Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. XXXVI, вып. 2, 1959 г.

О ВОЗМОЖНОСТИ СОКРАЩЕНИЯ ВРЕМЕНИ ФОТОГРАФИРОВАНИЯ СПЕКТРА ПРИ АНАЛИЗЕ МЕТАЛЛОМЕТРИЧЕСКИХ ПРОБ

В. В. Хохлов

Ряд геологических вопросов решается с использованием данных спектрального анализа. Практическое значение приобретает спектральный анализ и при геохимических исследованиях, в частности при металлометрической съемке. В комплексе с геофизическими методами в партиях и экспедициях при поисках и изучении ореолов рассеяния различных химических элементов выполняется большое число анализов на свинец, молибден, олово, медь, цинк, вольфрам, сурьму, никель, кобальт, мышьяк и другие элементы. В этом случае спектральные определения металлов выполняются в пробах рыхлых отложений (наносов). При поисках рудных тел, не выходящих под наносы, рассеянная минерализация в некотором удалении от рудных тел может быть также обнаружена спектральным опробованием коренных пород или наносов с поверхности [1, стр. 38; 2, стр. 119].

Практика проведения металлометрической съемки на обширных площадях и открытие при этом ряда рудных месторождений показали, что ведущим методом анализа являются спектральные определения металлов, составляющих объект поисков.

Выполнение анализа в непосредственной близости от исследуемой площади увеличивает оперативность и снижает стоимость поисковых работ, поэтому спектральный анализ в экспедиционных условиях должен отличаться простотой выполнения, производительностью и вместе с тем давать количественное представление о содержании определяемых элементов. При этом необходимо сохранить основные достоинства этого анализа: высокую чувствительность, скорость и объективность определений. Однако упрощенные анализы, выполняемые без сложной вспомогательной аппаратуры, не могут проводиться без соблюдения общих принципиальных требований методики. Наиболее простые приемы анализа должны также отвечать определенным техническим требованиям. Возбуждение спектра исследуемых проб и фиксирование его на фотографическую пластинку выполняется при одинаковых (постоянных) условиях. Выбор этих условий обусловлен получением требуемой чувствительности, воспроизводимости анализа и зависит от источника возбуждения спектра, способа испарения навески, состава проб, используемого фотоматериала, времени фотографирования спектра и других условий. Обычно в практике анализ металлометрических проб (на-

носов) при поисках молибдена, меди, сурьмы, олова, свинца, цинка и других элементов выполняется на кварцевом спектрографе при испарении исследуемых проб в угольной дуге силой до 8—12 *а*, при времени фотографирования спектра около одной минуты на однородном сорте фотоэмульсии и постоянных условиях проявления. При этом обеспечивается чувствительность анализа, необходимая при поисках месторождений большинства металлов. Производительность анализа здесь, кроме оперативной подготовки проб и аккуратной их документации, в значительной степени зависит от времени фотографирования спектра.

Как известно, наибольшая чувствительность в угольной дуге для ряда элементов получается при полном испарении навески из электрода, полное же испарение навески состава большинства горных пород определяется несколькими минутами [3, стр. 42]. Однако и при неполном испарении навески в течение одной минуты для многих металлов обеспечивается необходимая чувствительность. При .поисках ореолов рассеяния свинца и олова в породах и наносах кварцево-полевошпатового состава чувствительность анализа 0,001% обеспечивается силой тока до 10 *а* и временем фотографирования спектра порядка одной минуты. Для молибдена чувствительность анализа еще выше. Такая чувствительность сопоставима с кларками этих элементов [2, стр. 125]. Если учесть, что район поисков характеризуется местным повышением содержания исследуемых элементов в нормальном поле, то чувствительность определения названных элементов (0,001%), видимо, достаточна.

Для производительности массового анализа существенно сократить время испарения навески и важно, чтобы при этом сохранилась требуемая чувствительность определений. По данным А. К. Русанова, для ряда элементов известны скорость поступления их в плазму дуги, время полного испарения, зависимость времени испарения от характера соединения исследуемого элемента, влияние изменения температуры дуги и другие закономерности возбуждения спектра в дуговом режиме [3, стр. 39]. Эти данные дают представление о последовательности поступления элементов из исследуемой навески в дугу для соединений химических элементов разных классов, о скорости испарения отдельных элементов, взаимодействии анализируемого вещества с угольными электродами, влиянии условий испарения на интенсивность спектральных линий элементов, т. е. дают широкое представление о рядах летучести химических элементов и их соединений, температуре кипения. На основании таких исследований в общем случае можно заранее судить об изменении чувствительности ряда химических элементов при неполном испарении навески в угольной дуге и ограниченном токе. В конкретных условиях анализа при неполном испарении навески в дуге за определенный промежуток времени минимальная чувствительность определения отдельных элементов может быть установлена экспериментально. Особенно это существенно при одновременном анализе нескольких элементов по одному спектру пробы. При поисках месторождений молибдена, олова, свинца спектральный анализ применяется наиболее часто, поэтому представляет интерес, в первую очередь, определение этих элементов с чувствительностью не ниже 0,001% при минимальном времени возбуждения их спектра в электрической дуге.

Рассеянная минерализация молибдена, олова, свинца и некоторых других элементов может быть связана с кислыми и умеренно кислыми изверженными породами — гранитами, гранодиоритами (их аналогами) [4, стр. 148; 5, стр. 137; 169, 253] и может быть обнаружена среди этих пород или их рыхлых образований. Исследуемые при этом пробы чаще

имеют кварцево-полевошпатовый состав. Проведенные эксперименты по определению минимальной экспозиции фотографирования спектров проб при анализе их на молибден, олово, свинец, а также на сурьму, медь, висмут, цинк и вольфрам выполнялись в основном с пробами кварцево-полевошпатового состава (гранитов) и частично (для сравнения) с пробами другого состава. Известно, что с увеличением концентрации какого-либо элемента в пробе увеличивается интенсивность его спектральных линий. Кроме того, с увеличением содержания для большинства металлов увеличивается и число линий, наблюдаемых на спектрограмме (фотопластинке). Оба эти фактора используются для определения содержания элементов в наносах и горных породах. Можно подобрать такие условия фотографирования спектров эталонных проб, при которых каждой увеличивающейся концентрации в определенных пределах соответствовало бы появление новой линии или заметное усиление линии, появившейся при меньшей концентрации. Если фотографировать спектры исследуемых проб в тех же условиях, что и спектры эталонных проб, то по появлению и интенсивности линий определяемого элемента, по В. К. Прокофьеву, можно оценивать его содержание в пробе [6, стр. 740]. Этот метод базируется на интенсивности спектральных линий, оценка которой производится по порогу чувствительности фотографической эмульсии (появление линии соответствует началу почернения, фиксируемого глазом через лупу, микроскоп или спектропроектор).

Как известно, почернение спектральных линий на фотопластинке при прочих равных условиях зависит от концентрации элемента в пробе и экспозиции фотографирования спектра. Следует иметь в виду, что при постоянной силе тока (и других постоянных условиях) переменной величиной экспозиции $E = It$ (произведение интенсивности света I на время t) является время съемки t.

Как указывалось, при поисках молибдена, олова и свинца практический интерес представляют концентрации 0,001% и выше. Задавшись конкретными условиями анализа, изменением экспозиции, можно определить минимальное время фотографирования спектра, при котором еще достаточно уверенно определяются интересующие концентрации молибдена, олова и свинца, а также и других элементов.

Мы ограничились обычно применяемыми условиями упрощенных спектральных определений элементов в пробах наносов и пород (при металлометрических съемках): спектрограф ИСП-22 (№ 510054), дуга переменного тока силой 10 *а;* угли спектральные диаметром 6 *мм;* диаметр канала нижнего электрода, заполненного пробой, 3 *мм,* глубина 4 *мм*; освещение щели трехлинзовым конденсатором с промежуточной диафрагмой высотой 5 *мм;* ширина щели 0,005 *мм;* пластинки диапозитивные чувствительностью 0,5 единиц ГОСТа, эмульсия № 5, 1954 г.; проявитель метоло-гидрохиноновый, стандартный; время проявления 4 мин. при температуре 20°. Используемые концентрации составлены последовательным разбавлением гранитом и тщательным перемешиванием в фарфоровой ступке эталонного образца с 1% содержания молибдена, олова, свинца и висмута в граните. Таким образом, получены концентрации 0,1; 0,03; 0,01; 0,003 и 0,001% молибдена, олова, свинца и висмута в граните. Аналогично получены (при участии Е. Я. Смирновой) такие же содержания этих элементов разбавлением в доломите. Указанные концентрации металлов введены в основу исходной пробы в составе наиболее распространенных минералов рассматриваемых элементов (для висмута — окисел). Кроме того, использовались (также полученные) такие же концентрации свинца, цинка, сурьмы, меди и кон-

Таблица 1

ПОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ ПРОБ ГРАНИТА АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ СВИНЦА, ОЛОВА, МОЛИБДЕНА И ВИСМУТА ПРИ СОДЕРЖАНИЯХ ОТ 0,001 ДО 0,03% (ПЛАСТИНКИ Л-8–Л-11 И Л-15)

Содержание, %	Время съемки, сек.	Свинец		Олово		Молибден		Висмут	
		2833, 07Å	2614,18Å	3175,02Å	2839,99Å	3170,35Å	3132,59Å	3067,72Å	2897,98Å
Вариант I									
0,001	15	+/сл	о. сл	о. сл	о. сл	сл	+/сл	+	—
	15	+/сл	?	о. сл	?	о. сл	сл	о. сл	—
	15	о. сл	—	—	—	о. сл	сл	—	—
	15	—	—	—	—	о. сл	сл	—	—
0,003	15	+/сл	сл	+/сл	+/сл	+/сл	+	+	—
	15	+/сл	о. сл	сл	сл	+/сл	+	+/сл	—
	15	о. сл	—	о. сл	—?	+/сл	+	—	—
	15	?	—	?	—	+/сл	+	—	—
0,01	15	+ ↓	+/сл	+	+	+	+	+ ↓	о. сл
	15	+ ↓	сл	+	+/сл	+	+	+ ↓	—
	15	+/сл	?	+/сл ↓	сл	+	+	—	—
	15	о. сл	—	+/сл ↓	сл	+	+	—	—
0,03	15	+ ↓	+	+ ↓	+	+	+	+ ↓	+/сл
	15	+ ↓	+/сл	+ ↓	+	+	+	+ ↓	?
	15	+/сл ↓	о. сл	+ ↓	+	+	+	+/сл	—
	15	+/сл ↓	—	+ ↓	+/сл	+	+	о. сл	—
Вариант II									
0,001	30	+	+/сл	+/сл	сл	+/сл	+	+	—
	15	о. сл	—	—	—	?	о. сл	—	—
	15	—	—	—	—	—	о. сл	—	—
0,003	30	+	+/сл	+	+/сл	+	+	+	—
	15	о. сл	—	о. сл	?	+/сл	+/сл	—	—
	15	о. сл	—	о. сл	—	+/сл	+/сл	—	—
0,01	30	+	+	+	+	+ ↓	+ ↓	+	сл
	15	сл	?	+/сл	сл	+ ↓	+ ↓	—	—
	15	о. сл	—	о. сл	о. сл	+ ↓	+ ↓	—	—
0,03	30	+	+	+ ↓	+ ↓	+ ↓	+ ↓	+	+
	15	+/сл	о. сл	+ ↓	+ ↓	+ ↓	+ ↓	о. сл	—
	15	+/сл	—	+ ↓	+ ↓	+ ↓	+ ↓	о. сл	—
Вариант III									
0,001	45	+	+/сл	+/сл	сл	+/сл	+	+	—
	15	—	о. сл	—	—	—	о. сл	—	—
0,003	45	+	+/сл	+	+/сл	+	+ ↓	+	—
	15	—	о. сл	о. сл	—	+/сл	+ ↓	—	—
0,01	45	+	+	+	+	+ ↓	+ ↓	+	о. сл
	15	о. сл	?	сл	о. сл	+ ↓	+ ↓	—	—
0,03	45	+	+	+ ↓	+ ↓	+ ↓	+ ↓	+	+
	15	+/сл	о. сл?	+ ↓	+ ↓	+ ↓	+ ↓	—	—

Продолжение табл.

Содержание, %	Время съемки, сек.	Свинец		Олово		Молибден		Висмут	
		2833,07Å	2614,18Å	3175,02Å	2839,99Å	3170,35Å	3132,59Å	3067,72Å	2897,98Å
Вариант IV									
0,001	60	+	+/сл	+	+/сл	+	+	+	—
	15	—	—	—	—	—	—	—	—
0,003	60	+	+	+	+	+ ↓	+ ↓	+	—
	15	—	—	—	о. сл	+ ↓	+ ↓	—	—
0,01	60	+	+	+	+	+ ↓	+ ↓	+	сл
	15	о. сл	—	о. сл	о. сл	+ ↓	+ ↓	—	—
0,03	60	+	+	+	+	+ ↓	+ ↓	+	+
	15	сл	—	+/сл	+/сл	+ ↓	+ ↓	—	—

Примечания (относятся ко всем таблицам статьи): о. сл — очень слабое, едва видимое начертание линии; сл — слабое, но вполне определенное начертание линии; +/сл — резкое начертание, но недостаточно полное почернение линии; „+" полное почернение линии; ↓ — заметное уменьшение почернения линии; „—" линия не наблюдается.

центрации вольфрама от 0,003 до 1% в граните. Исследуемые пробы с известным содержанием молибдена, олова, свинца, висмута, цинка, сурьмы, меди и вольфрама фотографировались на перемещающуюся фотопластинку через различные интервалы времени (съемка спектров и частичный их просмотр выполнены Е. К. Черновец).

Рассматривалось несколько вариантов экспозиции фотографирования спектров.

Вариант I. Спектр каждой концентрации исследуемых элементов, начиная с 0,001% (0,003% для вольфрама), возбуждался при указанных выше условиях при суммарном времени 1 мин. С момента включения дуги спектр фотографировался 15 сек. Затем при продолжающемся горении дуги пластинка быстро передвигалась и спектр фотографировался ниже следующие 15 сек. После этого пластинка перемещалась еще два раза и каждый раз экспонировалась по 15 сек. Таким образом, при возбуждении спектра в течение одной минуты получалось четыре спектра с 15-секундной экспозицией.

Вариант II. При одноминутном испарении пробы в дуге первый спектр экспонировался 30 сек., второй и третий 15 сек.

Вариант III. Первый спектр экспонировался 45 сек., второй 15 сек. при общем минутном возбуждении спектра в дуге.

Вариант IV. Для проб кварцево-полевошпатовой основы (гранита) с содержанием молибдена, свинца, висмута, меди, цинка и сурьмы полное время возбуждения спектра 75 сек., первый спектр фотографировался 60 сек., второй — следующие 15 сек.

Для проб доломитовой основы с содержанием молибдена, олова, свинца, висмута и для проб с содержанием вольфрама в граните полное время возбуждения спектра 2 мин. Первый спектр экспонировался 60 сек., второй — следующие 60 сек.

Целью такого фотографирования спектров было определение скорости испарения известного содержания исследуемых элементов в граните и доломите (табл. 1—3).

ПОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ ПРОБ ДОЛОМИТА АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ

от 0,001 от 0,1%

Содержание, %	Время съемки, сек.	Свинец				Олово			
		2833,07Å		2614,18Å		3175,02Å		2839,99Å	
		I	II *	I	II	I	II	I	II
									Вари
	15	сл	о. сл	о. сл	—	о. сл	—?	—	—
	15	—	—	—	—	—	—	—	—
0,001	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	15	+/сл	сл	о. сл?	—	сл	сл	о. сл	о. сл
	15	о. сл	—	—	—	о. сл	—	—	—
0,003	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	15	+	+	+/сл	+/сл	+	+	+	+
	15	о. сл	—	—	—	+	+	+/сл	+/сл
0,01	15	—	—	—	—	о. сл	о. сл	о. сл	о. сл
	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	15	+	+	+	+	+	+	+	+
	15	+/сл	—	о. сл	—	+	+	+	+
0,03	15	—	—	—	—	+/сл	+	сл	+
	15	—	—	—	—	+/сл	+/сл	сл	сл
	15	+	+	+	+	+	+	+	+
	15	+/сл	+/сл	сл	—	+	+	+	+
0,1	15	—	—	—	—	+	+	+	+
	15	—	—	—	—	+/сл	+/сл	+/сл	+/сл
									Вари
	30	сл	сл	—	о. сл	о. сл	о. сл	—	—?
0,001	15	—	—	—	—	+?	—	—	—
	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	+	+	сл	сл	+	+	сл	+/сл
0,003	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	+	+	+	+	+	+	+	+
0,01	15	—	—	—	—	сл	сл	+/сл	+/сл
	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	+	+	+	+	+	+	+	+
0,03	15	—	—	—	—	+	+	+/сл	+/сл
	15	—	—	—	—	+	+	+/сл	+/сл

* Двухкратная съемка всех проб характеризует воспроизводимость фиксирования спектра.

Таблица 2

СВИНЦА, ОЛОВА, МОЛИБДЕНА И ВИСМУТА ПРИ СОДЕРЖАНИЯХ
(пластинки Л-19—Л-23)

	Молибден				Висмут			
	3170,35Å		3132,59Å		3067,72Å		2897,98Å	
	I	II	I	II	I	II	I	II
ант I								
	сл	—?	сл	о. сл	+/сл	о. сл?	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	+/сл	сл	+/сл	+/сл	+	+	—	—
	сл	—	сл	сл	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	—	о. сл
	+/сл	сл	+/сл	+	—	—	—	—
	+/сл	сл	сл	+/сл	—	—	—	—
	+/сл	сл	о. сл	—?	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	+/сл	+/сл
	+	+	+	+	сл	—	—	—
	+	+	+	+	—	—	—	—
	+	+	+	+	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+/сл	+/сл	—	—
	+	+/сл	+	+/сл	—	—	—	—
	+/сл	+/сл	+/сл	+/сл	—	—	—	—
ант II								
	?	о. сл	сл	сл	+/сл	+/сл	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	+/сл	+	+	+	+	+	—	—
	о. сл	о. сл	о. сл	о. сл	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	сл	сл
	сл	сл	сл	сл	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	—	—	—	—
	+	+	+	+	—	—	—	—

Содержание, %	Время съемки, сек.	Свинец				Олово			
		2833,07 Å		2614,18 Å		3175,02 Å		2839,99 Å	
		I	II	I	II	I	II	I	II
	30	+	+	+	+	+	+	+	+
0,1	15	о. сл	о. сл	—	—	+	+	+	+
	15	—	—	—	—	+	+	+	+
	45	о. сл	о. сл	—	—	о. сл	о. сл	о. сл	о. сл
0,001	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	45	+/сл	+/сл	сл	сл	+	+	+/сл	+/сл
0,003	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	45	+	+	+/сл	+/сл	+	+	+	+
0,01	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	45	+	+	+	+	+	+	+	+
0,03	15	—	—	—	—	+/сл	+/сл	сл	сл
	45	+		+		+		+	
0,1	15	—		—		+		+/сл	

Вари

	60	сл	о. сл	—	—	о. сл	о. сл	о. сл	о. сл
0,001	60	—	—	—	—	—	—	—	—
	60	+/сл	+	сл	о. сл	+	+	+/сл	+/сл
0,003	60	—	—	—	—	—	—	—	—
	60	+	+	+	+	+	+	+	+
0,01	60	—	—	—	—	+	+	сл	—
	60	+	+	+	+	+	+	+	+
0,03	60	—	—	—	—	—	+	—	сл
	60	+		+		+		+	
0,1	60	—		—		+		+/сл	

Вари

Продолжение таблицы 2

Молибден				Висмут			
3170,35Å		3132,59Å		3067,72Å		2897,98Å	
I	II	I	II	I	II	I	II
+	+	+	+	+	+	+	+
+	+	+	+	о. сл	о. сл	—	—
+	+	+	+	—	о. сл	—	—
ант III							
?	о. сл	сл	сл	сл	сл	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	о. сл	о. сл
о. сл	о. сл	о. сл	о. сл	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+/сл	+/сл
сл	сл	сл	сл	—	—	—	—
+		+		+		+	
+		+		—		—	
ант IV							
сл?	сл?	+/сл	сл	+/сл	+/сл	—	—
—	—	сл?	сл?	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	—	—
—	—	о. сл	о. сл	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	о. сл	о. сл
+/сл	+/сл	+/сл	+/сл	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+/сл	+
+	+	+	+	—	—	—	—
+		+		+		+	
+		+		—		—	

Таблица 3

ПОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ ПРОБ ГРАНИТА АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ ВОЛЬФРАМА ПРИ СОДЕРЖАНИИ от 0,003 до 1%

(пластинки Л-24, Л-25, Л-26а, Л-27—Л-32)

Содержание, %	Время съемки, сек.	Вольфрам 2896,45Å I	Вольфрам 2896,45Å II	Вольфрам 2947,38Å I	Вольфрам 2947,38Å II
Вариант I					
0,003	15	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
0,005	15	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
0,01	15	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
0,03	15	сл	о. сл	сл	сл
	15	о. сл	о. сл	о. сл	о. сл
	15	—	—	о. сл	о. сл
	15	—	—	—	—
0,05	15	+/сл	+/сл	+	+
	15	о. сл	сл	сл	сл
	15	—	о. сл	о. сл	о. сл
	15	—	—	—	—
0,1	15	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
0,5	15	+	+	—	—
	15	+	+	—	—
	15	+	+	—	—
1,0	15	+	—	+	—
	15	+	—	+	—
	15	+	—	+	—
	15	+	—	+	—
	15	+	—	+	—
Вариант II					
0,003	30	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
0,005	30	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
0,01	30	—	—	—	о. сл
	15	—	—	—	?
	15	—	—	—	—
0,03	30	+	+	+	+
	15	сл	сл	сл	сл
	15	сл	—	сл	о. сл
0,05	30	+	+	+	+
	15	+/сл	+/сл	+/сл	+/сл
	15	+/сл	+/сл	+/сл	+/сл
0,1	30	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
0,5	30	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
1,0	30	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
Вариант III					
0,003	45	—	—	—	—
	15	—	—	—	—
0,005	45	о. сл?	—	о. сл	о. сл
	15	—	—	—	—
0,01	45	о. сл	сл	о. сл	сл
	15	—	—	—	—
0,03	45	+	+	+	+
	15	сл	о. сл	сл	о. сл
0,05	45	+	+	+	+
	15	+/сл	о. сл	+/сл	сл
0,1	45	+	+	+	+
	15	+/сл	+	+/сл	+
0,5	45	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
1,0	45	+	+	+	+
	15	+	+	+	+
Вариант IV					
0,003	60	о. сл	—	о. сл?	о. сл?
	60	—	—	—	—
0,005	60	сл	о. сл	сл	сл
	60	о. сл	о. сл	о. сл	о. сл
0,01	60	+/сл	+	+/сл	+
	60	+/сл	+/сл	+/сл	+/сл
0,03	60	+	+	+	+
	60	+	+	+	+
0,05	60	+	+	+	+
	60	+	+	+	+
0,1	60	+	+	+	+
	60	+	+	+	+
0,5	60	+	+	+	+
	60	+	+	+	+
1,0	60	+	+	+	+
	60	+	+	+	+

Данные табл. 1 (*вариант I*) показывают, что концентрации свинца 0,001% в граните фиксируется по наиболее чувствительной линии 2833,07Å за первые 15 сек. испарения пробы. В следующие 15 сек. эта концентрация фиксируется с меньшей интенсивностью, а в последующие 15 сек. интенсивность еще меньше. Полное испарение 0,001% свинца протекает за 45 сек., но наиболее интенсивное испарение и возбуждение спектра свинца происходит в начале фотографирования спектра за первые 15 сек. Это подтверждается также и появлением в этом спектре на пределе чувствительности линии свинца 2614,18Å.

Концентрации от 0,003 до 0,03% испаряются более продолжительно и фиксируются по линии 2833,07Å через каждые 15 сек. (при минутном возбуждении спектра). Здесь также проявляется большее почернение линии за первые 15 сек. и постепенное ослабление в последующие интервалы съемки. По менее чувствительной линии свинца 2614,18Å это видно более наглядно (в таблицах заметное уменьшение почернения линии указано стрелкой).

Содержание 0,001% олова в граните за первые 15 сек. возбуждения спектра фиксируется на пределе чувствительности лучше по линии 3175,02Å. Содержание 0,003% определяется по линиям олова 3175,02; 2839,99 и 3034,12Å. Наибольшее почернение этих линий, как и для свинца, отмечено за первые 15 сек. экспонирования и постепенное ослабление в последующее время испарения навески.

Молибден при содержании 0,001% в граните фиксируется за 15 сек. экспозиции слабым появлением линии 3170,35 и 3132,59Å. В последующее время испарения интенсивность несколько уменьшается, но сохраняется до конца минуты. Концентрация молибдена выше 0,001% фиксируется примерно одинаково за каждый 15-секундный интервал в течение одной минуты, что свидетельствует о постепенном поступлении паров молибдена в дугу.

Висмут при содержании 0,001% фиксируется по линии 3067,72Å за первые 15 сек. экспозиции. За это время такое содержание висмута почти полностью испаряется из навески нижнего электрода, так как в последующие 15 сек. экспозиции линия 3067,72Å отмечается очень неуверенно. Концентрации висмута выше 0,001% также подтверждают, что спектр висмута фиксируется, главным образом, за первые 15 сек. В последующие 15 сек. линия 3067,72Å появляется заметно слабее. Аналогично за 15 сек. появляется линия висмута 2897,98Å при содержании 0,03% (0,01% висмута по этой линии фиксируется неуверенно).

Последовательное фотографирование спектров с интервалами по 15 сек. показывает, что содержание 0,001% свинца, олова, молибдена и висмута в граните фиксируется по наиболее чувствительным линиям в основном за 15 сек. Концентрации 0,003% и выше свинца, олова, молибдена и висмута в граните определяются за первые 15 сек. экспозиции спектра более уверенно.

Из этой же табл. 1 (вариант II) наглядно видно, что за первые 30 сек. возбуждения и фотографирования спектра содержание в пробе 0,001% свинца, олова, молибдена и висмута в граните испаряется почти полностью. Содержание 0,003% и выше также более полным почернением фиксируется за первые 30 сек. экспозиции. Вариант III, когда непрерывное время от начала возбуждения спектра составляет 45 сек., практически не отличается от второго, когда проба испаряется 30 сек.

от начала включения дуги. Следовательно, исследуемые содержания свинца, олова, молибдена и висмута в граните испаряются в угольной дуге и фиксируются в спектре гранита почти полностью в первые 30 сек. возбуждения спектра. Поэтому вариант IV, где спектр исследуемых проб непрерывно возбуждается одну минуту, практически не отличается от второго и третьего.

Аналогичным образом получена характеристика появления в спектре проб гранита аналитических линий цинка, сурьмы, меди и свинца (совместно с этими элементами) при содержании указанных элементов от 0,001 до 0,1%. Съемка всех спектров выполнена дважды, что позволяет судить о хорошей воспроизводимости всех вариантов экспозиций фиксирования спектра исследуемых проб (с целью сокращения эта таблица не приводится). Условия возбуждения спектра и варианты интервалов времени те же, что и для табл. 1. Соответствующие линии свинца (2833,07 и 2614,18Å) также появляются уже в первые 15 сек. фиксирования спектра.

Медь при содержаниях примерно 0,001% и выше фиксируется при всех вариантах интервалов времени экспонирования спектра. Возможно присутствие меди и свинца в «пустом» граните в количествах, близких к порогу чувствительности анализа — следов.

Цинк за 15 сек. фиксируется, начиная с 0,1%, при этом полного испарения его из навески не происходит, хотя интенсивность линии (почернение) 3345,02Å в первые 15 сек. больше, чем в последующие интервалы времени. При 30-секундной экспозиции испаряется бо́льшая часть цинка и по этой же линии фиксируется содержание 0,03%. За 45 сек. цинк испаряется, видимо, полностью, фиксируется так же, как и за 30 сек., начиная с 0,03%. При экспозиции в 60 сек. цинк фиксируется как и за 45 сек.

Уверенное определение сурьмы, начиная с 0,03%, фиксируется по линии 2598,06Å при экспозиции 30 сек. При этом содержание сурьмы 0,1% фиксируется еще и в последующие 15 сек. испарения пробы. Полное испарение сурьмы исследуемых содержаний из навески протекает за 45 сек., при этой экспозиции неуверенно фиксируется 0,01% сурьмы. Так же неуверенно определяется 0,01% сурьмы и при 60 сек.

Табл. 2 характеризует поведение аналитических линий свинца, олова, молибдена и висмута в спектре проб доломита в зависимости от указанных выше интервалов времени экспозиции. Пробы доломита испаряются в дуге менее спокойно, чем граниты; иногда наблюдается частичный выброс вещества из канала нижнего электрода. За первые 15 сек. испарения пробы 0,001% свинца, олова, молибдена и висмута фиксируются на пределе чувствительности слабым появлением линий и в последующее время фотографирования спектра эти линии не появляются. В пробах гранита при этих же содержаниях линии названных элементов появляются и в последующее время фотографирования спектра при непрерывном горении дуги. Особенно эта разница заметна на появлении линий свинца и молибдена. Более высокая чувствительность определения рассматриваемых элементов в граните еще нагляднее видна при сравнении спектров проб с содержанием 0,003% свинца, олова, молибдена и висмута в граните и доломите (табл. 1 и 2). В граните линии этих элементов за первые 15 сек. имеют резкое начертание и достаточно интенсивны в последующие 15 сек. съемки спектра (несколько слабее для олова). В доломите же в первые 15 сек. эти линии значительно слабее и не появляются в последующее время. Об этом свидетельствует также и более резкий спад почернения соответствующих линий в доло-

мите в следующее за первыми 15 сек. время для более высоких содержаний. Уменьшение чувствительности определения свинца, олова, молибдена и висмута в пробах доломита по сравнению с определениями этих же элементов в граните наблюдается и для других экспозиций. Однако здесь так же, как и для гранита, характерно, что появление линий свинца, олова, молибдена и висмута при экспозиции в 30 сек. практически не отличается от фиксирования линий при длительности фотографирования 45 и 60 сек.

Табл. 3 определяет поведение в спектре проб гранита линий вольфрама, двукратная съемка свидетельствует о хорошей воспроизводимости спектра. Как видно из табл. 3, за первые 15 сек. вольфрам фиксируется только с 0,03% по линиям 2947,38 и 2896,45Å.

При длительности фотографирования 30 сек. неуверенно фиксируется 0,01% вольфрама по линии 2947,38Å. При этом большая часть вольфрама возбуждается в начальный момент фотографирования спектра. Это лучше видно на более высоких содержаниях вольфрама по уменьшению почернения линий в последующие интервалы испарения пробы в дуге (последовательность полного испарения вольфрама в дуге показал А. К. Русанов [3, стр. 135]. За 45 сек. от начала включения дуги фиксируется 0,005% содержания вольфрама по очень слабому появлению линии 2947,38Å и на пределе чувствительности по линии 2896,45Å. При экспозиции 60 сек. неуверенно определяется 0,003% вольфрама, но все же заметно очень слабое почернение двух линий. Содержание вольфрама 0,005% фиксируется как в первые, так и в последующие 60 сек. непрерывного испарения пробы, но с заметным ослаблением линий во второй половине испарения.

Как указывалось выше, для оценки интенсивности линий фотографируемых спектров пробы использовали наиболее простой способ (без приборов фотометрирования), часто применяемый при спектральном анализе металлометрических проб — метод появления и усиления спектральных линий. Этот способ оценки интенсивности линий, доступный каждой спектральной лаборатории, в том числе и временной — полевой, позволяет более просто, пользуясь только просмотром спектров (через лупу, микроскоп или спектропроектор), сравнивать результаты фотографирования спектров при различных экспозициях, но возбуждаемых в практически одинаковых условиях.

Для большей наглядности, рассмотренные выше результаты фотографирования спектров при разных экспозициях представлены в виде таблиц (4—6) появления и усиления линий на примере свинца, олова и молибдена в зависимости от содержания.

Как видно из сравнений, приведенных в табл. 4 как для гранита, так и доломита, появление и усиление линий свинца, полученных при длительности фотографирования спектра в 30 сек., практически не отличается от появления и усиления этих же линий при экспозициях 45 и 60 сек. (за 15 сек. несколько слабее, но фиксируются также все концентрации).

Для олова и молибдена (табл. 5, 6), как и для свинца, видно, что содержание 0,001% в граните и доломите фиксируется и за 15 сек. (слабым появлением линий), а за 30 сек. зависимость появления и усиления линий этих элементов от содержания в граните (также и в доломите) фиксируется как за 45 и 60 сек.

Из сравнения таблиц появления и усиления линий в спектре проб гранита и доломита (табл. 4—6) следует, что общее понижение чувствительности определения свинца, олова и молибдена в доломите по

Таблица 4

ПОЯВЛЕНИЕ И УСИЛЕНИЕ ЛИНИЙ СВИНЦА, Å

Содержание свинца, %	Время экспозиции, сек.	2833,07	2614,18	2663,16	2476,38	2393,79
В спектре проб гранита						
Вариант I						
0,001	15	+/сл	о. сл	—	—	—
0,003	15	+	о. сл	—	—	—
0,01	15	+	+/сл	—	—	—
0,03	15	+	+	сл	—	—
Вариант II						
0,001	30	+	сл	—	—	—
0,003	30	+	сл	—	—	—
0,01	30	+	+	сл	—	—
0,03	30	+	+	+	о. сл	—
Вариант III						
0,001	45	+	сл	—	—	—
0,003	45	+	+/сл	—	—	—
0,01	45	+	+	сл	—	—
0,03	45	+	+	+	о. сл	—
Вариант IV						
0,001	60	+	сл	—	—	—
0,003	60	+	+/сл	—	—	—
0,01	60	+	+/	сл	—	—
0,03	60	+	+	+	о. сл	—

Содержание свинца, %	Время экспозиции, сек.	2833,07	2614,18	2663,16	2476,38	2393,79
В спектре проб доломита						
Вариант I						
0,001	15	о. сл	—	—	—	—
0,003	15	сл	о. сл	—	—	—
0,01	15	+	+/сл	о. сл?	—	—
0,03	15	+	+	сл	—	—
0,1	15	+	+	+	сл	—
Вариант II						
0,001	30	о. сл	—?	—	—	—
0,003	30	+/сл	сл	—	—	—
0,01	30	+	+/сл	сл	—	—
0,03	30	+	+	+	о. сл	—
0,1	30	+	+	+	+/сл	о. сл
Вариант III						
0,001	45	о. сл	—?	—	—	—
0,001	45	+/сл	сл	—	—	—
0,01	45	+	+/сл	сл	—	—
0,03	45	+	+	+	о. сл	—
0,1	45	+	+	+	+/сл	о. сл
Вариант IV						
0,001	60	о. сл	—?	—	—	—
0,003	60	+/сл	сл	—	—	—
0,01	60	+	+/сл	сл	—	—
0,03	60	+	+	+	о. сл	—
0,1	60	+	+	+	+/сл	о. сл

Таблица 5

ПОЯВЛЕНИЕ И УСИЛЕНИЕ ЛИНИЙ ОЛОВА, Å

Содержание олова, %	Время экспозиции, сек.	3175,02	2839,99	2429,49	2421,69
В спектре проб гранита					
Вариант I					
0,001	15	о. сл	—	—	—
0,003	15	сл	о. сл	—	—
0,01	15	+	+	—	—
0,03	15	+	+	о. сл	—
Вариант II					
0,001	30	+/сл	сл	—	—
0,003	30	+	+/сл	—	—
0,01	30	+	+	о. сл	—
0,03	30	+	+	+/сл	сл

Содержание олова, %	Время экспозиции, сек.	3175,02	2839,99	2429,49	2421,69
Вариант III					
0,001	45	+/сл	сл	—	—
0,003	45	+	+	—	—
0,01	45	+	+	о. сл	—
0,03	45	+	+	+	сл
Вариант IV					
0,001	60	+/сл	сл	—	—
0,003	60	+	+	—	—
0,01	60	+	+	о. сл	—
0,03	60	+	+	+	сл

Продолжение таблицы 5

Содержание олова, %	Время экспозиции, сек.	3175,02	2839,99	2429,49	2421,69
В спектре проб доломита					
Вариант I					
0,001	15	о. сл?	—	—	—
0,003	15	сл	о. сл	—	—
0,01	15	+	+/сл	—	—
0,03	15	+	+	о. сл?	—
0,1	15	+	+	+/сл	сл
Вариант II					
0,001	30	о. сл	о. сл?	—	—
0,003	30	+/сл	сл	—	—
0,01	30	+	+	о. сл	—
0,03	30	+	+	+/сл	о. сл
0,1	30	+	+	+	+/сл
Вариант III					
0,001	45	о. сл	о. сл	—	—
0,003	45	+/сл	+/сл	—	—
0,01	45	+	+	о. сл	—
0,03	45	+	+	+/сл	о. сл
0,1	45	+	+	+	+/сл
Вариант IV					
0,001	60	о. сл	о. сл	—	—
0,003	60	+	+/сл	—	—
0,01	60	+	+	о. сл	—
0,03	60	+	+	+/сл	о. сл
0,1	60	+	+	+	+/сл

Таблица 6

ПОЯВЛЕНИЕ И УСИЛЕНИЕ ЛИНИЙ МОЛИБДЕНА, Å

Содержание молибдена, %	Время экспозиции, сек.	3170,35	3193,97	3112,12	2816,15
В спекторе проб гранита					
Вариант I					
0,001	15	о. сл	—	—	—
0,003	15	+/сл	сл	—	—
0,01	15	+	+	—	—
0,03	15	+	+	сл	—
Вариант II					
0,001	30	+/сл	сл	—	—
0,003	30	+	+/сл	—	—
0,01	30	+	+	сл	—
0,03	30	+	+	+	сл
Вариант III					
0,001	45	+/сл	сл	—	—
0,003	45	+	+	о. сл	—
0,01	45	+	+	сл	—
0,03	45	+	+	+	сл
Вариант IV					
0,001	60	+/сл	сл	—	—
0,003	60	+	+	сл	—
0,01	60	+	+	+/сл	—
0,03	60	+	+	+	сл

Содержание молибдена, %	Время экспозиции, сек.	3132,59*	3193,97	3112,12	2816,15
В спектре проб доломита					
Вариант I					
0,001	15	сл	—	—	—
0,003	15	+/сл	о. сл	—	—
0,01	15	+	+	—	—
0,03	15	+	+	о. сл	—
0,1	15	+	+	+/сл	—
Вариант II					
0,001	30	сл	—	—	—
0,003	30	+/сл	сл	—	—
0,01	30	+	+	—	—
0,03	30	+	+	о. сл	—
0,1	30	+	+	+/сл	о. сл?
Вариант III					
0,001	45	сл	—	—	—
0,003	45	+/сл	сл	—	—
0,01	45	+	+	—?	—
0,03	45	+	+	сл	—
0,1	45	+	+	+	о. сл?
Вариант IV					
0,001	60	сл	—	—	—
0,003	60	+/сл	сл	—	—
0,01	60	+	+	—	—
0,03	60	+	+	сл	—
0,1	60	+	+	+	о. сл

* Линия 3132,59 используется для проб доломита вместо линии 3170,35Å, которой здесь мешает линия кальция (основы).

сравнению с определением этих же элементов в граните, наблюдается для всех интервалов времени фотографирования спектра (чувствительность определения рассматриваемых элементов в доломите, как и в граните, также не увеличивается при увеличении экспозиции после 30 сек.). Как видно, это понижение чувствительности связано с влиянием состава проб и не зависит от времени фотографирования спектра (после 30 сек.).

Проведенные на достаточно большом фактическом материале эксперименты показывают, что минимальное время фотографирования спектра проб, при котором сохраняется необходимая чувствительность анализа для определения олова, свинца, висмута, сурьмы, меди, цинка, в пробах кварцево-полевошпатового состава и молибдена, олова, свинца, висмута, в пробах кальцито-доломитового состава может быть в пределах 15—30 сек., для вольфрама — около 1 мин. Полученные данные представляют интерес с точки зрения обоснования повышения производительности спектрального анализа металлометрических проб за счет уменьшения времени фотографирования спектра при неполном испарении пробы из канала угольного электрода.

Использованная литература

1. Смирнов В. И. Проблемы поисков рудных месторождений, не имеющих выходов на поверхность земли. «Сов. геология», 1955, сб. 49.
2. Соловов А. П. Поисковая металлометрическая съемка. «Сов. геология», 1955, сб. 49.
3. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолиздат, 1948.
4. Смирнов В. И. Геологические основы поисков и разведок рудных месторождений. Изд. МГУ, 1954.
5. Магакьян И. Г. Рудные месторождения. Госгеолтехиздат, 1955.
6. Прокофьев В. К. Возможности спектрального анализа редких и малых металлов в породах и рудах. «Проблемы сов. геологии», 1936, т. 6, № 8.