуру их поверхностного слоя и, следовательно, нивелирует различные свойства минерала разных месторождений (кварца, циркона, ильменита, кальцита).

Очень устойчивы при любых воздействиях структурные особенности примесей, размеры частиц которых не превышают 1 мкм. Также устойчиво сохраняется структурная генетическая информация при нагревании (рис. 144) и естественной радиации минерала, хотя результат самого радиационного воздействия обычно легко уничтожается самоотжигом при длительном существовании и нагревании минерала (отжиг дефектов).

Различие в технологических свойствах одного и того же минерала определяется особенностями его структуры (дефектность, кристалличность, упорядоченность расположения ионов и др.). Природные или приобретенные при переработке руды особенности структуры, изучаемые ИК-спектроскопическими методами, влияют на температуру и характер разложения минералов, их растворимость в различных реагентах, поведение в технологическом процессе и др. Например, для минералов бокситов (бёмита, гиббсита, шамозита, гётита и др.) температура разложения разных образцов конкретного минерала различается на 50—150 °С, растворимость до 2 раз, а при температурном изменении образуются разные продукты разложения. Структурные особенности, аналогичные возникшим в минерале при его образовании,

могут быть вызваны различным физическим воздействием на них. При этом существенно изменяются свойства минералов. В частности, при истирании, особенно смеси фаз, уменьшается на 100—250 °С температура разложения и изменяются продукты термореакции.

В последнее десятилетие бурное развитие приборостроения (в частности, создание ИК-спектрофотометров со встроенными в их схему ЭВМ и серийный выпуск Фурье-спектрофотометров) позволило развить новые области ИК-спектроскопии: спектроскопию внутреннего отражения, изучения эмиссионных спектров газов и хемилюминесценции, определения следов соедине-

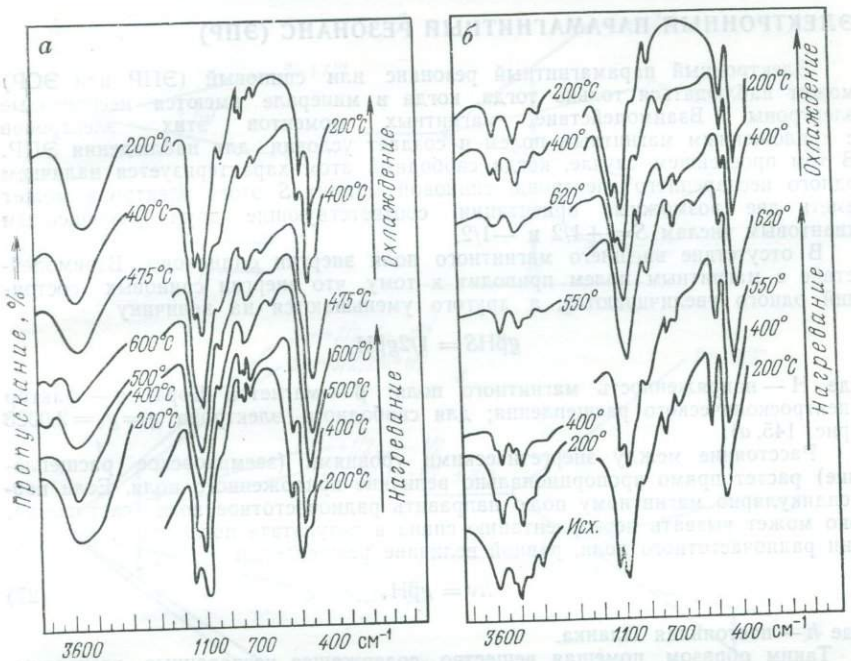


Рис. 144. ИК-спектры поглощения пластинок кварца при нагревании до 620 °С и последующем охлаждении:
Кварц: *а* — несовершенной структуры; *б* — со структурными точечными дефектами

ний (<1 мкг), сорбированных молекул, высокореакционных и неустойчивых продуктов реакций, время существования которых <1 мкс. Следующим революцинизирующим для ИКС этапом явится использование в качестве источника излучения лазера с переменными частотами излучения, что позволит еще в десятки раз повысить чувствительность и разрешающую способность приборов, увеличить скорость записи результатов.

Препятствием на пути использования столь совершенных приборов уже сейчас являются способы приготовления препарата для исследования. Совершенствование должно идти по линии уменьшения следов загрязнений, которые проявляются даже в вакуумных условиях приготовления образца (например, за счет следов масла насосов). Однако увеличение чувствительности приборов позволяет все отчетливее выявлять те нарушения структуры образца, которые он претерпевает при препарировании: раскалывании, измельчении и просто от соприкосновения его поверхностного слоя с воздушной средой. Эти привнесенные при препарировании изменения строения могут затушевывать или изменять генетические особенности минералов, а также изменять те особенности, которые определяют их технологические свойства.

Совершенствование аппаратуры и способов препарирования в ИКС позволит по-новому использовать этот метод для решения ряда вопросов, связанных с выяснением особенностей образования и последующего существования минерала, а также разработки способов направленного изменения технологических свойств минералов путем воздействия на них ультразвука, радиации, истирания, давления и др.

28. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЭПР)

Электронный парамагнитный резонанс или спиновый (ЭПР или ЭСР) может наблюдаться только тогда, когда в минерале имеются неспаренные электроны. Взаимодействие магнитных моментов этих электронов с приложенным магнитным полем и создает условия для наблюдения ЭПР. В том простейшем случае, когда свободный атом характеризуется наличием одного неспаренного электрона, спиновой момент S этого электрона может иметь две возможные ориентации, соответствующие двум разрешенным квантовым числам $S=+1/2$ и $-1/2$.

В отсутствие внешнего магнитного поля энергии одинаковы. Взаимодействие с магнитным полем приводит к тому, что энергии спиновых состояний одного увеличиваются, а другого уменьшаются на величину

$$g\beta HS = 1/2g\beta H,$$

где H — напряженность магнитного поля; β — магнетон Бора; g — фактор спектроскопического расщепления; для свободного электрона $g=g_0=2{,}0023$ (рис. 145, *а*).

Расстояние между энергетическими уровнями (зеемановское расщепление) растет прямо пропорционально величине приложенного поля. Если перпендикулярно магнитному полю направить радиочастотное поле (частоты ν), оно может вызвать переориентацию спина в результате поглощения им энергии радиочастотного поля, равной величине расщепления

$$h\nu = g\beta H, \qquad (27)$$

где h — постоянная Планка.

Таким образом, помещая вещество, содержащее неспаренные электроны, одновременно в магнитное и радиочастотное поле, а затем плавно изменяя (развертывая) радиочастотное или магнитное поле (ν или H), можно добиться выполнения резонансных условий. В конструкциях современных спектрометров частота остается постоянной, а резонансному условию, при котором происходит поглощение энергии радиочастотного поля, отвечает определенное значение магнитного поля $H_{рез}$ (или $g_{рез}$). Для свободного электрона $g_{рез}=g_0$. Регистрируя зависимость поглощения от поля, получим спектр резонансного поглощения. В рассматриваемом случае спектр будет представлять собой одиночную (синглетную) линию с $g=g_0$ (см. рис. 145, *а*).

Если свободный ион имеет несколько неспаренных электронов, его состояние характеризуется результирующим моментом количества движения $I=L+S$, где L и S — результирующие орбитальный и спиновый моменты. Положение $2I+1$ энергетических уровней иона в приложенном магнитном поле определяется выражением

$$W = g\beta HM, \qquad (28)$$

где M — проекция I на направление H ($M=I,\ I-1 \ldots I+1, -I_1$), а g — фактор Ланде, определяемый из выражения

$$g = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2Y(I+1)}. \qquad (29)$$

Как следует из уравнения (29), в случае спинового магнетизма ($L=0$, $I=S$) g-фактор должен быть близок к g_0. Условие резонанса остается тем же, все переходы между эквидистантными соседними уровнями отвечают одной и то й же частоте излучения и сливаются в один; спектр ЭПР свободного иона с несколькими электронами также представляет собой синглетную линию (см. рис. 145, *б*).

Однако если ион находится в связанном состоянии, например, входит в кристаллическую решетку, на него действует электрическое поле, создавае-

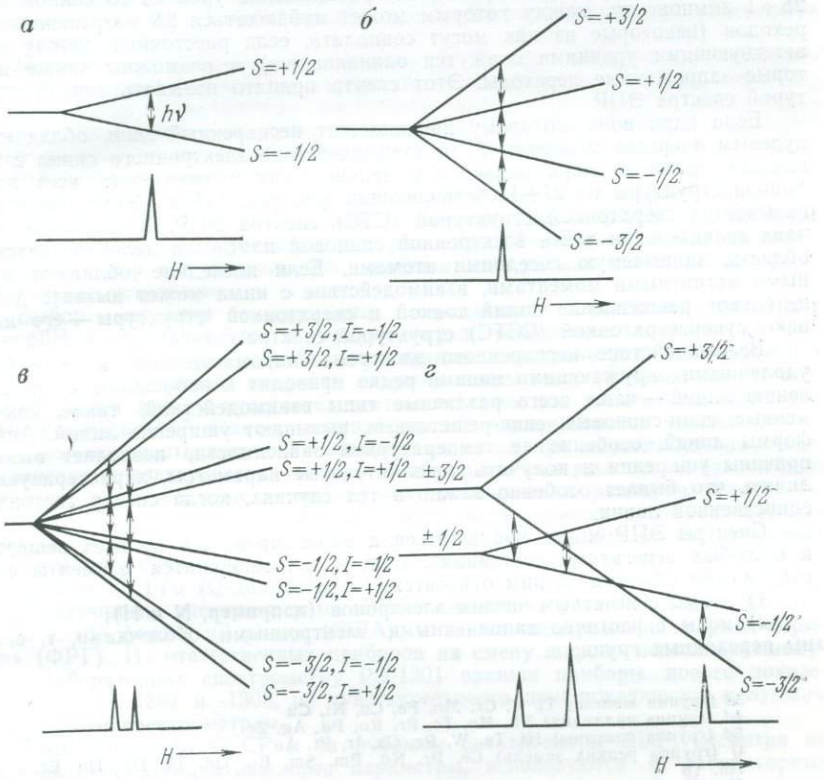


Рис. 145. Схема энергетических уровней (вверху) для ионов с различными значениями S и I в магнитном и кристаллическом полях. Внизу вид спектра ЭПР:
а — $S=1/2$, $I=0$; *б* — $S=3/2$, $I=0$; *в* — $S=1/2$, $I=1/2$; *г* — $S=3/2$ в кристаллическом поле

мое электрическими зарядами ядер и электронов, образующих кристаллическую структуру (см. рис. 145, *г*). Кристаллическое электрическое поле в каждой точке пространства характеризуется определенной симметрией и силой или величиной и описывается некоторым набором параметров.

Характер расщепления энергетических уровней ионов в кристаллических полях различной симметрии легко выясняется с помощью простейшего теоретико-группового анализа. Соответствующие таблицы обычно приводятся в книгах и руководствах по ЭПР [2, 35].

Магнитные свойства энергетических уровней парамагнитных ионов принято описывать с помощью спинового гамильтониана. В основе такого описания лежит предположение о том, что все уровни энергии, между которыми наблюдаются переходы, принадлежат к состоянию с одним и тем же

моментом количества движения, которое называется эффективным спином, или просто спином. Эффективный спин в некоторых случаях совпадает с истинным спиновым моментом, но, как правило, бывает меньше, чем I, L или S. Спиновый гамильтониан представляет собой оператор, содержащий только проекции эффективного спинового момента и некоторые постоянные параметры, к которым относится и напряженность магнитного поля. Обычно самыми большими и значимыми являются члены гамильтониана, включающие низшие степени величин H и S (или I).

Под действием внутреннего кристаллического поля и приложенного внешнего магнитного поля происходит расщепление уровней со спином S на $2S+1$ компоненту, между которым может наблюдаться $2S$ разрешенных переходов (некоторые из них могут совпадать, если расстояния между соответствующими уровнями окажутся одинаковыми) и возможны также некоторые запрещенные переходы. Этот спектр принято называть тонкой структурой спектра ЭПР.

Если ядро иона, которому принадлежит неспаренный спин, обладает не нулевым ядерным моментом I, то взаимодействие электронного спина с магнитным моментом ядра приведет к дальнейшему расщеплению всех линий тонкой структуры на $2I+1$ составляющих (см. рис. 145, *в*). Это расщепление называется сверхтонкой структурой (СТС) спектра ЭПР. В некоторых случаях значительная часть электронной спиновой плотности делокализуется на область, занимаемую соседними атомами. Если последние обладают ядерными магнитными моментами, взаимодействие с ними может вызвать дополнительное расщепление линий тонкой и сверхтонкой структуры — его называют суперсверхтонкой (ССТС) структурой спектра.

Взаимодействие неспаренного электрона парамагнитного иона с более удаленными окружающими ионами редко приводит к наблюдаемому расщеплению линий — чаще всего различные типы взаимодействий, такие, как обменные, спин-спиновые, спин-решеточные, вызывают уширение линий. Анализ формы линий, особенно ее температурной зависимости, позволяет выявить причины уширения и получить дополнительные параметры, характеризующие линию, что бывает особенно важно в тех случаях, когда спектр состоит из единственной линии.

Спектры ЭПР могут наблюдаться и анализироваться во всех веществах и в любых агрегатных состояниях, если в них содержатся элементы с неспаренными спинами. К ним относятся:

1) атомы с нечетным числом электронов (например, N и H);

2) ионы с частично заполненными электронными оболочками, т. е. ионы переходных групп:

3d (группа железа) Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu
4d (группа палладия) Nb, Mo, Tc, Rr, Ru, Pd, Ag, Zr
5d (группа платины) Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au
4f (группа редких земель) Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb
5f (группа актинондов) Th, Po, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk;

3) молекулы с нечетным числом электронов (например, NO);

4) свободные радикалы (например, CH_3);

5) электронно-дырочные центры — электроны или дырки, локализованные в дефектных позициях кристаллической структуры.

Нижний предел концентраций парамагнитных центров в веществе лимитируется чувствительностью приборов. Для современных спектрометров он составляет $\sim 10^{13}$ спинов на 1 см^3 вещества. Слишком высокая концентрация парамагнитных центров нежелательна. Это связано с тем, что между близко расположенными друг к другу парамагнитными ионами возникают обменные взаимодействия, приводящие к уширению линий и смазыванию всех расщеплений, наблюдаемых для изолированных ионов. Присутствие какого-либо иона в повышенных количествах препятствует наблюдению других ионов. Оптимальные концентрации для большинства центров составляют приблизительно 0,001—0,1%.

ЭПР представляет собой метод анализа, не разрушающий вещества. Количество вещества, необходимое для исследования, зависит от концентрации в нем парамагнитных центров и условий съемки. Размеры резонатора для *X*-диапазона позволяют анализировать образцы объемом до 1 см³. Наиболее удобные размеры 0,8×0,5×0,5 см. Как правило, не требуется никакой специальной обработки поверхности образца и ориентации его относительно кристаллографических осей; форма образца может быть произвольной. Для *Q*-диапазона линейные размеры образца не должны превышать 0,3 см. Размеры навесок зависят от задачи исследования, вида минерального сырья, концентрации парамагнитной примеси, типа аппаратуры и т. д. В среднем величина навески кварца для полевого спектрометра «Минск-10» составляет 0,1 см³.

Приборы для исследования спектров ЭПР. Для обнаружения резонансного поглощения в веществе, содержащем неспаренные электроны, требуется спектрометр с постоянным магнитным полем. Спектрометр ЭПР имеет источник излучения — клистрон, излучающий монохроматические волны, которые распространяются по волноводам, и детектирующую систему. Исследуемый образец помещается в резонатор, находящийся между полосами магнита. Прямое детектирование поглощенной энергии возможно лишь для образцов с высокой концентрацией парамагнитных центров, в остальных случаях используются узкополосные усилители. Усиленный сигнал подается на осциллограф для визуального анализа спектра или самопишущее регистрирующее устройство.

Выбор методики эксперимента определяется условием резонанса $h\nu = g\beta H$ и ограничивается в первую очередь величинами достижимых магнитных полей. В существующих стандартных спектрометрах, использующих электромагниты, можно получать напряженность поля H до 30 кЭ. С ростом H растет и ν, а чувствительность спектрометра изменяется примерно пропорционально ν^2. Однако верхний предел ограничивается такими факторами, как трудность получения однородных полей при высоких их значениях, увеличение диэлектрических потерь в образцах, содержащих воду, общее снижение чувствительности, вызываемое уменьшением размеров резонатора, а следовательно, и возможных количеств исследуемого вещества. Все это приводит к тому, что наиболее распространенной в современных серийных спектрометрах стала частота 10 ГГц (*X*-диапазон); иногда используется также частота 35 ГГц (*Q*-диапазон).

Наилучшими спектрометрами ЭПР являются разнообразные приборы серии E-100 фирмы «Вариан» (США), а также спектрометры фирмы «Брюкер» (ФРГ). Из отечественных приборов на смену широко использовавшемуся в лабораториях спектрометру РЭ-1301 пришли приборы нового поколения РЭ-1306, -1307 и -1308, по чувствительности приближающиеся к лучшим зарубежным спектрометрам.

Выпускаемые в СССР и за рубежом спектрометры ЭПР, несмотря на свои высокие эксплуатационные параметры, используются в лабораторных условиях и не предназначены для геологических экспедиций. В настоящее время разработан и выпущен геологический спектрометр ЭПР «Минск», позволяющий проводить измерения в полевых условиях и обладающий такими достоинствами, как надежность, простота и удобство в эксплуатации, устойчивость к дестабилизирующим внешним воздействиям, малые габариты 480×200×385 мм и масса 40 кг. Спектрометр «Минск» не позволяет проводить такой же полный анализ спектров ЭПР, как большие стационарные установки, но обладает в отличие от них высокой производительностью при проведении серийных ЭПР-анализов.

Спектрометр комплектуется двухкоординатным самописцем типа ПДП-4, применяемым для записи спектров. При оценочных работах обходятся и без самописца, производя замеры амплитуды сигналов прямо по экрану осциллоскопа спектрометра. Специфика конструктивных особенностей спектрометра «Минск» обеспечивает возможность регистрации сигналов поглощения и дисперсии в веществах, содержащих насыщающиеся парамагнитные центры с достаточно узкими линиями ЭПР. Прибор прост в управлении и отличается хорошей производительностью (до 50 анализов в час при определении

концентрации E_1'-центров в кварце). Чувствительность «Минска» к примеси магнитных и электропроводящих посторонних минеральных фаз в 2 раза меньше, чем у серийных спектрометров. Воспроизводимость результатов измерений не ниже 6,5%, статистическая погрешность измерений концентраций по способу РД не превышает 3%; средняя квадратичная ошибка повторения результата составляет менее 1%. В полевых условиях спектрометр может работать от передвижной электростанции.

Методика анализа и получаемые сведения. Для полного анализа спектра ЭПР необходимо, чтобы исследуемое вещество представляло собой монокристалл. Расшифровка спектра ЭПР в таком случае начинается с определения симметрии кристаллического поля, действующего на парамагнитный центр. Для этого требуется изучение угловой зависимости спектра, т. е. изменения его характеристик (число линий поглощения, их спектральное положение и т. п.) в зависимости от направления внешнего магнитного поля. В некоторых спектрометрах предусматривается вращение магнита в одной плоскости. Аналогичное вращение в спектрометрах остальных типов, позволяющее ориентировать образец в одной плоскости, достигается с помощью элементарных приспособлений, а для вращения образца в двух или трех плоскостях требуются специальные устройства. Для отечественных спектрометров их как правило, изготавливают на основе столика Федорова.

Для последующих расшифровки и описания спектров производят замер положения всех линий спектра (определение для них $H_{рез}$) в трех взаимноперпендикулярных плоскостях с некоторым шагом, например, через 10°. Обычно бывает достаточно точных измерений лишь в трех главных направлениях, отвечающих осям x, y и z магнитного центра. За ось z при этом выбирается направление, которое отвечает максимальной протяженности спектра. Образец устанавливается в этом направлении путем вращения его в общем случае в двух взаимноперпендикулярных направлениях. Удобнее всего выходить на главные направления, наблюдая за линиями по экрану осциллографа и добиваясь их экстремумов — ухода в самые слабые или самые сильные поля. Если поворот образца в обе стороны относительно выбранной оси в каждом из двух взаимноперпендикулярных направлений вызывает смещение линий к центру спектра (двойная крайность), главное направление выбрано верно. Два других главных направления — x и y — располагаются в плоскости, перпендикулярной направлению z. При этом за ось y берется такое направление, которому отвечает также двойная крайность, а перпендикулярному ему направлению x отвечает разнополевая крайность (при вращении образца относительно одной оси в обе стороны линии уходят в слабые поля, относительно другой оси — в сильные).

Анализ угловой зависимости спектров позволяет выбрать гамильтониан соответствующей симметрии. Расшифровка спектра — это нахождение констант при всех членах гамильтониана. В общем случае для этого необходимо найти собственные значения матрицы порядка $(2S+1)$. В особых случаях (обычно при $H \| z$ и достаточно высокой симметрии кристаллического поля) исходная матрица распадается на несколько матриц более низкого порядка, и решение удается получить в аналитическом виде.

Если искомые параметры кристаллического поля гораздо меньше кванта радиочастотного поля, для нахождения параметров спинового гамильтониана можно воспользоваться теорией возмущения. Расшифровка спектра в этих случаях сводится к решению системы линейных уравнений и может осуществляться без помощи ЭВМ. Естественно, чем больше линий присутствует в спектре, тем сложнее его расшифровка, но и больше объем получаемой информации.

Наличие ЭПР свидетельствует о том, что парамагнитный центр, дающий этот сигнал, занимает в решетке вполне определенные позиции, т. е. входит в нее структурно.

Анализ угловой зависимости спектра позволяет определить локальную симметрию парамагнитного центра. Этого иногда достаточно, чтобы, пользуясь имеющимися таблицами, получить позицию парамагнитного центра в структуре кристалла.

Сложнее обстоит дело с идентификацией самого парамагнитного центра. Парамагнитные ионы устанавливаются однозначно лишь в тех случаях, когда они обладают СТС. Например, практически невозможно ни с чем перепутать марганец, в спектрах которого все линии тонкой структуры расщеплены на 6 эквидистантных компонент ($I=5/2$, 100% ^{55}Mn) с расстояниями между ними 60—100 Гс. Не менее характерный вид у спектров и других ионов, содержащих достаточное число изотопов с магнитными моментами, например, Cu—69,09% ^{63}Cu, $I^*=3/2$ и 30,91% ^{65}Cu, $I^*=3/2$; Co—100% ^{59}Co, $I^*=7/2$; Ag—51,35% ^{107}Ag, $I^*=1/2$ и 48,65 ^{109}Ag $I^*=1/2$; Cr—9,54% ^{53}Cr, $I^*=3/2$ и т. д. К сожалению, уширение линии, вызываемое различными причинами: повышенной концентрацией исследуемого парамагнитного центра или других (присутствующих в структуре минерала) парамагнитных примесей, разного рода структурными нарушениями — дислокации, дефекты, включеня, мозаичность, часто не позволяет наблюдать сверхтонкие расщепления. Различного рода обработка кристаллов, в том числе и отжиг, не всегда приводит к заметному улучшению вида спектра, более того, при любом искусственном воздействии существует опасность необратимо изменить или даже уничтожить и сам исследуемый центр.

Если удалось установить природу парамагнитного центра, то его *валентное состояние* может быть определено по значению спина (числу наблюдаемых линий тонкой структуры спектра).

Практически все электронно-дырочные центры содержат по одному неспаренному электрону, и им соответствует $S=1/2$. Спектр этих центров состоит из одной линии, положение которой может изменяться в зависимости от ориентации образца и в общем случае описывается тремя значениями g-фактора: g_x, g_y и g_z. Для электронных центров характерно $g \leqslant g_0$, для дырочных $g \geqslant g_0$. Отклонение от g_0 для большинства центров невелико. Кроме захваченных электронов и дырок всего лишь несколько парамагнитных центров образуется на одном атоме, например, широко распространенный в минералах O^-. Подавляющее большинство центров представляет собой молекулярные анионы. Состояния электронно-дырочных центров, содержащих различное число электронов (учитываются только электроны на внешних орбиталях) в полях определенной симметрии подробно проанализированы теоретически разными методами. Полученные выводы хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Проведенные исследования показали, что каждый тип центров характеризуется набором значений g_x, g_y, g_z, изменяющихся в ограниченных пределах, и при этом между значениями g_i всегда сохраняется определенное соответствие, например, для центров S^{2-} всегда g_z или $g_\parallel > g_x, g_y$, или $g_\parallel$. Все же трех экспериментальных параметров для полного описания недостаточно. Надежная идентификация центров возможна лишь в тех случаях, когда наблюдается СТС от какого-либо атома, входящего в центр (например, от F, H, N, S, P, Cl, ^{13}C). Для электронно-дырочных центров характерны чрезвычайно узкие линии, поэтому на современных спектрометрах удается наблюдать СТС от таких изотопов, как $^{13}C_\perp$ (1,1%) ^{29}Si, (4,7%) и даже СТС от ^{17}O ($3{,}7 \cdot 10^{-2}$). Аналогичный эффект достигается и при обогащении соединения изотопом ^{17}O, что позволяет уверенно идентифицировать подавляющее большинство центров.

Применение ЭПР при исследованиях минерального вещества. В минералах существуют два типа парамагнитных дефектов: примеси парамагнитных ионов и электронно-дырочные центры. Это и определяет специфику использования ЭПР. В качестве примесей, диагностируемых с помощью ЭПР, выступают переходные элементы: $3d$ (группа железа), $4d$ (группа палладия), $5d$ (группа платины), $4f$ (редкие земли), $5f$ (актиноиды). Парамагнитны, т. е. дают спектр ЭПР ионы, у которых не все d- и f-электроны участвуют в образовании химической связи. Поэтому такие элементы, как Ti^{4+}, V^{5+}, Nb^{5+}, U^{6+}, — непарамагнитны и не могут регистрироваться с помощью ЭПР. В то же время Ti^{3+}, V^{4+}, V^{3+}, Nb^{4+}, U^{3+}, U^{5+} и т. д. являются парамагнитными и дают характерные спектры ЭПР.

Вторая особенность применения ЭПР при минералогических исследованиях основана на появлении в них электронно-дырочных центров (ЭДЦ). ЭДЦ в минералах возникают, как правило, в результате радиационных воз-

действий на точечные дефекты кристаллической решетки. К таким дефектам можно отнести: катионные и анионные вакансии, примесные ионы, атомы, молекулы или радикалы изоморфные или интерстициальные. В результате облучения происходит ионизация дефекта (потеря или захват электрона) и таким образом этот дефект становится «видимым» для ЭПР.

Парамагнитные примеси можно исследовать не во всех минералах. Существенные ограничения на применение ЭПР накладывает характер сверхвысокочастотного (СВЧ) поглощения в минерале. По этим причинам ограничены возможности ЭПР применительно к сульфидам и сульфосолям, в которых СВЧ поглощается тонким поверхностным слоем минерала.

Исследование природного минерального вещества с помощью ЭПР широко применяется в собственно минералогических исследованиях, решении ряда поисково-оценочных задач, а также вопросов технологической минералогии [12, 35].

Решение практических задач с помощью ЭПР основано на:

— получении количественной и всесторонней кристаллохимической характеристики парамагнитных элементов-примесей в минералах;

— изучении количественных и качественных вариаций электронно-дырочных центров в минералах, что отражает влияние на минеральное вещество природных радиационных и термических полей, а также последующих физико-химических процессов.

Получающиеся экспериментальные данные измерений спектров ЭПР служат индикаторными характеристиками ряда процессов минерало- и рудообразования, пострудных процессов, используются для более детального расчленения фаций метаморфизма, а также корреляции немых толщ и некоторых процессов седиментогенеза.

Получение характеристик с помощью ЭПР. В основе ЭПР-датирования лежит явление образования в природных минералах термически устойчивых радиационных электронно-дырочных центров, концентрация которых линейно зависит от величины дозы облучения. Наиболее известным минералом-дозиметром является кварц. Потенциальными дозиметрами, судя по наличию в них устойчивых радиационных ЭДЦ, могут быть апатит, циркон, полевые шпаты, целестин, ангидрит, гипс, арагонит, доломит, кальцит, флюорит, галит. Дозиметрические характеристики минерала определяются его структурой и примесным составом. Возраст радиоактивного оруденения устанавливается по концентрации электронного центра SiO_3^{3-} (E_1'-центра) в кварце. Центр представляет собой вакансию кислорода в $[SiO_4]$-тетраэдре, захватившую электрон. Метод рекомендуется применять для осадочных рудопроявлений с диапазоном возраста 1—200 млн. лет и равномерно распределенной, мелковкрапленной урановой минерализацией. Статистическая обработка палеодозиметрических измерений, проведенная Б. М. Моисеевым для ряда месторождений, и сопоставление данных с результатами U-Pb метода датирования дала относительную систематическую погрешность 4% при относительном среднеквадратичном отклонении 28%. На основе ЭПР измерений радиационного центра в сталактитах оценивался возраст пещер, а по радиационным центрам в апатите датируются ископаемые остатки. Перспективно применение ЭПР-датирования при расчленении четвертичных отложений.

С помощью ЭПР может прослеживаться миграция радиоактивных элементов. В качестве трассеров обычно используются природные минералы-дозиметры. Миграция урана в продуктивных терригенных отложениях изучалась в 1980 г. Б. М. Моисеевым с сотрудниками на примере уранового месторождения, локализованного в молассовых отложениях нижнемелового возраста. На основе ЭПР-дозиметрии по SiO_3^{3-} (E_1')-центру в кварце было реконструировано исходное содержание урана в породах, которое сопоставлялось с современным его содержанием. Оказалось, что исходное содержание урана в эпигенетически измененных околорудных породах было более высоким, чем измеренное современное содержание, а древние рудные тела занимали большой объем. Эпигенетические процессы способствовали образованию более богатых рудных залежей, которые локализуются на границе с измененными породами.

При производстве палеодозиметрических исследований по E_1'-центру в кварце следует руководствоваться соответствующими методическими указаниями НСОММИ Мингео СССР.

Работами Н. Н. Васильковой на примере флюорита было показано, что марганец, входящий в структуру в концентрациях 10^{-6}—10^{-4}%, в ряде случаев позволяет судить, с какой глубины рудного тела взят образец. Это обусловлено тем, что концентрация Mn^{2+} с глубиной на всех мелких месторождениях и рудопроявлениях падала. Аналогичная зависимость наблюдалась и для Fe^{2+}.

На одном из мышьяково-вольфрамовых месторождений по дырочному O^-—Al^{3+}-центру в кварце была реконструирована температурная зональность, размах которой по глубине составил около 700 м. Для трех жильных зон было показано, что концентрация алюминиевого центра растет с глубиной образования кварца. Коэффициенты корреляции между гипсометрической отметкой и содержанием алюминия в кварце для двух зон оказались соответственно равными —0,96 и —0,98. Для этих зон можно оценить положение образца в вертикальном разрезе по рассчитанным уравнениям регрессии. Поисковым признаком рудоносных типов жил может служить повышенное содержание алюминиевого центра (больше 0,2%). Различие в температурных градиентах для указанных зон позволяет оценить величину приподнятости восточного блока над западным и положение кровли гранитного массива. На вхождение Al^{3+} в кварц, помимо температуры, влияет концентрация ионов-компенсаторов: Li^+, Na^+, H^+ и др. в минералообразующих растворах. Поэтому для более надежных сопоставлений рекомендуется одновременно регистрировать электронный центр Ti^{3+}, интенсивность которого в меньшей степени зависит от других элементов.

Совершенно другой тип зональности был установлен Л. В. Бершовым и В. Н. Дубровским для некоторых оловорудных месторождений. Для них была выявлена симметричная температурная зональность, характерными чертами которой являются высокие содержания O^-—Al^{3+}-центра в раннем кварце тяготеют к верхним и нижним горизонтам рудных тел, а пониженные — к средним.

Интересны возможности использования ЭПР Mn^{2+} во флюорите как критерия масштабности оруденения, показанные Н. Н. Васильковой. В крупных и уникальных месторождениях олова, вольфрама и редких металлов вертикальная зональность носит обратный характер, а концентрация Mn^{2+} растет с глубиной. В апикальных участках рудных тел флюорит не содержит примеси Mn^{2+}.

Эти вопросы можно быстро и эффективно решать по типоморфным элементам-примесям или ЭДЦ в жильных и рудных минералах. Хорошо изученными к настоящему времени и информативными являются кварц, апатит, флюорит, шеелит, карбонаты, полевые шпаты, берилл, фенакит, ангидрит и ряд других минералов. Индикаторными элементами могут служить Mn^{2+} (флюорит), Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{3+}, Ge^{3+} (кварц) и др. Л. В. Бершовым совместно с А. С. Марфуниным и А. В. Сперанским изучен ряд радиационных центров, которые распространены в жильных кварцах некоторых золоторудных месторождений. На примере кварц-золоторудных месторождений формации малых глубин было установлено, что радиационные центры для них являются типоморфными. Спектры рудоносных кварцев отличаются от ранних и более поздних кварцев. Для кварцев рудных стадий характерна наибольшая интенсивность радиационных центров и особенно дырочного O_2^{3-}—H^+. Как было показано Л. В. Бершовым и А. С. Марфуниным, борсодержащие ЭДЦ в сульфатах, карбонатах и силикатах могут использоваться для выделения перспективных площадей на борное оруденение.

Л. В. Бершовым совместно с М. Д. Крыловой и А. В. Сперанским для расчленения зеленосланцевой, амфиболитовой и гранулитовой фаций регионально метаморфизованных комплексов Алданского щита и его юго-восточного обрамления использовались центры O^-—Al^{3+} и Ti^{3+} в кварце, отобранном из сланцев, гнейсов, кварцитов, пегматитов и кварцевых жил. Величина навески составляла около 250 мг. Кварцы предварительно облучали ($^{60}Co \sim 10^8$ рентген). Было показано, что кварцы амфиболитовой фации со-

держат в среднем в 4 раза больше Al-центра, а кварцы гранулитовой фации — примерно в 30 раз больше по сравнению с образцами зеленокаменной фации. В отношении Ti^{3+} картина еще более контрастная: по его содержанию кварцы гранулитовой фации превосходят кварцы амфиболитовой фации почти на два порядка, а кварцы амфиболитовой отличаются от кварцев зеленокаменной на порядок.

С помощью ЭПР проводится оценка специальных качеств некоторых типов нерудного сырья. Исследование концентрации алюминиевого центра в кварцах различных генетических типов из Забайкалья позволило выделить сорта жильного кварца для производства прозрачного радиационноустойчивого кварцевого стекла.

ЭПР-спектроскопия все более широко применяется в оценке качества камнесамоцветного сырья. С ее помощью производится быстрая и надежная разбраковка имитаций, синтетических аналогов драгоценных камней, а также диагностика их облагороженных разновидностей.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯМР)

Ядерный магнитный резонанс — резонансное поглощение энергии радиочастотного поля при изменении ориентации магнитного момента ядра. По сути своей он подобен ЭПР, но поскольку магнитные моменты электронов и ядер различаются в 2000 раз, в таком же соотношении находятся и частоты используемого радиоизлучения в этих двух методах; в ЯМР — это 1—100 МГц.

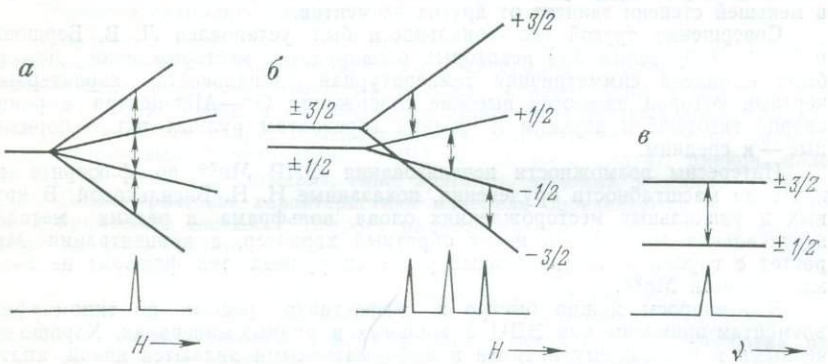


Рис. 146. Схемы ядерных энергетических уровней (вверху) и вид спектров ЯМР и ЯКР (внизу):
а — $Q=0$, $I=3/2$; *б* — $Q\neq0$, $I=3/2$; *в* — $I=3/2$; $H=0$

Взаимодействие магнитного момента ядра с внешним магнитным полем приводит к расщеплению энергетических уровней на ядерные подуровни (рис. 146, *а*), переходы между которыми вызывают резонансное поглощение энергии, регистрируемое в виде одиночной линии. Если исследуемое ядро обладает квадрупольным моментом, возникающим при отклонении его плотности распределении от сферической, то возможно дополнительное расщепление энергетических уровней. Оно возникает при взаимодействии квадрупольного момента ядра с электрическим кристаллическим полем и приводит к появлению добавочных линий в спектре ЯМР (см. рис. 146, б). Более того, если ядро имеет квадрупольный момент, резонансное поглощение энергии радиочастотного поля может происходить и без наложения внешнего магнитного поля — это ядерный квадрупольный резонанс, наблюдаемый в той же области частот, что и ЯМР (см. рис. 146, *в*), т. е. в тех случаях, когда ядро принадлежит основному, а не примесному элементу, и объем вещества значителен (~1 см^3).

В ЯМР-спектроскопии различаются два основных направления: ЯМР высокого разрешения, предназначенный для исследования жидкостей, и ЯМР широких линий — для изучения твердых тел. Это разделение распространяется и на спертрометры ЯМР. Наиболее известными стандартными спектрометрами широких линий являются спектрометры фирмы «Вариан» (США) WL-100. В последнее время развиты импульсные методы и Фурье-спектроскопия, а также методы динамической поляризации ядер, позволившие резко поднять чувствительность метода вплоть до возможности наблюдения и анализа сигналов от ^{17}O и изотопов ^{13}C и ^{29}Si.

Среди исследований, выполненных на ЯМР-спектрометрах широких линий, значительную часть составляет изучение протонного резонанса. Оно позволяет установить структурное положение атомов водорода в кристаллах, ориентацию протон-протонных векторов и расстояния $H^+—H^+$ в структуре, типы связей протонов с ближайшим окружением, динамику их поведения в структуре.

ЯМР-исследования помимо идентификации самих ядер могут давать сведения о структурном положении атомов, их координации, о симметрии и силе кристаллических полей, действующих на атомы.

Круг объектов, исследуемых с помощью метода ЯМР широких линий, в геологии ограничивается минералами, содержащими протоны в форме гидроксильных групп или молекул, незначительное количество природного органического вещества. Выполнены отдельные работы по выявлению упорядочивания катионов (^{27}Al в полевых шпатах). Применение ЯМР широких линий к решению прикладных геологических задач весьма ограничено, кроме того, отсутствует надежная серийная аппаратура.

Применение ЯМР-спектроскопии при минералогических исследованиях. В качестве примеров укажем минералогические исследования сподуменов, а также установление упорядочения в амблигонитах. Перспективны ЯМР-исследования протонов в глинистых силикатах и слюдах. В будущем следует обратить особое внимание на ЯМР ^1H в цеолитах, учитывая индикаторное значение цеолитов, которое они приобрели в расшифровке геологического строения верхней части земной коры и особенно океанических осадков. Не исключено, что протонный магнитный резонанс позволит проводить фазовый минералогический экспресс-анализ цеолитов, поскольку большинство из них отличаются характеристическими спектрами ЯМР ^1H.

Для оценки запасов минералов нахколита и давсонита в битуминозных сланцах Грин Ривер (США) был применен ЯМР ^{23}Na и ^{27}Al.

Бурное развитие импульсной ЯМР-спектроскопии и особенно создание надежной серийной аппаратуры с мощным математическим обеспечением обусловили широкое внедрение этих разработок в нефтяную геологию.

На стадии детальной разведки и опытно-промышленной эксплуатации с помощью ЯМР-измерений можно получать надежные характеристики пористости и проницаемости пород. В настоящее время известны варианты аппаратуры для скважинного измерения и лабораторного исследования. В условиях лабораторий получение характеристик может быть расширено на определение параметров поверхности нефтеотдачи. При этом используются импульсные методики ЯМР и вместо воды в модельных экспериментах на кернах более удобным оказался раствор LiCl в дистиллированной воде. Ядра, характеризующиеся наличием квадрупольного момента ^{23}Na, ^7Li, ^{85}Ru, удобны для исследования поверхностных, обменных и других параметров образцов.

Новая область применения ЯМР на поисково-оценочной стадии при определении перспектив нефтеносности районов — исследование «биологических меток». Таким образом можно получить сведения об образовании и последующей эволюции нефти, влиянии температуры и глубины залегания на ее состав [83].

Различные разновидности ЯМР-спектроскопии используются для получения ряда параметров нефтепродуцирующих пород, которые необходимы для их перспективной оценки.

Широкое аналитическое применение получил групповой метод анализа с помощью ЯМР характеристик ^1H и ^{13}C нефтей. Таким способом можно

быстро получить до нескольких десятков структурно-химических параметров, достаточно полно характеризующих исследуемую фракцию нефти.

ЯМР широких линий используется для определения содержания протонов, ассоциирующих с рассеянным органическим веществом в битумах и углях. Точность определений концентраций ±10%, а время, затрачиваемое на анализ, 2—3 мин. Замена этой методики ЯМР на импульсную позволяет: увеличить скорость анализа, обеспечить прямое и более точное определение концентрации (погрешность определения не превосходит ±7%), получить большую чувствительность, реализовать возможность измерения релаксационных характеристик, что способствует получению информации о молекулярной подвижности протонов.

Импульсный ЯМР ^{13}C эффективен для экспрессной оценки ароматичности рассеянного органического вещества, которая является характеристикой степени его изменения при эпигенетических процессах.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС (ДЭЯР)

Метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) начал использоваться в практике минералогических исследований только в последние годы. Он основан на эффекте изменения сигнала ЭПР под влиянием ЯМР и относится к наиболее тонким методам радиоспектроскопии, при этом характеризуется рядом уникальных возможностей. Метод позволяет получать экспериментальные данные о природе парамагнитных центров (ПЦ), детально изучать структуру их ближайшего окружения, наиболее точно измерять параметры сверхтонкого (СТВ) и квадрупольного (КВ) взаимодействий, исследовать процессы взаимодействия ПЦ с решеткой и т. д. Нередко ДЭЯР, разрешая синглетные линии ЭПР, является единственным методом, позволяющим извлекать иформацию, скрытую за неоднородным уширением линий.

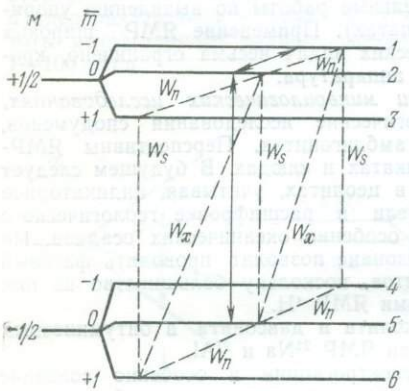


Рис. 147. Схема энергетических уровней для $S=1/2,1-1$. Пунктирными линиями показаны релаксационные переходы (W_S, W_x, W_n — вероятности этих переходов), а сплошными электронный СВЧ (*2—6*) и ядерный РЧ (*1—2*) переходы

ДЭЯР наблюдается в системах, где парамагнитные центры (ПЦ) связаны с окружающими их ядрами посредством сверхтонкого взаимодействия. Рассмотрим модель, состоящую из электрона и ядра. Пусть M и m — проекции спина электрона ($S=1/2$) и ядра ($I^*=1$) на внешнее магнитное поле H_0. Каждый электронный уровень из-за ядерного зеемановского сверхтонкого и квадрупольного взаимодействия будет расщеплен на ядерные подуровни (рис. 147). В такой системе под действием переменных магнитных полей возможны следующие индуцированные переходы: электронные сверхвысокочастотные (СВЧ) переходы ($\Delta M=\pm1$, $\Delta m=0$) и ядерные радиочастотные (РЧ) переходы ($\Delta M=0$, $\Delta m=\pm1$). При насыщении СВЧ-перехода 2—5 разность населенностей между ядерными подуровнями может увеличиться в 10^3 раз. Однако для магнитно-разведенных систем даже такое усиление ядерной намагниченности, как правило, оказывается недостаточным для непосредственной регистрации сигнала ЯМР. Вместе с тем, в этой ситуации сигнал ЯМР может наблюдаться косвенно по его влиянию на интенсивность сигнала ЭПР, в чем и заключается ДЭЯР. Механизм такого влияния в зависимости от свойств исследуемых объектов и условий проведения опытов может быть самым различным.

Таким образом, в ДЭЯР одновременно реализуются ЭПР и ЯМР. Уни-

кальность этого метода состоит в том, что в благоприятных случаях он оказывается свободным от недостатков методов ЭПР и ЯМР при полном сохранении их достоинств. Разрешающая способность ДЭЯР примерно в 10^3 раз выше, чем ЭПР. Кроме того, в ДЭЯР отсутствует неоднозначность расшифровки спектров, что часто случается в ЭПР. Наконец, благодаря тому что ядерные переходы наблюдаются посредством СВЧ-квантов, чувствительность ДЭЯР примерно в 10^3 выше, чем ЯМР. Точность измерения резонансных частот в ДЭЯР может достигать нескольких килогерц.

Расшифровка спектров ДЭЯР. Первоочередной задачей при обработке спектров ДЭЯР является установление типа резонирующих ядер, определение их позиции в исследуемой матрице и нахождение значений констант СТВ и КВ.

Если ларморовская частота ядер больше их констант СТВ, т. е. $\nu_n \gg a, b$, то в случае $Q=0$ каждое ядро дает две линии ДЭЯР, расположенные зеркально относительно ν_n, что позволяет легко и однозначно определить тип резонирующих ядер. Расстояние между этими двумя линиями определяется значением $a+b(3\cos^2\theta-1)$.

Если $a, b \gg \nu_n$, то расстояние между двумя линиями одного и того же ядра равно $2\nu_n$, а центр между этими двумя линиями определяется величиной $^1/_2[a+b(3\cos^2\theta-1)]$. Когда $\nu_n \simeq a$, b или $\nu_n Q$, то приведенные выше правила становятся непригодными. В этом случае иногда целесообразно перейти в другой частотный диапазон регистрации ЭПР, чтобы упростить выражения для частот линий ДЭЯР.

При идентификации типа ядер помощь может оказать регистрация сдвига частот линий ДЭЯР в результате изменения значений в пределах ширины линии ЭПР постоянного магнитного поля.

При определении позиции резонирующих ядер в структуре и соответственно для исследования ближайшего окружения ПЦ решающее значение принадлежит анализу угловых зависимостей частот линий ДЭЯР. Ядра каждой координационной сферы имеют характерные угловые зависимости, определяемые группой локальной симметрии этой сферы. При этом ядра одной координационной сферы дают несколько линий, интенсивность которых пропорциональна числу ядер, эквивалентных при данном направлении внешнего магнитного поля.

Угловые зависимости изучаются с целью определения параметров тензоров СТВ и КВ. Теоретический расчет констант СТВ и его сопоставление с экспериментом позволяют локализовать ядра в структуре кристалла.

Существенную роль в расшифровке и идентификации сложных спектров ДЭЯР может сыграть метод тройного электрон-ядер-ядерного резонанса (ТЭЯЯР), который состоит в регистрации ДЭЯР при наличии дополнительного резонансного РЧ поля.

Регистрация ТЭЯЯР позволяет выделять из сложных линий ДЭЯР отдельные составляющие. ТЭЯЯР также может использоваться для определения относительных знаков констант СТВ, сепарации вероятностей различных спин-решеточных переходов, а также усиления слабых линий ДЭЯР [80].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЭЯР ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Идентификация ядер, окружающих парамагнитные центры (ПЦ). При образовании ПЦ, обусловленных, например, гетеровалентными замещениями или радиационными процессами, оказывается необходимой компенсация электрического заряда. Метод ЭПР часто не позволяет однозначно определить конкретный ион, играющий роль зарядового компенсатора. Это в первую очередь относится к случаю, когда в исследуемом минерале в качестве примесей присутствуют ядра с одинаковыми спинами. Здесь идентификация ядер может быть выполнена методом ДЭЯР. Наиболее часто такого рода задачи возникают для ядер со спинами $I=1/2$ (^{1}H, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P, ^{89}Y и др.); $I=3/2$ (^{7}Li, ^{11}B, ^{23}Na, ^{39}K и др.) и $I=5/2$ (^{27}Al, ^{55}Mn, ^{185}Re, ^{187}Re и др.).

При гетеровалентных изоморфных замещениях можно выделить два случая: 1) компенсатор не дает разрешенной СТС в спектрах ЭПР; 2) компен-

сатор дает разрешенную СТС в спектрах ЭПР, однако отнести ее к конкретному ядру без ДЭЯР однозначно нельзя. В качестве примера для первого случая укажем кластерный центр Ca^{2+}—O_2^-—Na^+ во флюорите, выявленный Х. Биллом в 1979 г. В спектре ЭПР этого центра СТС от ^{23}Na ($I^*=3/2$, естественное содержание 100%) не разрешается вплоть до температуры $T=4{,}2$ К. Благодаря тому что разрешающая способность ДЭЯР примерно в 10^3 раз превосходит разрешающую способность ЭПР, этот метод позволил однозначно установить Na^+, располагающийся в ближайшей к O_2^- позиции, обычно занимаемой Ca^{2+}. Отметим, что в спектре ДЭЯР наблюдались все три квадрупольные компоненты от ^{23}Na.

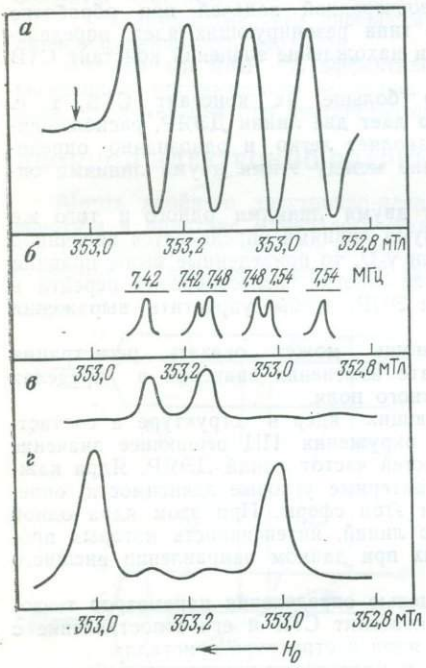


Рис. 148. Спектры ЭПР-центров:
а — Ti^{3+} (Li^+) в кварце (стрелкой указан один из запрещенных переходов); *б* — суммарные линии ДЭЯР на разных разрешенных компонентах линии ЭПР и частоты в МГц; *в* — зависимость интенсивности ДЭЯР от H_0 на разрешенных переходах на частоте 7,42 МГц; *г* — то же, что и на *в*, но для ДЭЯР на запрещенных переходах

Второй случай хорошо поясняет ДЭЯР на ^7Li в кварце. При замещении $Ti^{3+}\longrightarrow Si^{4+}$ стабилизация ПЦ Ti^{3+} обычно осуществляется ионами щелочей (Na^+, K^+, Li^+), которые характеризуются одним и тем же значением ядерного спина $1=3/2$, что приводит к похожим квартетным спектрам ЭПР и затрудняет их надежную идентификацию. Сигналы ДЭЯР (рис. 148) позволяют однозначно идентифицировать ядро компенсатора. Из рис. 148, *б* видно, что компоненты квадрупольного триплета ядра на различных линиях ЭПР регистрируются порознь, при этом на крайних линиях ЭПР наблюдается синглетная, а на средних — дублетная линия ДЭЯР.

При секстетной СТС в спектрах ЭПР, как правило, не возникает затруднений в ее расшифровке. Тем не менее, когда СТС либо недостаточно разрешена, либо ее величина находится в пределах 0,01—1 мТл, точно установить какое ядро бывает иногда трудно. Так, в форстерите только ДЭЯР однозначно показал, что при гетеровалентном изоморфизме ($Cr^{3+}\rightarrow Mg^{2+}$) одновременно для компенсации избыточного заряда вместо Si^{4+} входит Al^{3+}.

На основе ДЭЯР С. А. Маршалл в 1968 г. однозначно идентифицировал ядро в кальците (ПЦ CO_3^{3-}—Y^{3+}), Х. Билл в 1969 г. — во флюорите (O_2^{3-}—Y^{3+}) и П. Р. Банкер, Д. Р. Хьютон в 1973 г. — в цирконе (SiO^{3-}_4—Y^{3+}).

Установление модели (ПЦ). Важность надежного установления модели ПЦ при изучении минералов общеизвестна. В отличие от искусственных кристаллов, где информацию об исследуемом объекте получают уже на этапе синтеза, для минералов подобные данные отсутствуют, что затрудняет задачу правильного установления модели ПЦ. Использование только метода ЭПР не позволяет получить однозначного решения.

Если величина СТВ порядка зеемановской энергии, то соотношение интенсивностей разрешенных и «запрещенных» линий ЭПР может быть соизмеримо. Расшифровка таких спектров ЭПР вызывает определенные трудности, особенно если анизотропное взаимодействие преобладает над изотропным. В этом случае для правильного выбора модели ПЦ, используя воз-

можности только ЭПР, приходится переходить на другие частотные диапазоны, например, из X-диапазона в Q-диапазон. Однако и это не всегда позволяет решить проблему. В рассматриваемой ситуации наиболее простое решение может быть получено методом ДЭЯР.

В качестве примера рассмотрим E_4'-центр в кварце. Наблюдаемый в X-диапазоне спектр представляет собой 4 эквидистантные линии примерно равной интенсивности, которые можно приписать взаимодействию с двумя структурно эквивалентными протонами. Однако с помощью ДЭЯР в 1980 г. Б. М. Моисеевым и др. было убедительно показано, что этот ПЦ в кварце содержит только один протон, а четырехкомпонентный спектр ЭПР является проявлением «запрещенных» переходов. При этом ориентация $H_0 \| c$, которая часто используется при записи спектров ЭПР в кварце, является «косой» ориентацией, при которой сверхтонкое поле на протоне соизмеримо с внешним магнитным полем H_0, что и обуславливает возможность проявления «запрещенных» переходов.

Основа структурного анализа — угловые зависимости спектров ДЭЯР и измеренные величины констант анизотропного СТВ. Метод ДЭЯР может либо дополнять рентгеноструктурный анализ, либо, если структура кристалла искажена парамагнитным центром, являться единственным методом, позволяющим изучать особенности искажения структуры кристалла вблизи ПЦ. Метод ЭПР для рассматриваемых целей непригоден, поскольку взаимодействия с лигандами, которые, как правило, составляют 0,01—0,6 мТл, находятся в пределах ширины линии ЭПР и, кроме того, точность измерения констант СТВ в ЭПР всегда значительно ниже, чем в методе ДЭЯР. Например, С. В. Касаточкин в 1980 г. изучал СТВ с помощью ДЭЯР на лигандных атомах в CaF_2 с примесью Gd^{3+}. Спектры ДЭЯР в этой работе описываются с помощью изотропной a и анизотропной b констант СТВ. Анизотропия константы обратно пропорциональна кубу расстояния между двумя взаимодействующими магнитными моментами. Для ядер второй и более далеких координационных сфер во флюорите $a \simeq 0$.

При разориентировке кристалла относительно ориентаций $<100>$ линия ДЭЯР первой координационной сферы расщепляется на квартет компонент. Отсюда сделан вывод о размещении Gd^{3+} точно в позиции Ca, совпадающей с центром куба, образованного восемью ионами фтора. Таким же образом устанавливается кратность вырождения линий второй и третьей координационных сфер, которая позволяет определить число ядер ^{19}F в соответствующих сферах. Расчет межатомных расстояний ведется из экстремумов угловых зависимостей спектров ДЭЯР, снятых в двух взаимно ортогональных плоскостях, что позволяет найти главные значения и направления осей тензора СТВ. Установленный таким образом параметр фторной подрешетки флюорита с точностью 0,5% совпал с рентгеновским значением. По аналогичной операции можно исследовать любые кристаллы, содержащие магнитные ядра, например ^{19}F, ^{1}H, а в качестве изоморфной примеси — изолированные парамагнитные ионы в S состоянии (Mn^{2+}, Fe^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{2+}).

Часто при решении тех или иных минералогических и геохимических задач из-за отсутствия монокристаллов приходится работать с поликристаллическими образцами. При этом получение структурных данных или других сведений о природе ПЦ из спектров ЭПР оказывается затруднительным. Еще сложнее получить какую-либо структурную или химическую информацию при работе с аморфными веществами, обладающими синглетными линиями ЭПР. Подобного рода спектры часто наблюдаются в углях, нефтях, рассеянном органическом веществе. В то же время экспериментальные данные о составе и строении этих веществ имеют принципиальное значение для геологических корреляций.

При изучении поликристаллических и аморфных веществ ДЭЯР нередко является единственным методом, с помощью которого получаются данные о строении, химизме и кинетике ПЦ и их ближайшего окружения. При этом, как правило, используется матричный ДЭЯР, позволяющий регистрировать сигналы от ядер, имеющих малые СТВ.

И. Ц. Ведрен в 1972 г. с помощью матричного ДЭЯР в порошках γ-облученных Y-цеолитов получил информацию о каркасе этих цеолитов, пост-

роенных из кремниевых и алюминиевых тетраэдров в соотношении 2,4 : 1. В их структуре присутствуют так называемые содалитовые кубооктаэдры (0,6—0,7 нм в диаметре). Сочленяются содалитовые многогранники гексагональными гранями с образованием небольших гексагональных призматических пустот. Комплекс исследований, проведенный при различных температурах, позволил локализовать захваченные атомы водорода в больших содалитовых кубооктаэдрах. Кроме того было установлено, что атомы водорода совершают перескоки между двумя структурно-эквивалентными позициями в этих кубооктаэдрах.

И. Ц. Ведреном в 1974 г. проведен структурный анализ поликристаллических — бёмита, гиббсита и байерита с помощью ЭПР и ДЭЯР для идентификации позиции захваченных атомов водорода и протонов кристаллической решетки. Структурным зондом при этом являлся атомарный водород H^0. Сопоставляя полученные данные с результатами аналогичных исследований в Y-цеолитах и учитывая различия в их структурных мотивах, авторы пришли к выводу, что атомы водорода в этих минералах находятся в небольших по размеру полостях (0,32—0,38 нм в диаметре), что обусловливает существенное по сравнению с цеолитами уменьшение их подвижности. Конфигурация позиций H^0 в зависимости от структурного мотива может различаться. Например, в гиббсите H^0 располагается в вакантной октаэдрической позиции между двумя кислородными слоями, а в байерите H^0 занимает структурные полости цилиндрической формы. Получены также данные о подвижности или динамике протонов решетки. С ростом температуры подвижность этих протонов возрастает, при этом существенно увеличиваются средние расстояния между H^0 и протонами решетки, что свидетельствует об ориентировке гидроксильных групп в направлении на H^0. Подвижность протонов сохраняется и при низких температурах ($T=77$ К), причем степень подвижности определяется особенностями структурного мотива минерала. Например, в байерите подвижность выше, чем в гиббсите. В исследованных минералах установлено 3 типа протонов, расположенных на различных расстояниях от атомарного водорода: ближайшие протоны (0,16—0,19 мм) и удаленные протоны, представленные двумя различными группами (0,45—0,9 нм).

ДЭЯР вместе с ЭПР использовался в 1981 г. (Л. В. Бершовым, А. С. Марфуниным) для уточнения модели центра O_2^{3-}—H^+. Этот центр, наблюдаемый в кварце, имеет важное значение в некоторых типах рудных месторождений, поскольку он характерен для кварцев продуктивных стадий минерализации. Исследования ДЭЯР, которые проводились на поликристаллических образцах кварца, часто достаточно плохо раскристаллизованного, обнаружили интенсивный спектр матричного ДЭЯР на частоте протонов. Оценка расстояния до ближайших протонов, обусловливающих форму линии ДЭЯР, выполненная в рамках простейшей модели, приводит к величине 0,32 нм. Таким образом уточняется модель центра как O_2^{3-}—H^+. Конкретно этот ПЦ можно представить следующим образом. В структурных каналах кварца напротив кислородного ребра, на котором локализована дырка, располагаются протоны, компенсирующие недостающий (из-за отсутствия кремния или его замещения на M^{3+} или M^{2+}) положительный заряд.

Возможности получения структурно-химической информации из синглетных линий свободного органического радикала в аморфных природных веществах показаны в работах по ДЭЯР на битумах и углях.

В твердом природном битуме из известняков девонского возраста при температуре жидкого гелия (4,2 К) наблюдается интенсивный сигнал ДЭЯР от протонов и дублет, обусловленный ^{29}Si. Исходя из особенностей этого спектра сделан вывод о присутствии в исследуемом битуме свободного кремния — органического радикала природного происхождения. Вид протонного спектра ДЭЯР в битуме при комнатной температуре показан на рис. 149. Спектр, записанный после интегрирования сигнала ДЭЯР, может быть представлен в виде суперпозиции двух линий. Интересно, что линия одна связана с увеличением, а линия другая с уменьшением интенсивности сигнала ЭПР под действием резонансного РЧ поля, аналогично тому как это имеет место в отрицательном ДЭЯР. Подбором фазы опорного сигнала

синхронного детектора и мощности СВЧ поля можно подавить одну и выделить другую линию ДЭЯР (см. рис. 149, *б*, *в*). Эксперименты с ДЭЯР свидетельствуют о наличии по крайней мере двух структурно различных группировок протонов в битуме. Следует отметить, что описанные выше сигналы от протонов, наблюдаемые вблизи ларморовских частот, аналогичны сигналам ЯМР. Это подтверждается прямыми измерениями сигналов ЯМР на протонах в битумах.

Синглетный спектр ЭПР в углях, обусловленный устойчивым свободным органическим радикалом, известен более двух десятков лет. Однако все попытки извлечь из этого факта какие-либо сведения об особенностях состава и строения различных углей до последнего времени успеха не имели.

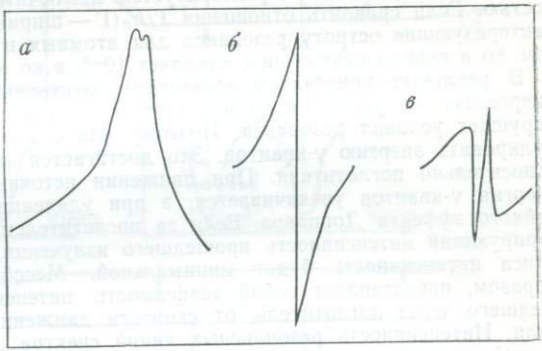


Рис. 149. Спектр протонного матричного ДЭЯР в битуме при комнатной температуре:

а — проинтегрированный сигнал ДЭЯР, записанный при затухании СВЧ мощности — 8,5 дБ; *б* — сигнал ДЭЯР, описанный при 0 дБ; *в* — то же, что *б*, но при сдвиге фазы опорного напряжения синхронного детектора на 90°

Только эксперименты по ДЭЯР С. Чилку в 1978 г. позволили получить данные, характеризующие природу свободного радикала и его ближайшего окружения. Для угля оказалась эффективной методика отрицательного ДЭЯР. При этом были изучены три составляющие углей: витрен, фюзен и кларен. По сигналу ДЭЯР три компоненты углей отличаются, что подтверждает различия их химической природы. Наиболее информативен сигнал ДЭЯР в кларене, где установлено несколько типов протонов: удаленные и близкие к ПЦ. Удаленные не дают разрешенного сверхтонкого расщепления, а близкие характеризуются расщеплением порядка 3 мГц.

В будущем при решении геологических задач найдут применение такие новейшие мультирезонансные методы, как тройной электрон-ядер-ядерный резонанс, ДЭЯР под давлением, ДЭЯР в присутствии внешних электрических полей и оптических подсветок, а также сочетание с двойным электронным резонансом. Подобного рода модификации ДЭЯР позволят существенно расширить круг веществ, поддающихся изучению этим методом, и получить качественно новую информацию об исследуемых объектах.

29. ЯДЕРНЫЙ ГАММА-РЕЗОНАНС (ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА)

Основой ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГР) послужило открытие немецким физиком Р. Мессбауэром в 1958 г. эффекта резонансного испускания и поглощения γ-квантов ядрами изотопов, названного впоследствии именем автора. За прошедшие годы с помощью мессбауэровской спектроскопии были достигнуты немалые успехи в различных областях ядерной физики, физики твердого тела, химии, биологии и таких прикладных науках, как геология и минералогия [4, 34, 36, 59, 69].

Физическая сущность резонанса на ядрах не отличается от привычных акустико-механического, оптического и электрического резонансов. Различие заключается в том, что в качестве резонансных систем используются ядра изотопов, атомы которых жестко связаны между собой в кристаллической

решетке. Переход ядра изотопа из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием γ-кванта с энергией перехода $E_p = h\nu$, где h — постоянная Планка, ν — частота перехода. При прохождении γ-квантов через вещество, содержащее аналогичные ядра, может происходить их резонансное поглощение, в результате чего ядра поглотителя переходят из основного состояния в возбужденное. Этот эффект возможен в том случае, когда отдача при испусканиях и поглощении γ-квантов отсутствует. Последнее возможно если изотоп находится в кристаллической решетке. Энергия отдачи $R = E^2_p/2mc$ (c — скорость света, m — масса) при этом сводится к нулю, поскольку в роли массы выступает весь кристалл, а не отдельное ядро. Спектральные линии испускания и поглощения совмещаются, т. е. наступает резонанс.

Ядерный резонанс характеризуется исключительно высокой избирательностью. Если сравнить отношения Γ/E_p (Γ — ширина резонансной линии), характеризующие остроту резонанса для атомных и ядерных резонансных систем, то в первом случае он составляет 10^{-8}, а во втором 10^{-13}.

В реальных кристаллах вследствие электронно-ядерных взаимодействий энергетические уровни ядер изотопов могут смещаться и расщепляться, что нарушает условия резонанса. Поэтому для его наблюдения необходимо модулировать энергию γ-квантов. Это достигается за счет движения источника относительно поглотителя. При движении источника в сторону поглотителя энергия γ-квантов увеличивается, а при удалении уменьшается за счет линейного эффекта Допплера. Если за поглотителем поместить детектор, регистрирующий интенсивность прошедшего излучения, то при соблюдении резонанса интенсивность будет минимальной. Мессбауэровский спектр, таким образом, представляет собой зависимость интенсивности γ-излучения, прошедшего через поглотитель, от скорости движения источника или поглотителя. Интенсивность резонансных линий спектра, их положение на оси скоростей, сверхтонкая структура и другие параметры позволяют судить об особенностях кристаллической структуры минералов.

В настоящее время известно около 40 изотопов, на ядрах которых наблюдался эффект Мессбауэра. Однако наиболее широко применяется изотоп ^{57}Fe. Он обладает одной из самых узких резонансных линий и значительной величиной эффекта при комнатной температуре. Кроме того, железо является одним из самых распространенных элементов. Его содержание в Земле в целом составляет около 37%. Известно около 170 минералов железа и еще большее число минералов, в которые оно входит изоморфно. Содержание изотопа ^{57}Fe в природном железе составляет 2,21%. Широкий диапазон применения изотопа ^{57}Fe обусловлен также тем, что материнское ядро ^{57}Co имеет большой период полураспада 270 дней. После захвата электрона ядро ^{57}Co превращается в возбужденный изомер ^{57}Fe, который, переходя в основное состояние, излучает γ-кванты с энергией 14,4 кэВ.

Вторым по значимости мессбауэровским ядром является ^{119}Sn. В природном олове содержание этого изотопа составляет 8,58%. Основным недостатком изотопа ^{119}Sn является почти в 3,5 раза большая ширина резонансной линии по сравнению с ^{57}Fe и, соответственно, худшее разрешение спектральных линий. Для экспериментов по эффекту Мессбауэра используются также изотопы ^{121}Sb, ^{155}Gd, ^{125}Te, ^{181}Ta и др. Однако широкое использование многих изотопов затрудняется малым периодом полураспада соответствующих источников и наблюдением эффекта на них лишь при очень низких температурах.

ПАРАМЕТРЫ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ И ПОЛУЧАЕМАЯ ИЗ НИХ ИНФОРМАЦИЯ

Основными параметрами γ-резонансных спектров являются.

1. Величина резонансного эффекта, которая представляет собой нормированную интенсивность пиков поглощения. Величина эффекта зависит от числа резонирующих ядер (плотность по изотопу), динамических характеристик кристалла и температуры измерения. Зависимость величины эффекта от

плотности по изотопу позволяет использовать этот параметр для количественного определения резонансного элемента и его распределения по фазам при наличии смесей.

2. Химический изомерный сдвиг δ есть разность между энергиями ядерных переходов источника и поглотителя. Он возникает вследствие различного кулоновского взаимодействия заряда ядер источника и поглотителя, находящихся в различном химическом окружении, с электронными зарядами. В этом случае происходит смещение линии поглощения относительно линии излучения на величину δ. Экспериментально изомерный сдвиг определяется

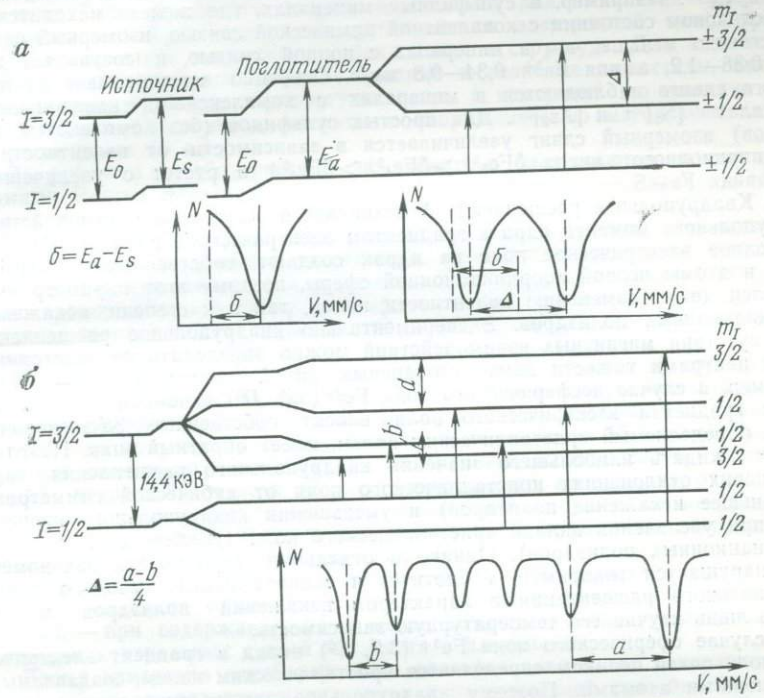


Рис. 150. Схемы расщепления ядерных уровней и соответствующие им типы ЯГР-спектров для чистого квадрупольного (а) и магнитного (б) взаимодействий:
N — относительная скорость счета; V — скорость источника относительно поглотителя; Δ — квадрупольное расщепление; δ — изомерный сдвиг; I — спин ядра; m_I — магнитное квантовое число; E_s — энергия ядерного перехода источника; E_a — энергия ядерного перехода поглотителя

по смещению центра тяжести резонансного спектра от нулевой скорости движения источника (рис. 150, *а*).

Поскольку изомерный сдвиг зависит от электронной плотности на ядре, он является чувствительной характеристикой валентного состояния ионов. Электронные конфигурации иона Fe^{2+}—$3d^6$ и Fe^{3+}—$3d^5$ отличаются друг от друга одним *d*-электроном, который не вносит существенного вклада в электронную плотность на ядре. Однако добавление одного 3*d*-электрона увеличивает экранировку 3*s*-электронов, что уменьшает их плотность на ядре и приводит к значительному увеличению химического изомерного сдвига для Fe^{2+}. При исследовании различных минералов установлено, что изомерный сдвиг для высокоспиновых соединений железа (относительно нитропруссида натрия) для Fe^{3+} и Fe^{2+} различен и составляет 0,3—0,7 и 1,4—1,7 мм/с, соответственно. Такое различие в величине изомерного сдвига для ионов Fe^{2+}

и Fe^{3+} может быть использовано для установления валентных соотношений этого элемента.

Изомерный химический сдвиг зависит не только от степени экранирования *s*-электронов *d*-электронами, но и от плотности 4*s*-электронов, влияющих на степень ионности-ковалентности в минералах. Накопленные экспериментальные исследования позволили сделать вывод, что в большинстве случаев с увеличением степени ковалентности химический изомерный сдвиг как для Fe^{2+}, так и для Fe^{3+} уменьшается.

Низкоспиновые комплексы характеризуются близкими значениями для Fe^{2+} и Fe^{3+}. Например, в сульфидных минералах, где железо находится в низкоспиновом состоянии с ковалентной химической связью, изомерный сдвиг существенно меньше, чем в минералах с ионной связью, и составляет для Fe^{2+} 0,38—1,2, а для Fe^{3+} 0,34—0,8 мм/с. Особенно малые значения изомерного сдвига наблюдаются в минералах с комплексными ковалентными радикалами $[S_2]^{2-}$ и $[As_2]^{2-}$. Для простых сульфидов (без комплексных радикалов) изомерный сдвиг увеличивается в зависимости от валентности и координационного числа $\delta Fe_6^{2+} > \delta Fe_4^{2+} > \delta Fe_4^{3+}$ и растет с увеличением расстояния Fe—S.

3. Квадрупольное расщепление Δ возникает в результате взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП). Неоднородное электрическое поле на ядрах создают собственные электроны атома и атомы первой координационной сферы, поэтому этот параметр чувствителен как к изменению валентности ионов, так и к степени искажения координационных полиэдров. Экспериментально квадрупольное расщепление при отсутствии магнитных взаимодействий можно определить по расстоянию между центрами тяжести двух резонансных линий спектра (см. рис. 150). Например, в случае несферического иона Fe^{2+} ($3d^6$, D^5) основной вклад в величину градиента электрического поля вносят собственные $3d$-электроны. Вклад, определяемый кристаллическим полем, имеет обратный знак. Поэтому следует ожидать наибольшего значения квадрупольного расщепления при наименьших отклонениях кристаллического поля от кубической симметрии (наименьшее искажение полиэдров) и уменьшении квадрупольного расщепления при увеличении вклада кристаллического поля (увеличение искажения координационных полиэдров). Однако в отдельных случаях эта закономерность нарушается (например, в биотите) и окончательный вывод о связи квадрупольного расщепления с характером искажений полиэдров можно сделать лишь изучив его температурную зависимость.

В случае сферического иона Fe^{3+} ($3d^5$, S^6) вклад в градиент электрического поля почти целиком определяется кристаллическим полем, создаваемым окружающими атомами. Поэтому квадрупольное расщепление возрастает с увеличением искажения полиэдров и обычно имеет небольшую величину.

4. Ядерное зеемановское расщепление, возникает в результате взаимодействия дипольного магнитного момента ядра с магнитным полем на ядре, создаваемым электронами собственного атома. Число, относительное расположение и интенсивность линий сверхтонкой структуры характеризуют магнитную структуру минерала, величину магнитных полей на ядрах изотопов, а также заселенность кристаллографических позиций (см. рис. 150, *б*).

5. Ширина резонансной линии, измеряемая на полувысоте мессбауэровской линии, как и все описанные параметры, имеет размерность миллиметр в секунду. Для изотопа ^{57}Fe естественная ширина линии, обусловленная только временем жизни возбуждаемого атома, составляет 0,19 мм/с. Неаппаратурное уширение линии несет определенную информацию о неоднородности химического окружения мессбауэровского атома, различном искажении координационных полиэдров, наличии слабого магнитного взаимодействия и т. д.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЯГР-СПЕКТРОВ

Мессбауэровские, или гамма-резонансные спектры снимаются на специальных установках, называемых γ-резонансными спектрометрами. В настоящее время в СССР выпускается спектрометр ЯГРС-4М, позволяющий работать в режиме постоянных скоростей и используемый более широко в режи-

ме постоянных ускорений. Для режима постоянных ускорений могут применяться анализаторы импульсов АИ-256, АИ-1024 и АИ-4096, работающие во временном режиме и имеющие, соответственно, 256, 1024 и 4096 каналов.

Регистрация спектров производится при помощи вывода накопленных данных на цифропечать, самописец, перфоратор, а при наличии ЭВМ информация может сразу подаваться на ее вход для последующей машинной обработки.

С целью более тонких исследований минералов могут проводиться измерения спектров при различных температурах образца и во внешнем магнитном поле. Такие измерения бывают необходимы для выявления суперпарамагнитного состояния минералов, установления электронной конфигурации атомов и характера магнитного упорядочения в структуре. Для низкотемпературных измерений используются азотные и гелиевые криостаты, высокотемпературных — печи с терморегуляторами, а измерений во внешних магнитных полях — постоянные магниты с напряженностью магнитного поля в зазоре не менее 10 кЭ.

За рубежом мессбауэровские спектрометры выпускаются в основном фирмами Рангер Электроникс (США), ИНЭЛ (Франция — Израиль), Нокия (Финляндия), ЭМГ (ВНР), Полон (ПНР).

Объектами мессбауэровских исследований могут служить все минералы, породы и руды, содержащие резонансные элементы, находящиеся в кристаллическом и рентгеноаморфном состоянии. Поскольку величина резонанса прямо пропорциональна числу резонирующих ядер, то размер навески выбирается в зависимости от содержания мессбауэровского элемента и может изменяться от 100 до 1000 мг.

Исследуемые пробы определенной навески измельчаются до 0,05—0,07 мм и равномерно распределяются в кювете между двумя бериллиевыми пластинами, прозрачными для γ-квантов. В случае использования изотопа ^{57}Fe плотность по природному железу должна быть не более 15 мм/см². Чувствительность спектрометра ЯГРС-4 при оптимальной навеске 200 мг составляет 0,5—1% природного железа. О воспроизводимости метода при определении соотношения двух и трех валентного железа можно судить по коэффициенту $K = Fe^{3+}/Fe_{общ}$. При 15-кратных измерениях проб турмалина воспроизводимость в интервале 0,1—0,49 составила 5—6%.

Погрешность определения железосодержащих компонент в рудах в абсолютных единицах составляет 0,5—1% при содержании фазы свыше 10% и 1—2% — при содержании фазы менее 10%. Это было установлено при измерении контрольных смесей магнетита с ильменитом.

Время измерения мессбауэровских спектров зависит от содержания железа в образцах, активности источника и разрешающей способности аппаратуры. Как показывает практика, при активности источника в 10^9 Бк и содержании железа в образце более 10% время измерения составляет 1,5—2 ч. При концентрации железа менее 10% время измерения увеличивается до 3—4 ч.

Для градуировки спектров удобно пользоваться известными положениями на шкале скоростей линий гематита, нитропруссида натрия, α=Fe. Стандартные поглотители и их аттестация для экспериментов с ^{57}Fe хорошо описаны в 1980 г. В. С. Вартановым.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА И ПРИМЕРЫ РЕШАЕМЫХ ЗАДАЧ

С помощью метода γ-резонанса можно решить ряд задач, имеющих важное значение в минералогии, геологии и технологической минералогии. К таким задачам относятся следующие.

1. Определение степени окисления и координационного числа атомов железа в минералах.

2. Изучение особенностей кристаллической структуры минералов (определение катионного упорядочения и установления заселенности отдельных позиций в сложных кристаллохимических структурах, характер искажения координационных полиэдров, дефектность структуры).

3. Изучение изоморфизма в минералах.

4. Исследование магнитной структуры минералов и их фазовых магнитных переходов.

5. Определение фазового состава железосодержащих руд и пород.

Остановимся подробнее на примерах решения перечисленных задач.

Отношение двух- и трехвалентного железа в минералах — это важный показатель окислительно-восстановительной обстановки минералообразования. При определении этого отношения традиционным химическим методом, требующим перевода минерала в раствор, окислительно-восстановительное равновесие может смещаться. Кроме того, частично происходит окисление железа при подготовке проб к анализу. На метод ЯГР эти недостатки не распространяются, что и послужило основанием к широкому применению его для подобных анализов.

Оценка соотношения разновалентных ионов железа в минералах производится по отношению площадей $S_1/S_2 = c\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}$, где c — константа, зависящая от вероятности эффекта резонансного поглощения для ионов железа различной валентности. Она обычно определяется экспериментально для соединений с известным содержанием Fe^{2+} и Fe^{3+}, или при экспериментах по окислению железа. Величина c для различных минералов изменяется в пределах 0,9—1.

Методика определения отношения разновалентного железа в минералах, имеющих ЯГР-спектры с симметричными пиками поглощения, имеет особенность, заключающуюся в том, что его можно определять без разложения спектра на лоренцевские составляющие, используя сразу суммарные площади правого и левого пиков дублета. Такой способ был применен при определения коэффициента окисления железа $K_o = \mathrm{F}^{3+}$ ($Fe^{3+} + F^{2+}$) в мурмалине. Анализ соотношения двух- и трехвалентного железа в турмалине позволил сделать вывод, что оно не только дает информацию о составе минерала и позволяет уточнить кристаллохимические формулы, но может служить и непосредственно типоморфным признаком данного минерала.

Это было показано исследованиями 114 образцов турмалина из месторождений различных формационных и генетических типов. Средние значения коэффициента окисления железа в турмалине этих типов месторождений приведены в табл. 40.

Таблица 40

Результаты ЯГР-анализа образцов турмалина различного генезиса

Тип месторождения	Число исследованных образцов	Коэффициент окисления железа (среднее знач.)
Скарновые	6	0,48
Керамические и слюдоносные пегматиты	10	0,22
Касситерит-силикатные	66	0,14
Метаморфогенные	4	0,10
Акцессорный турмалин в гранитоидах	4	0,07
Редкометальные пегматиты	13	0,05
Пневматолито-гидротермальные грейзенового типа	11	0,05

Сравнение средних величин степени окисления железа в образцах турмалина из месторождений различного генезиса с использованием методов статистической обработки показало, что в большинстве случаев различия между величинами $\overline{K}_o$ значимы.

Отличия значений $\overline{K}_o$ для турмалина различных месторождений можно удовлетворительно объяснить с позиций зависимости окислительно-восстано-

вительного потенциала среды минералообразования от режима щелочности-кислотности минералообразующих растворов.

Благодаря высокой чувствительности ядерного γ-резонанса к изменениям в кристаллической структуре минералов можно исследовать ее особенности: заселенность кристаллографических позиций ионами железа, дефектность структуры, фазовые превращения, характер искажения координационных полиэдров.

В решении такого вопроса важное место занимают работы Г. Бенкрофта и др. 1967 г., в которых была установлена корелляция квадрупольного расщепления с координационным числом и степенью искажения координационного полиэдра. При этом для иона Fe^{3+} квадрупольное расщепление находится в прямой зависимости от степени искажения координационного полиэдра, а для ионов Fe^{2+} эта зависимость более сложная. Авторы показали, что для большинства силикатов с Fe^{2+} большему искажению октаэдров соответствует меньшее значение квадрупольного расщепления. Квадрупольное расщепление для ионов одного типа оказывается более чувствительным параметром при выявлении характера распределения ионов железа в структуре, чем изомерный химический сдвиг. Поэтому данный параметр широко используется для характеристики реальных свойств минерала — некоторых особенностей химического состава, характера упорядочения катионов, дефектности и т. п.

Характер распределения ионов железа по кристаллографическим позициям (упорядоченное, неупорядоченное распределение) несет информацию о физико-химических условиях образования минерала. Иллюстрацией различий в степени упорядоченности минералов, устанавливаемой с помощью ЯГР-спектроскопии, могут являться спектры колубмит-танталита и иксиолита (рис. 151).

Мессбауэровские спектры образцов колумбит-танталита оказалось возможно разложить на 3 дублета (A, B и C) от Fe^{2+} с изомерным сдвигом 1,26; 1,23; 1,2 мм/с и квадрупольным расщеплением 1,49; 1,98; 2,46 мм/с, соответственно, и один дублет от Fe^{3+} с изомерным сдвигом 0,5 мм/с и квадрупольным расщеплением 0,58 мм/с.

Поскольку колумбит-танталит является парамагнетиком, то возникновение неэквивалентных положений ионов железа объясняется различным искажением координационных полиэдров в структуре, которые вызваны присутствием катионов с различными радиусами $Fe^{2+}=0{,}074$; $Mn^{2+}=0{,}08$; $Ta^{5+}=0{,}068$; $Nb^{5+}=0{,}069$ нм. Если рассмотреть влияние катионов на локальные искажения октаэдров в цепочке, где они имеют общие ребра, то при статистическом распределении катионов наибольшие искажения Fe-октаэдров будут наблюдаться, когда соседние октаэдры заселены катионами большего и меньшего ионного радиуса по отношению к ионному радиусу Fe^{2+}.

Исследованные образцы колумбит-танталита по данным рентгеноструктурного анализа упорядочены лишь частично, и это значит, что определенная часть катионов A (Fe, Mn) может быть локализована в слое B, а катионы B (Ta, Nb) — в слое A. При увеличении степени упорядочения катионов в структуре колумбит-танталита концентрация ионов Fe^{2+} в мало искаженных октаэдрах — сочетания (Ta, Nb) — Fe — (Ta, Nb) будет уменьшаться с одновременным увеличением концентрации ионов Fe^{2+} в октаэдрах сильного и среднего искажения — сочетания Fe—Fe—Mn, Mn—Fe—Mn. Это наглядно подтверждает спектр более упорядоченного по данным рентгеноструктурного анализа образца колумбит-танталита (см. рис. 151, *а*), где относительная интенсивность дублета A резко преобладает над дублетом C. Следовательно, дублет A в ЯГР-спектре колумбит-танталита будет относиться к сильно искаженным Fe-октаэдрам, дублет B — к Fe-октаэдрам среднего искажения и дублет C — к мало искаженные Fe-октаэдрам. При статистическом распределении катионов, как в примере с иксиолитом, в спектре увеличивается относительная интенсивность дублета C.

Возникновение определенных сочетаний катионов в цепочке структуры колумбит-танталита и иксиолита зависит от степени их упорядочения и от концентрации катионов различного сорта. Это обстоятельство позволяет, учитывая площади дублетов от ионов железа, входящих в различные окта-

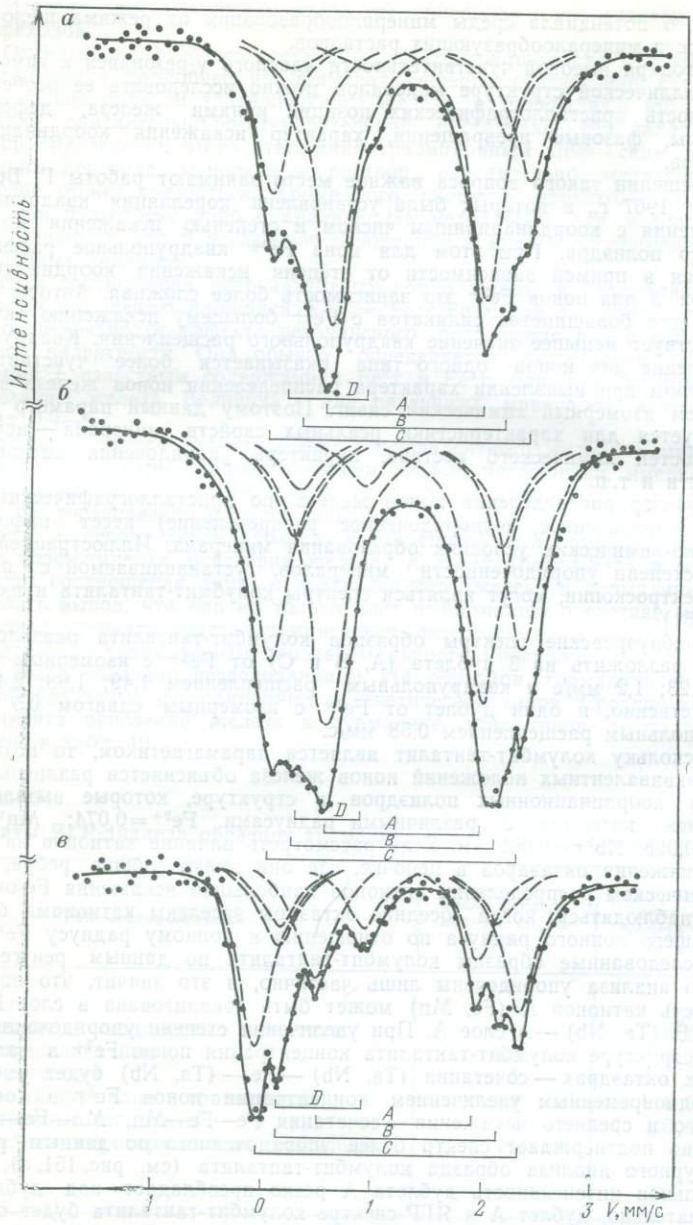


Рис. 151. Мессбауэровские спектры колумбит-танталита и иксиолита.
а — частично упорядоченный колумбит-танталит; *б* — неупорядоченный колумбит-танталит; *в* — иксиолит

эдры, устанавливать с определенной долей условности степень упорядочения катионов в структуре колумбит-танталита. Выразим отношение площади дублета А к площади, описываемой всем спектром, через коэффициент K_y. Этот коэффициент можно использовать для характеристики степени упорядочения катионов.

Различным образом проявили себя упорядоченные и неупорядоченные разности колумбит-танталита при изучении их растворимости, магнитной восприимчивости и электропроводности. Оказалось, что степень упорядочения катионов в структуре колумбита-танталита в значительной мере определяет скорость их растворения и менее влияет на магнитную восприимчивость и электропроводность этих минералов. Скорость растворения неупорядоченных колумбитов в 8—10 раз больше, чем их упорядоченных разностей аналогичного состава. Это имеет большое практическое значение при определении оптимальных параметров кислотного вскрытия танталсодержащих продуктов.

Наряду с изучением особенностей структуры минералов мессбауэровская спектроскопия позволяет судить и об их составе, в частности решать вопросы изоморфизма. Основными признаками изоморфных замещений при ЯГР-исследованиях могут быть: изменения интенсивностей линий спектра от ионов железа в различных кристаллографических позициях, их полное исчезновение или максимальное проявление для конечных членов ряда, а также изменение каких-либо физико-химических параметров, определяемых из ЯГР-спектров.

Наличие изоморфных замещений в минералах — широко распространенное явление, которое необходимо учитывать при анализе сложных минеральных объектов, например бокситов, в состав которых входят дисперсные гётит и гематит, где часть ионов железа замещена алюминием. На возможность подобного изоморфизма указывал в 1957 г. С. И. Бенеславский. Железо способно образовывать твердые растворы типа:

$$(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3 \quad \text{и} \quad (Fe_{1-x}Al_x)\,OOHX\,nH_2O.$$

Параметром, наиболее чувствительным к наличию изоморфных замещений в кристаллической решетке гётита и гематита, является эффективное магнитное поле на ядре, поскольку такие параметры, как изомерный сдвиг δ и квадрупольное расщепление Δ, зависят от кристалличности вещества, степени дисперсности и др. В замещенной форме наблюдается почти линейное уменьшение $H_{эфф}$ с ростом содержания x, объясняемое тем, что диамагнитные атомы Al, входящие в кристаллическую решетку гематита даже в большом мольном количестве порядка 24, не уничтожают сильного обменного взаимодействия между атомами железа, а лишь «разбавляют» магнитную структуру гематита. Более сложная зависимость $H_{эфф}$ от степени изоморфного замещения x наблюдается для гётитов. На рис. 152 приведены мессбауэровские спектры алюмосодержащих гётитов. Как видно из рис. 152, происходит линейное уменьшение $H_{эфф}$ при мольных количествах веществ 3% и 8%. При мольных количествах вещества 18% наблюдается «схлопывание» шестипикового спектра, характерного для магнитной структуры, в парамагнитный дублет. Очевидно, что существует критическое значение степени изоморфного замещения, которая составляет в мольных количествах 10—12%, при котором происходит полная разбалансировка спинов антиферромагнитных подрешеток, и мессбауэровский спектр алюмосодержащего гётита представляет собой парамагнитный дублет.

В магнетите, так же как и в гематите, возможны изоморфные замещения Fe на Mg, Mn, Ti, Al и других, что отражается в нарушении отношения амплитуд резонансных пиков ЯГР-спектров для ионов Fe, находящихся в тетраэдрических и октаэдрических позициях, равное для стехиометрического магнетита 1 : 2. Так, для синтетических магномагнетитов А. К. Гапеевым и др. в 1972 г. было изучено влияние содержания изоморфного магния на параметры мессбауэровских спектров, а зависимость отношения тетра- и октаэдрических ионов железа от степени замещения оказалась пригодна для установления состава природных магномагнетитов.

Наличие изоморфных замещений характерно не только для железосодер-

жащих минералов, но и для основных минералов алюминия, входящих в состав бокситов — корунда, бёмита, диаспора и гиббсита.

В результате мессбауэровских, ИКС- и рентгеновских исследований, проведенных на мономинеральных фракциях по специально разработанной методике, была определена степень изоморфного замещения ионов Al^{3+} ионами Fe^{3+} в бёмите, гиббсите, диаспоре и высокотемпературном корунде, не превышающая ~3%.

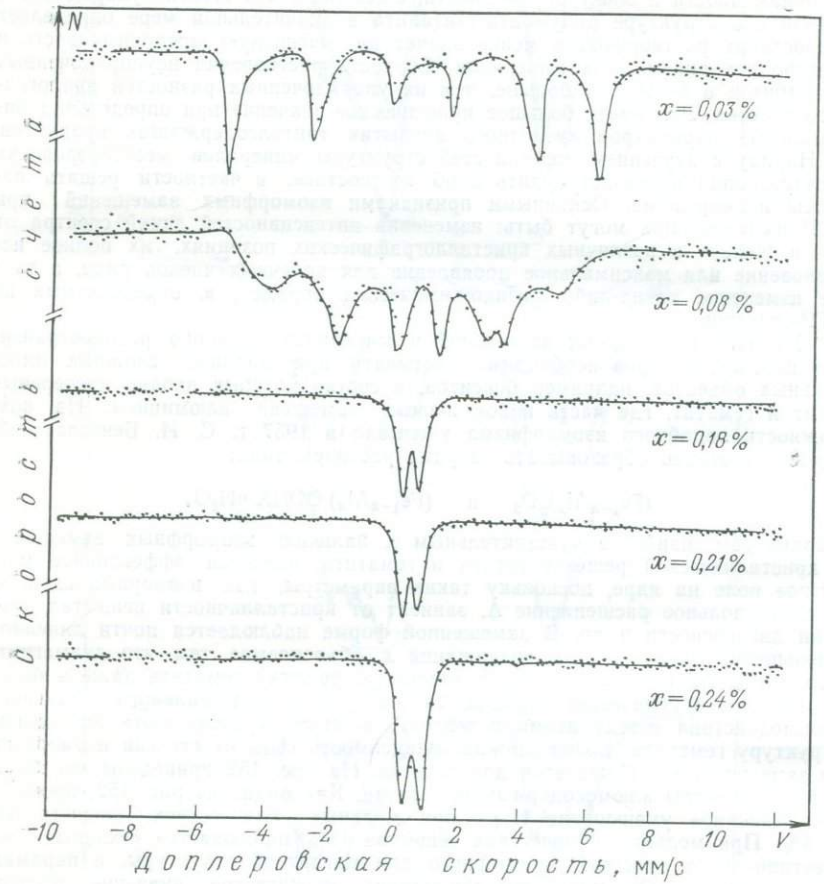


Рис. 152. Мессбауэровские спектры алюмосодержащего гётита с различной степенью изоморфного замещения железа

Сведения о наличии и степени изоморфных замещений в минералах имеют важное практическое значение, поскольку позволяют определить количество алюминия, связанного с железом и заведомо неизвлекаемого в процессе переработки бокситов. Это способствует эффективной оценке технологических свойств сырья и выбору оптимальной схемы его обогащения.

На характеристики мессбауэровских спектров влияют не только изоморфные замещения, но и содержание кристаллизационной воды. Типичным примером влияния содержания воды на мессбауэровские параметры минералов могут быть ЯГР-спектры гидроокислов железа, в частности гётита и гидрогётита. Известно, что они дают совершенно идентичные рентгенограммы, но их спектры резко отличаются друг от друга. Исследования гётитов

с различным содержанием воды сверх химической формулы, проведенные Д. Дежи в 1966 г. и Г. Н. Гончаровым в 1967 г., показали, что в гидрогётитах имеет место двойное зеемановское расщепление, т. е. в спектре наблюдается два секстиплета. Согласно Г. Н. Гончарову, оно возникает при содержании воды выше 2,7%. Исследования гётита, проведенные В. И. Багиным и др. в 1976 г., показали, что плавного перехода от одиночного зее-

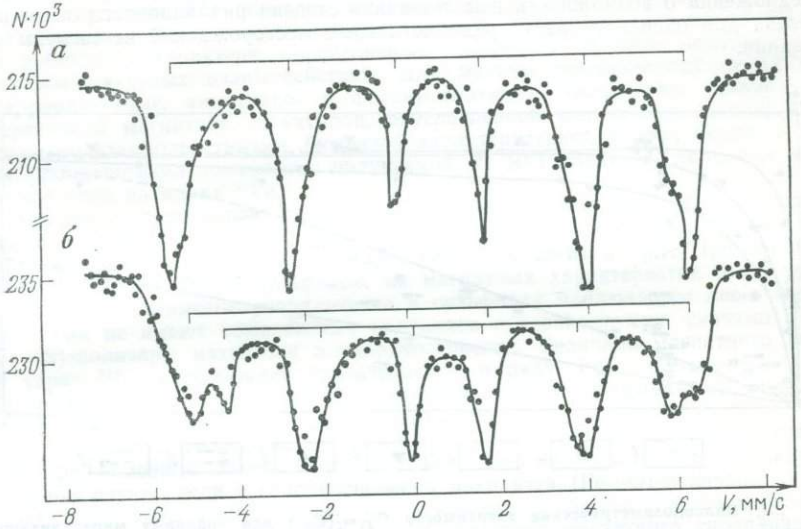


Рис. 153. Мессбауэровские спектры:
а — гётита; *б* — гидрогётита

мановского расщепления к двойному при увеличении воды сверх формулы моногидрата нет. При переходе от состава $FeOOH \times 0{,}12\ H_2O$ к $FeOOH \times 0{,}13\ H_2O$ наблюдается изменение как в магнитных характеристиках, так и в мессбауэровских спектрах. На рис. 153 в качестве примера приведены мессбауэровские спектры гетита Серовского месторождения и синтетического гидрогётита.

Содержание воды также влияет на характер магнитного упорядочения в минералах. Так, ферригидрит, являясь парамагнетиком, имеет ЯГР-спектры в виде дублета при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Однако, как показали исследования, с уменьшением содержания воды (процесс перехода ферригидрита в гематит) при температуре жидкого азота в минерале начинает появляться магнитное упорядочение, что сказывается по появлению в его ЯГР-спектре линий сверхтонкой магнитной структуры.

Среди различных применений ядерной γ-резонансной спектроскопии важное место занимает изучение пострадиационных превращений в твердых телах.

В результате воздействия излучения происходит образование радиационных дефектов в кристаллической структуре минералов-вакансий, междоузлий и др. Мессбауэровские атомы, находящиеся вблизи них, могут иметь отличное от естественного их положения в решетке лигандное окружение, координацию, искажения полиэдра, и ЯГР-параметры этих атомов могут быть иными. Особенно чувствительны к таким нарушениям будут квадрупольное расщепление и ширина резонансной линии спектра, поскольку за счет дефектов будут изменяться градиент электрического поля на ядре и зависящее от него значение квадрупольного расщепления. Все это приводит

к уширению резонансных линий и ухудшению их разрешения. Нарушение химической связи атомов изотопа в междоузлии или вблизи дефекта может привести к изменению изомерного сдвига, чувствительного к электронной конфигурации атома и типу его химической связи.

В ряде работ В. П. Иваницкого и др. освещено изучение влияния природного излучения на мессбауэровские спектры железных минералов: биотита, роговой обманки, хлорита, рибекита. Высказываемые в этих работах предложения о возможности использования степени радиационного окисления железа для оценки возраста редкометальных месторождений не лишены основания.

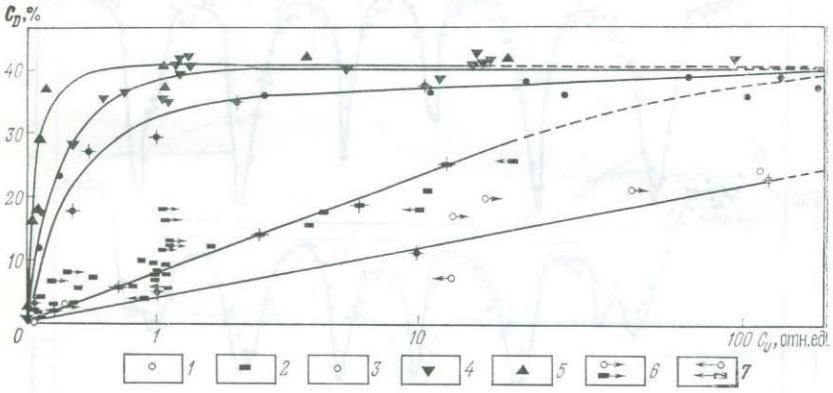


Рис. 154. Палеодозиметрические зависимости $C_D=f(C_U)$ для урановых минерализаций различных возрастов (млн. лет):
1 — 1,5—6; *2* — 10—15; *3* — 70—80; *4* — 190—200; *5* — 1700—1800; *6* — вынос урана; *7* — привнос урана

Были проведены мессбауэровские исследования природы радиационных дефектов в пирите — одном из сопутствующих и наиболее характерных минералов урановых оруденений.

В процессе исследований установлено, что под действием искусственного и природного облучения в пирите возникают радиационные дефекты, обусловленные наличием коллективного механизма перераспределения электронных плотностей и изменения межатомных расстояний Fe—S в области дефекта, что вызывает изменение электронного строения кристалла. Это выражается в характерном уширении резонансных линий ЯГР-спектров облученных пиритов и возникновении их асимметрии. С целью определения палеодозиметрических свойств пирита было проведено изучение зависимости концентрации радиационных дефектов C_D, определяемой из ЯГР-спектров облученных пиритов, от концентрации в относительных единицах C радиоактивных элементов в породах и рудах на ряде разновозрастных месторождений.

На рис. 154 показана эта зависимость. Процесс накопления палеодозы в пирите в общем виде может быть представлен уравнением:

$$dC_D/dt = mCt - kC_D^n, \quad \text{при } n > 1,$$

где m — множитель, характеризующий радиационные свойства пирита и вмещающей породы; k — константа распада радиационных дефектов в пирите.

Как видно из рис. 154, отношение тангенсов углов наклона линейных частей $C_D=f(C)$ составляет 1 : 2 : 18 : 33 : 90 и находится в неплохом согласии с отношением возрастов руд этих месторождений 1 : 2 : 16 : 38 : 280. Очевидно, палеодозиметрические свойства пирита можно использовать для оценки возраста относительно молодых месторождений, который не превышает 150—200 млн. лет, и их палеодозиметрическая зависимость $C_D=f(C)$

характеризуется значительной линейной частью. Кроме того, палеодозиметрические свойства пиритов можно использовать также для изучения процессов перераспределения радиоактивных элементов на генетически разнотипных и разновозрастных объектах. В первую очередь целесообразно их применять на месторождениях, залегающих в породах, почти лишенных кварцевых зерен — углях, известняках и доломитах, где широко распространенный метод РД кварца практически не применим.

На характере ЯГР-спектров минералов существенно отражается наличие или отсутствие в них магнитного упорядочения. Парамагнетики имеют спектры дублетного характера, определяемые наличием только электрических электронно-ядерных взаимодействий. Для магнитоупорядоченных минералов (ферромагнитные, антиферро- и ферримагнитные) характерны спектры со сверхтонкой магнитной структурой, обусловленной магнитными электронно-ядерными взаимодействиями. Основной характеристикой ферро-, ферри- и антиферромагнетизма минералов, получаемой из ЯГР-спектров, являются магнитные поля на ядрах ^{57}Fe.

Магнитоупорядоченную структуру имеет ряд сульфидов (троилит, пирротин, халькопирит и др.), а также большинство окислов и гидроокислов железа (магнетит, маггемит, гётит-гидрогётит, фероксигит и др.). При анализе особенностей структуры сульфидов, их магнитных характеристик было установлено, что магнитное упорядочение в сульфидах наблюдается лишь тогда, когда они не имеют комплексных радикалов с ковалентными связями и их (Fe—S)-полиэдры находятся в соприкосновении. Величина магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в сульфидах увеличивается в ряду Fe_6^{2+}—Fe_4^{2+}—Fe_4^{3+} [2]. По сравнению с окислами железа величина $H_{эфф}$ в сульфидах существенно меньше, что объясняется ковалентностью связи.

В окислах и гидроокислах железа магнитная структура также возникает при обменном взаимодействии между ионами железа. Это реализуется в том случае, если в соприкосновении находятся (Fe—O)-полиэдры, в которых через ионы кислорода проходит косвенное обменное взаимодействие.

Большое значение при исследовании характера магнитного упорядочения в минералах имеет анализ особенностей ЯГР-спектров, измеренных в широком диапазоне температур и в магнитных полях различной ориентировки. Подобные условия измерения спектров позволяют выявлять точки магнитных фазовых переходов и фазовых превращений. Примером может являться эффект переориентировки спина в гематите (переход Морина), при котором с понижением температуры ниже 261 °К слабое ферромагнитное упорядочение сменяется антиферромагнитным. Этот переход на ЯГР-спектрах проявляется в изменении знака и величины квадрупольного расщепления, а также резким увеличением эффективного магнитного поля на ядрах ^{57}Fe.

Специфическим магнитным переходом является также переход ферро- или ферримагнитного минерала в суперпарамагнитное состояние при уменьшении размера частиц до размера элементарной ячейки или доменов. Такие переходы обнаруживаются по различию между температурой Кюри минерала и температурой исчезновения сверхтонкой структуры в его ЯГР-спектре. Примером такого поведения минералов может являться δ-гидроокисел железа и его природный аналог фероксигит, впервые обнаруженный Ф. В. Чухровым и др. в 1976 г.

Дельта-гидроокисел железа — ферримагнетик при комнатной температуре, магнитные свойства которого существенно зависят от размера частиц. Анализ синтетического δ-FeOOH показал, что при комнатной температуре с уменьшением размера зерен от 150 до 10 нм зеемановское расщепление в спектрах наблюдается только для самых крупных частиц, более 100 нм. Частицы с линейными размерами менее 100 нм ведут себя как парамагнитные и имеют спектры в виде дублета. При температуре жидкого азота магнитное упорядочение наблюдается уже в частицах размерами 20—50 нм, а частицы 5—7 нм остаются супермагнитными даже при этой температуре.

Изучение суперпарамагнитного поведения синтетических δ=FeOOH в зависимости от размера частиц помогло установить присутствие в железо-марганцевых конкрециях со дна морей и океанов природного аналога δ=FeOOH, находящегося в суперпарамагнитном состоянии. Он был утверж-

ден Международной минералогической ассоциацией как новый минерал — фероксигит.

В последнее время ЯГР все шире используется при фазовом анализе железосодержащих руд и горных пород. Общим требованием при проведении фазового анализа методом ЯГР и количественной интерпретации его данных является достаточно четкое разделение всех фаз по их мессбауэровским спектрам. Каждый минерал характеризуется определенным набором мессбауэровских спектров: изомерным сдвигом, квадрупольным расщеплением, величиной эффективного магнитного поля на ядре, положением на оси скоростей резонансных линий и их шириной.

Однако в ряде случаев расшифровка ЯГР-спектров осложняется тем, что спектры минералов перекрываются или изменяют параметры при изоморфных замещениях, изменении валентности ионов железа, различном содержании воды, степени дисперсности и дефектности структуры.

Одним из таких сложных для проведения фазового анализа объектов являются бокситы из-за наличия в них существенного количества минералов железа в тонкодисперсной форме и широко развитого изоморфизма. В этих случаях фазовому анализу существенно помогают такие методические приемы, как исследование температурной зависимости параметров ЯГР-спектров, использование различия в температурах фазовых превращений, а также в характерных физических свойствах многих минералов (точки Кюри и Нееля, переход Морина и др.).

Для разделения и количественного определения всех железосодержащих фаз, входящих в состав бокситов, были разработаны основы методики их фазового анализа, заключающейся в получении совокупности мессбауэровских спектров одного и того же образца при различных температурных режимах: спектры исходного образца, измеренные при комнатной температуре (спектр А) и температуре жидкого азота (спектр В), спектры отожженного при 600 °С образца, измеренные при комнатной температуре (спектр С) и температуре жидкого азота (спектр Д).

Применение мессбауэровской спектроскопии для количественного анализа основано на существовании определенной зависимости между интенсивностью резонансного взаимодействия и содержанием резонансного изотопа. В качестве меры интенсивности используется относительная величина ε, называемая эффектом ЯГР. Концентрация железа n в образце пропорциональная площади резонансной линии S и ее можно определить по корреляции максимального значения эффекта ε с площадью линии резонансного поглощения S, поскольку они связаны соотношениями:

$$\varepsilon_{max} \simeq K \cdot n \quad \text{и} \quad S_{рез} = 1/2\pi\Gamma\varepsilon_{max},$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Зная экспериментальные значения S, нормированные на величину фона, и зависимость S от эталона, можно определить концентрацию железа в данной минеральной фазе.

Дальнейшей перспективой использования эффекта Мессбауэра является развитие мессбауэрографии — метода, сочетающего возможности рентгенографии и мессбауэровской спектроскопии. В настоящее время детально разработаны теоретические основы этого направления. Однако широкое внедрение этих разработок на данном этапе тормозится отсутствием мощных источников γ-излучения с фиксированной энергией. Проблема создания γ-лазера или нераспадающегося мессбауэровского источника на основе синхротронного излучения в мессбауэровской спектроскопии и мессбауэрографии стоит весьма остро. Решение этой задачи позволило бы распространить мессбауэровскую спектроскопию на экзотические мессбауэровские изотопы, для которых в настоящее время не удается создать источник обычными методами, резко повысить чувствительность метода и существенно сократить время эксперимента.

Таким образом, из приведенных выше примеров следует, что широкое внедрение метода мессбауэровской спектроскопии в практику геологоразведочных работ позволит на более высоком уровне решать важные проблемы, связанные с поиском, освоением и переработкой минерального сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агранат Б. А., Башкиров В. И., Китайгородский Ю. И.* Ультразвуковая технология. М., Металлургия, 1974.

2. *Альтшулер С. А., Козырев Б. М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972.

3. *Беликов Б. П., Александров К. С., Рыжова Т. В.* Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород. М., Наука, 1970.

4. *Бенкрофт Г., Меддок М., Барнс Р.* Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов. — В кн.: Физика минералов, М., 1971.

5. *Бергер Г. С., Ефимов И. А.* Методы выделения мономинеральных фракций. М., Госгеолтехиздат, 1963.

6. *Берлинский А. И.* Разделение минералов. М., Недра, 1975.

7. *Васильев Е. К., Васильева Н. П.* Рентгенографический определитель карбонатитов. Новосибирск, Наука, 1980.

8. *Васильев Е. К., Васильева Н. П.* Рентгенографический определитель оловосодержащих минералов. Новосибирск, Наука, 1977.

9. *Васильев Е. К., Кашаев Г. М., Ущаповская З. Ф.* Рентгенометрический определитель минералов (класс фосфатов). Новосибирск, Наука, 1979.

10. *Вонсовский С. В.* Магматизм. М., Наука, 1971.

11. Высоковольтная электронография в исследовании слоистых минералов/Б. Б. Звягин, З. В. Врублевская, А. П. Жухлистов и др. М., Наука, 1979.

12. *Гинзбург А. И., Кузьмин В. И., Сидоренко Г. А.* Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ. М., Недра, 1981.

13. *Горобец Б. С.* Спектры люминесценции минералов. М., ВИМС, 1981.

14. *Горобец Б. С., Гинзбург А. И.* Использование люминесценции при поисково-оценочных работах. — Разведка и охрана недр, 1980, № 8, с. 15—20.

15. *Гриффитс Дж.* Научные методы исследований осадочных пород. М., Мир, 1971.

16. *Гурьевич А. С., Лапушков В. М., Романов В. Г.* Исследование термоэлектрических свойств рудных минералов в нестационарном тепловом режиме. — Физика Земли, 1979, № 7, с. 89—92.

17. *Диагностические* свойства рудных минералов/С. А. Юшко, О. Е. Юшко-Захарова, С. И. Лебедева, И. Е. Максимюк. М., Недра, 1975.

18. *Дорфман Я. Г.* Диамагнетизм и химическая связь. М., Изд-во физ.-мат. лит., 1961.

19. *Донецко В. Д.* Использование определенной удельной поверхности для решения геологических задач. — В кн.: Перспективы развития богатых железных руд Криворожского бассейна на глубину. Киев, 1975, с. 103—108.

20. *Дриц В. А.* Структурное исследование минералов методами микродифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. М., Наука, 1981.

21. *Ермаков Н. П.* Геохимические системы включений в минералах. М., Недра, 1972.

22. *Ермаков Н. П., Долгов Ю. А.* Термобарогеохимия. М., Недра, 1979.

23. *Ершова К. С., Солнцева Л. С.* Зависимость выщелачиваемости минералов бокситов от их структурных особенностей. — В кн.: Изучение строения и фазового состава минеральных объектов комплексом физических методов анализа. М., 1981, с. 35—55.

24. *Звягинцев Л. И.* Деформации горных пород и эндогенное рудообразование. М. Наука, 1978.

26. *Ильинский Г. А.* Определение плотности минералов. М., Недра, 1975.

26. *Калюжный В. А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. Киев, Наукова Думка, 1982.

27. *Колебательная* спектроскопия. Современные воззрения. М., Мир, 1981.

28. *Коц Г. А., Разумная Е. Г.* Применение микрообогатительных методов и аппаратуры для минералогических исследований, оценки обогатимости и технологического картирования месторождений. М., Недра, 1970.
29. *Лебедева С. И.* Новые аспекты развития метода изучения микротвердости рудных минералов. — В кн.: Сульфосоли, платиновые минералы и рудная микроскопия. М., 1980, с. 258—265.
30. *Лебедева С. И.* Микротвердость минералов. М., Наука, 1977.
31. *Литвин А. Л.* Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. Киев, Наукова думка, 1977.
32. *Ляхович В. В.* Методы сепарации акцессорных минералов. М., Недра, 1981.
33. *Магнетизм* и минералогия природных ферримагнетиков/Г. Р. Кудрявцева, В. К. Гаранин, В. А. Жиляева, В. И. Трухин, М., Изд-во МГУ, 1982.
34. *Малышева Т. В.* Эффект Мессбауэра в геохимии и космохимии. М., Наука, 1975.
35. *Марфунин А. С.* Введение в физику минералов. М., Недра, 1974.
36. *Марфунин А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., Недра, 1975.
37. *Мейснер Л. Б.* Нелинейная оптика в минералогии. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1981, № 8, с. 78—92.
38. *Методы* и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред/ Под ред. В И. Рехарского. М., Наука, 1980.
39. *Методические* основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов/Под ред. Г. В. Остроумова. М., Недра, 1979.
40. *Мосс Т.* Фотопроводимость. М., Наука, 1967.
41. *Некоторые* вопросы методики изучения термоэлектрических свойств рудных минералов и интерпретация результатов измерений/В. И. Красников, Р. С. Сейфуллин, В. А. Суматохин, В. А. Фаворов. — Советская геология, 1975, № 8, с. 107—116.
42. *Новые* методы исследования бокситов. Комплексное исследование дисперсных руд (на примере шамозит-бёмитовых бокситов КМА). М., ВИМС, 1972.
43. *Определение* рудных минералов по спектрам отражения и твердости/ М. С. Безсмертная, Т. Н. Чвилева, Л. И. Бочек и др. М., Недра, 1973.
44. *Петтиджон Ф. Д.* Осадочные породы. М., Недра, 1981.
45. *Пилоян Г. О.* Введение в теорию термического анализа. М., Наука, 1964.
46. *Платонов А. Н.* Природа окраски минералов. Киев, Наукова думка, 1976.
47. *Поваренных А. С.* Твердость минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
48. *Поваренных А. С., Герасимов А. Ю.* Новый метод определения микрохимических свойств минералов на приборе УПМ-1. — Минерал. журнал. Киев. т. 2, № 2, 1980, с. 11—24.
49. *Получение* уравнений связи параметров измерения удельной поверхности измельченных минералов С. И. Половнева, Р. Л. Дубровинский, М. Р. Вадутова, П. Н. Половнев — В кн.: Интенсификация процессов обогащения минерального сырья. М., 1981, с. 99—103.
50. *Практические* методы в электронной микроскопии/Под ред. Одри М. Глоэра. М., Машиностроение, 1980.
51. *Применение* дисперсного окрашивания для количественного анализа легкой фракции в иммерсии Т. А. Волкова, И. А. Конюхов, И. А. Назаревич, Ю. А. Черкасов. — Литология и полезные ископаемые, 1970, № 3, с. 115—118.
52. *Применение* ультразвука для интенсификации процессов обогащения и минералогического анализа. — Труды ВИМС, 1972, вып. 17.
53. *Рид С.* Электронно-зондовый микроанализ. М., Мир, 1979.
54. *Романовский С. И.* Седиментологические основы литологии. Л., Недра, 1977.
55. *Рухин Л. Б.* Основы литологии. Л., Недра, 1969.
56. *Сахарова М. С., Черкасов Ю. А.* Иммерсионный метод минералогических исследований. М., Изд-во МГУ, 1970.

57. *Современные* методы минералогического исследования. т. 1, т. 2. М., Недра, 1969.
58. *Старостин В. И.* Структурно-петрографический анализ эндогенных месторождений. М., Недра, 1979.
59. *Суздалев И. П.* Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М., Атомиздат, 1979.
60. *Татарский В. В.* Кристаллооптика и иммерсионный метод. М., Недра, 1965.
61. *Татарский В. В.* Иммерсионный метод на Федоровском столике. — Зап. Всес. минер. о-ва, 1968, вып. 5, с. 543—555.
62. *Таращан А. Н.* Люминесценция минералов. Киев, Наукова думка, 1978.
63. *Термический анализ* минералов и горных пород. Л., Недра, 1974.
64. *Угай Я. А.* Введение в химию полупроводников. М., Высшая школа, 1975.
65. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М., Мир, 1978.
66. *Фекличев В. Г.* Универсальный теодолитно-иммерсионный метод. М., Наука, 1967.
67. *Физико-механические* свойства горных пород. М., Недра, 1964.
68. *Харрик Н.* Спектроскопия внутреннего отражения. М., Мир, 1970.
69. *Химические* применения мессбауэровской спектроскопии/Под ред. В. И. Гольданского, М., Мир, 1970.
70. *Чвилева Т. Н. Клейнбок В. Е., Безсмертная М. С.* Цвет рудных минералов в отраженном свете. М., Недра, 1977.
71. *Чечерников В. И.* Магнитные измерения. М., Изд-во МГУ, 1969.
72. *Шванов В. Н.* Песчаные породы и методы их изучения. Л., Недра, 1969.
73. *Шолпо Л. Е.* Использование магнетизма горных пород для решения геологических задач. Л., Недра, 1977.
74. *Шумская Н. И., Ильина Л. И., Миловзорова И. Т.* Система диагностики рудных минералов по кристаллооптическим данным. Л., Недра, 1979.
75. *Шуй Р. Т.* Полупроводниковые рудные минералы. М., Недра, 1979.
76. Электронная микроскопия минералов./Г. С. Грицаенко, Б. Б. Звягин, А. И. Горшков и др. М., Недра, 1969.
77. *Юшко С. А.* Методы лабораторного исследования руд. М., Недра, 1984.
78. *Burns R. J.* Mineralogical application of crystal field theory. Cambridge University Press, 1970.
79. *Chang J. H.* A new method for quantitative X-Ray examination. Advance in X-ray analysis, 1973, v. 17, p. 106—115.
80. *Dorio M. M., Freed J. H.* Multiple electron ressonance Spectroskopy. New-York. Plenum Press, 1979.
81. *Farmer V. C.* The infrared Spectra of Minerals. London, Min. Soc., 1974, 41.
82. *Mackenzie R. C.* Differential thermal analysis. London — New-York. Acad. Press. Fundamental aspects, 1970; v. 1, 2, Application, 1972.
83. *Petrakis L., Edelheit E. E.* Utilization of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy for Petroleum, Coal, Oil Snale, Petrochemical and Polymers. Phenomenology, Paradigm of Applications and Instrumentation. Appl. Spectr. Rev., 1979, v. 15/2/.
84. *Piller H.* Microscope photometry, Springer-Verlag, 1977.
85. *Pool C. P. Jr., Farach H. A.* Electron Spin resonance of minerals. Magnetic Res. Rev., 1977, v. 4, N 3, p. 137; 1978, v. 4, N 4, p. 225.
86. *Smykatz-Kloss W.* Differential thermal analysis. Application and results in mineralogy. Springer-Verlag. Berlin — Heidelberg. — New-York, 1974.

Автоматизация минералогических исследований 14
Анализ:
онтогенический 13
оптико-геометрический 14
парагенетический 13
рентгеноспектральный 404
седиментационный 30
ситовой 65
термический эманационный 319
термический комплексный 311
термобарометрический 14
термодинамический 13
термозвуковой 343
термомагнитный 134
фазовый 286, 359—363
центрифужный 39
шлихов 16, 79
Анизотропия:
твердости 95—96, 99
упругих свойств 118
Астеризм 398

Вейсса постоянная 124, 125, 129, 130
Видимый угол вращения 185
Включения:
водно-жидкие 324
вторичные 324
газово-жидкие 14, 324, 394
газовые 324
затвердевшие 324
Включения:
первично-вторичные 324
первичные 324, 393—398
расплавные 329
субсингенетические 324
эпигенетические 324

Газонасыщенность 334
Гидратация 286, 393
Голография 14
Гомогенизация 16
Гравитационное разделение 36, 40—46
Гранулометрия 73

Дебаеграмма 352
Дегидратация 393
Дезагрегация 398
Дезинтеграция 14, 16, 19—26
Декрептоактивность 344
Дефекты кристаллической решетки 275, 433
Дефекты:
двумерные 395
ионизационные 438
нульмерные 395
поверхностные 395
примесные 14
радиационные 469
структуры 437, 441
точечные 433, 438
электронно-дырочные 14
Дислокации 392, 395
Диспергирование 31
Дисперсионный эффект 212
Дифрактограмма рентгеновская 353
Дифракция 364, 384
высокого разрешения 366
от выбранного участка 365
Дифференциальная сканирующая калориметрия 314
Диэлектрическая:
проницаемость 168—177
сепарация 54
Дихроизм 204, 207
Дозиметрические характеристики минералов 470
Доменная структура 133, 136, 395

Зона запрещенная 146—149, 264

Изомерный сдвиг химический 461, 465, 472
Изоморфизм 137, 365, 426, 434, 467
блочный 437
гетеровалентный 435, 455, 456
изовалентный 435
Изоморфная емкость 356, 398
Интенсивность отражения 350, 362, 373
Ионолюминесценция 263
Инфракрасная спектроскопия:
отражения 425, 427
внешнего 425, 440
внутреннего 425, 427, 440, 443
поглощения 434, 436, 437
пропускания 425, 432
Искажение координационного полиэдра 462, 465

Кавитация 27
Катодолюминесценция 263
Комплексирование методов исследования 14
Коэрцитивная сила 133, 134
Коэффициент анизотропии твердости 95
Кристаллическая структура 16, 287, 348—380, 463
Кюри:
константа 124, 125, 131
точка 17, 133

Люминесценция 190, 263

Магнитная:
восприимчивость 125—131
объемная 122
удельная 122—131
сепарация 48—53, 122
структура минерала 133, 471
Магнитное упорядочение 126, 129, 469
Магнитный момент 123, 124, 138
Магнитогидростатическая сепарация 40, 41
Мессбауэрография 472
Метамиктные минералы 18, 393
Метод:
валового анализа состава жидкой фазы включений 341
водной вытяжки 341
гомогенизации включений 324
декрепитации 329
дифференцированной водной вытяжки 342
изучения состава
газовой фазы включений 340
жидкой фазы 341
ИКС определения координационных полиэдров 432
ИК-фазового анализа по стандартам 431
Метод:
внутреннего стандарта 321
ионного утонения 387
количественного ДТА внешнего стандарта 321
криометрии (замораживание включений) 336
лазерный оптико-геометрический 200, 277, 285
многократного нарушенного полного внутреннего отражения 427, 432
определения
диэлектрической проницаемости Больцмана — Биллитцера 169—174
градуировочный 169—170
иммерсионный 169—174
плотности
микропоплавковый 89
объемно-весовой 91—92
пикнометрический 15, 87
рентгеновский 93
в барометрической трубке 89
удельной поверхности 309
поисков
декрептофонический 344
углеводометрический 344
шлиховзрывной 344
пылинок 206
радиометрической сепарации 270
рентгенодифрактометрический 353—355
реплик с экстракцией 392
Метод:
темного поля 191, 209, 394
тройной водной вытяжки 342
ультрамикрохимический 341
флотационный 55, 56
электроимпульсной дезинтеграции 23—25
Микродифракция 365, 382
Микрорентгенография:
контактная 235
отражательная 236
проекционная 236
Минералы:
акцессорные 16—18
антиферромагнитные 122, 131, 471
диамагнитные 122
дозиметры 450
парамагнитные 122, 123, 124—132, 465
ферримагнитные 122, 123, 133, 471
ферромагнитные 122, 123, 133, 471
Мономинеральные фракции 19, 122
Морфометрия 73

Намагниченность
вязкая 134
насыщения удельная 133, 135, 139
ориентационная 134
термоостаточная 134
химическая 134
Нанодифракция (микро-микродифракция) 366

Обогащение 74, 270
Оже-спектроскопия 386, 393, 394
Окраска минералов 203, 252
Оптическая плотность (экстинкция) 203—205
Оптические свойства 202—207

Параметры:
кристаллической решетки 14, 348, 372, 381
элементарной ячейки 348—349, 372
Плеохроизм 304
Погашение света 202—207
Поглощение света 202—207
Показатели преломления 198—200, 207
Политипная модификация 379—382, 395
Поляризация 168
Пористость 117
Порошкограмма (дебаеграмма) 352
Пробы минералогические 15—19
Протонный резонанс 453

Резонансное поглощение 452, 459
Рентгеноаморфные фазы 363, 369, 393, 426
Рентгеновская:
дифрактометрия 353—355, 359—363
микроскопия 234—251

Рентгенограмма вращения и качания 349—350
Рентгенография минералов 352—364
Рентгенолюминесценция 263

Сверхвысокочастотное поглощение 450, 454, 458
Сверхтонкая структура 446, 448, 455, 456
Сверхтонкое взаимодействие 454—457
Смешаннослойные образования 361, 379
Сокращение 16, 19—20, 24
Спектроскопия мессбауэровская 459—472
Спин 444—446
Спиновый гамильтониан 445
Способ:
Бекке определения показателей преломления 208—209
вращающейся иглы 212
кольцевого экранирования 209
косого освещения 210
одностороннего экранирования 210
темного поля 209
теодолитный 212
Стандартные образцы 14
Степень упорядоченности 426, 442, 465—467
Структурный типоморфизм 356
Суперсверхтонкая структура спектра 446

Температура Вервея 134, 138
Температура:
гомогенизации 325
декрепитации 332
Морина 134
Нееля 133, 134
фазовых:
превращений 472
переходов 134
Термоволюмометрия 314
Термовысвечивание 17, 275
Термогравиметрия 314
Термодилатотермия 314
Термолюминесценция 275
Термомагнитометрия 314
Термостимулированная люминесценция 275
Термоэлектрический эффект 149—167
Термоэлектродвижущая сила (термоЭДС) 149—167
Типоморфные признаки 13, 16, 26, 270—275, 397, 438, 442
Топография поверхности минерала 393
Тройной электрон-ядер-ядерный резонанс 455

Ультрамикротомирование 387
Унификация методов исследования 14
Упругие свойства 111

Флотационные свойства 444
Флюоресценция 263
Фосфоресценция 263
Фотолюминесценция 263
Фотопроводимость 162—168
Фотоэлектрические явления 162
Фотоэлектродвижущая сила (фотоЭДС) 162—166
Фрактография 393
Фракционирование 77

Холла эффект 159—162
Хрупкость минералов 97

Центры:
захвата 275
излучения 263, 275
люминесценции 263
оптически активные 252
парамагнитные 446, 448, 449
примесные 449
радиационные 450, 451
свечения 263, 265
тушения 264, 265
хроморфные 252
электронно-дырочные 446, 449
электронные 265, 451, 450

Электромагнитная сепарация 48—53
Электронная микроскопия:
просвечивающая 383—397
растровая 385—397
Электронно-микроскопическая авторадиография 392
Электронография:
газовая 364
с высокой энергией электронов 364
с низкой энергией электронов 364
Электронный парамагнитный резонанс 14, 444—452, 454—459
Электропроводность 141—149, 164—167
Электростатическая сепарация 53—54
Эффективный магнитный момент 125, 131, 132, 446

Ядерный квадрупольный резонанс 452
Ядерный магнитный резонанс 452—455

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3
Задачи минералогических исследований и тенденции их развития. *А. И. Гинзбург* 4

ЧАСТЬ I

ПОДГОТОВКА ПРОБ К МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ, МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ И ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ 15

1. Подготовка проб к минералогическим исследованиям. *В. И. Кузьмин, А. В. Мамина* 15
2. Применение ультразвука для интенсификации минералогического анализа. *К. С. Акопова* 26
3. Методы сепарации руд и горных пород. *А. И. Берлинский, Е. Г. Разумная, К. С. Ершова* 34
4. Гранулометрический и морфометрический анализ обломочных пород. *Д. С. Кашик* 60
5. Минералогический анализ. *Г. С. Румянцев* 74

ЧАСТЬ II

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ 85

6. Плотность минералов. *О. В. Щербак, Г. А. Сидоренко* 85
7. Твердость минералов. *С. И. Лебедева* 93
8. Упругие свойства горных пород и минералов. *Л. И. Звягинцев* . . 111
9. Магнитные свойства минералов. *Н. В. Добровольская, Г. М. Зайцева, Н. Ю. Якубовская* 122
10. Электрические свойства минералов. *В. И. Красников, В. М. Лапушков, В. Г. Романов, В. А. Суматохин, В. А. Фаворов, А. С. Гурьевич, Г. А. Горбатов* 140

ЧАСТЬ III

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ 178

11. Световая микроскопия. *Ю. А. Черкасов, Е. Г. Рябева* 178
12. Рентгеновская микроскопия. *В. В. Варга* 234
13. Оптическая спектроскопия. *А. Н. Платонов* 251
14. Люминесцентная спектроскопия. *Б. С. Горобец, М. Л. Гафт* . . . 263
15. Нелинейные оптические свойства. *Л. Б. Мейснер* 277

ЧАСТЬ IV

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ 286

16. Растворимость минералов. *Л. В. Зверев, Н. В. Петрова, В. Н. Муленко* 286
17. Селективное растворение. *О. В. Щербак* 294
18. Электродиализ. *О. В. Щербак* 300
19. Определение кислотности и щелочности минералов и руд по pH суспензии. *О. В. Щербак* 306
20. Удельная поверхность минеральных агрегатов. *В. П. Кузнецов* . . 308
21. Термический анализ минерального сырья. *Р. Н. Юдин* 310
22. Включения минералообразующих сред и методы их исследования. *Д. Н. Хитаров* 323

ЧАСТЬ V

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ, ТОНКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИХ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА 345

23. Рентгеноструктурный анализ. *Г. А. Сидоренко* 345
24. Электронография. *Б. Б. Звягин* 364
25. Электронная микроскопия. *В. Т. Дубинчук* 382
26. Электронно-зондовый микроанализ. *А. С. Авдонин* 403
27. Инфракрасная спектроскопия. *Л. С. Солнцева* 425
28. Радиоспектроскопические исследования. *Л. В. Бершов, А. Б. Брик, Р. М. Минеева* 444
29. Ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра). *В. В. Коровушкин, Т. В. Ткачева* 459

Список литературы 473

Предметный указатель 476

МЕТОДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Редакторы издательства **А. М. Антокольская, Р. В. Добровольская**
Художественный редактор **Г. Н. Юрчевская**
Технический редактор **О. Ю. Трепенок**
Корректор **К. И. Савенкова**

ИБ № 4584

Сдано в набор 28.02.85. Подписано в печать 04.07.85. Т-14728. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 1. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 30.0. Усл. кр.-отт. 30,0. Уч.-изд. л. 45,76. Тираж 5400 экз. Заказ 1013/9098—2. Цена 2 р. 80 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

4485