

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ПОИСКОВ И ОПРОБОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СВИНЦОВЫХ РУД

**(к вопросу о количественном определении элементов в породах
и рудах на основе люминесцентного анализа)**

И. С. Цигельман

Количественное определение элементов в породах и рудах широко проводится на основе химического и физико-химических методов анализа.

Физико-химические методы при количественных анализах представлены главным образом спектральным и полярографическим методами. Люминесцентный же метод в этих целях утилизируется, в основном, как частный прием количественного минералогического анализа [1].

Количественный минералогический анализ с привлечением люминесцентного метода базируется на свойстве люминесценции некоторых минералов при облучении катодными, ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами. Так, на основе использования катодной люминесценции шеелита проводится количественное определение его в шеелитовых рудах и концентратах [2].

Использование люминесценции в геологии, главным образом для минералогического анализа, соответственно ориентировало работы по созданию люминесцентной аппаратуры: катодной установки [3] и люминесцентного минералоскопа для диагностики люминесцирующих минералов в полевых условиях; полевого люминоскопа [5] для поисков люминесцирующих минералов и других приборов. Вместе с тем, большинство элементов представлено ограниченным количеством люминесцирующих минералов. Поэтому лишь в частных случаях, когда руда содержит только люминесцирующие минералы данных элементов, можно отождествлять количественный минералогический анализ с количественным определением этих элементов.

При анализе же руд, содержащих, кроме люминесцирующих, нелюминесцирующие минералы тех или иных элементов, результаты количественного определения последних на основе минералогического анализа будут занижены.

С целью расширения возможностей количественного люминесцентного анализа минералов выполнен ряд работ по превращению нелюминесцирующих минералов в люминесцирующие соединения. Так, на основе химической обработки нелюминесцирующих вольфрамита и гюбнерита предложен количественный люминесцентный анализ этих минералов [6]. Таким образом, и в этом случае выполняется количественный минералогический анализ, но только с использованием искусственно вызванной люминесценции минералов.

Однако люминесцентный метод может быть использован не только для диагностики минералов и минералогического анализа, но и как самостоятельный физико-химический метод количественного определения элементов в породах и рудах.

Эти возможности раскрываются, если наряду с химической обработкой минералов, пород и руд использовать, например, фотолюминесценцию ионов некоторых тяжелых металлов в растворах их солей.

Исследованием люминесценции неорганических веществ установлено, что соли многих металлов обладают способностью флюоресцировать в растворе. Между тем это обстоятельство в целях анализа широко не используется. Так, в опубликованной в 1948 г. монографии, посвященной систематизации методов качественного и количественного анализов, М. А. Константинова-Шлезингер пишет о флюоресценции в растворе свинцовых солей галлия, олова и свинца: «Возможно, что эта флюоресценция может быть использована для целей анализа... Однако, насколько нам известно, дальнейших шагов в этом направлении сделано не было» [7].

В 1952 г. нами были выполнены работы с целью использования флюоресценции солей в растворах для целей количественного определения элементов в породах и рудах на примере свинца. Последовательными этапами этих работ являлись: 1) превращение нелюминесцирующих свинцовых минералов в люминесцирующие; 2) разработка методики количественного определения свинца в породах и рудах на основе люминесцентного анализа применительно к поискам и предварительной разведке свинцовых руд; 3) опробование этой методики на месторождениях свинцовых руд.

При этом удалось вплотную подойти к главной цели — массовому внедрению этой методики в процесс геолого-поисковых и геолого-разведочных работ. Все эти этапы работ были выполнены в полевых условиях, на примере одного из районов полиметаллических месторождений Казахстана.

1. Перевод нелюминесцентных свинцовых минералов в люминесцирующие соединения

Изучение люминесценции минералов свидетельствует о том, что свинцовые минералы в естественном виде относятся к числу нелюминесцирующих. Вместе с тем, в работах, посвященных вопросу фотолюминесценции чистых солей свинца в растворах [8, 9], указывается, что эти растворы, не люминесцирующие сами по себе, при добавлении в раствор хлоридов, соляной кислоты и щелочей флюоресцируют в коротких ультрафиолетовых лучах зеленым цветом. Целью этих работ являлось изучение структуры растворов — одного из вопросов физической химии. Нами результаты этих исследований были привлечены для решения геологических задач — диагностики свинцовых минералов, поисков и опробования свинцовых руд.

Базируясь на результатах этих работ [8, 9], вызвали флюоресценцию чистых солей — $PbSO_4$ и $PbCO_3$ — в растворе. Рассматривая англезит и церуссит как природные аналоги этих солей, для них описанным ниже способом получили соответствующий эффект.

Следует отметить, что при определенных условиях химической обработки аналогично англезиту и церусситу люминесцирует галенит.

При других условиях по эффекту люминесценции можно отличить эти минералы друг от друга и каждый из них — от вульфенита.

Это указывает на возможность применения люминесцентного метода для диагностики отдельных свинцовых минералов и выделения минералов свинца среди минералов других элементов.

Как известно, характер люминесценции данного минерала может быть свойственен и другим минералам. Однако, как справедливо отмечает Е. Г. Разумная для естественно-люминесцирующих минералов, «...трудно ожидать такого совпадения, чтобы в одном минеральном комплексе находились два различных минерала, светящихся совершенно одинаково. Наоборот, минералы, вообще близкие по характеру люминесценции, становятся различными, когда их наблюдают одновременно» [2].

2. Методика количественного определения свинца в породах и рудах на основе люминесцентного анализа применительно к поискам и предварительному опробованию

Свинец в породах и рудах содержится преимущественно в форме сульфидов, карбонатов и в меньшей степени сульфатов. Сульфиды типичны для гипогенных руд, сульфаты и карбонаты — для гипергенных. Обычным минералом гипогенных свинцовых руд является галенит. В процессе окисления галенит превращается в англезит, который в карбонатной обстановке переходит в церуссит [10].

Положительные результаты определения условий, при которых галенит, англезит и церуссит превращаются в люминесцирующие соединения, имеющие идентичный по цвету эффект люминесценции, позволили перейти к непосредственному анализу проб на свинец. Исходным материалом для анализа являлась порошковая проба. Навеска пробы обрабатывалась комбинацией кислот, хлоридов, щелочей и некоторых недефицитных органических соединений. Сочетание этих растворителей и реактивов, их концентрация и объем определяются требованиями, предъявляемыми к анализу. Это сочетание осложняется по мере увеличения требований к точности количественных определений. Анализ, в частности, может быть выполнен капельно-флюоресцентным методом на фильтровальной бумаге [11]. Для возбуждения флюоресценции используется источник коротковолновых ультрафиолетовых лучей.

При количественном определении свинца в пробах в основном используется пропорциональная зависимость интенсивности флюоресценции капель на фильтровальной бумаге от содержания свинца в пробах, из растворов которых эти капли взяты.

Методика количественных определений свинца на основе люминесцентного анализа видоизменяется в соответствии с общими требованиями, предъявляемыми к количественным методам анализа пород и руд, т. е. зависит от тех геологических задач, к разрешению которых эти методы привлекаются. Так, при поисках и на первых стадиях изучения месторождений наибольшее значение приобретает методика экспресс-анализа, позволяющая приближенно, но в короткий срок и в большом количестве проб дать количественную оценку содержания ценных элементов и в первую очередь тех, которые являются главным объектом поисков. При опробовании же руд на стадии разведки месторождений требуется количественное определение тех или иных элементов с высокой точностью.

С другой стороны, в зависимости от характера пород и руд района (элювиально-делювиальные отложения, коренные породы, окисленные или сульфидные руды) меняются интервалы концентраций, внутри которых необходимо провести приближенные или точные количественные определения, причем эти интервалы всегда ограничены концентрациями,

ниже которых они не представляют практического интереса и выше которых в данном типе пород и руд не встречаются.

Рассматривая с этих позиций применение люминесцентного метода при поисках полиметаллических месторождений в указанном районе, можно выделить следующие характерные для него особенности:

1) наибольший интерес полиметаллические месторождения представляют с точки зрения содержания в них свинца;

2) ореолы рассеяния рудных тел наиболее четко проявляются по свинцу.

Учитывая, кроме того, что обнаружение свинца вместе с тем указывает на наличие в районе цинка «обычайшего спутника свинца в гипогенных рудах» [10], анализ проб из рыхлых отложений проводится в первую очередь на свинец;

3) содержание свинца в элювии-делювии ниже 0,005—0,01% не представляет поискового интереса, являясь нормальным полем (фоном) рыхлых отложений по свинцу;

4) максимальные концентрации свинца в элювиально-делювиальных отложениях, как правило, не превышают 1%;

5) ореолы по свинцу четко выделяются при полуколичественном его определении в соотношениях 1 : 3 : 5 : 10.

Таким образом, при поисках полиметаллических месторождений в данном районе требуются полуколичественные определения содержания свинца в элювии-делювии в следующих интервалах: 0,003; 0,005; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1 и 3%.

В соответствии с этими требованиями применялась следующая методика определения свинца в элювии-делювии на основе люминесцентного анализа (при выполнении работ капельно-флюоресцентным методом). В выбранных постоянных условиях работ (величина навески, условия перевода порошковых проб в раствор, состав, концентрация и объем реактивов, сорт фильтровальной бумаги и т. д.) составлялась эталонная люминограмма.¹

Эталонами служили пробы из элювиально-делювиальных отложений с перечисленными выше содержаниями свинца. Выбор эталонных проб может быть произведен следующим образом.

По нескольким профилям вкрест рудных тел, с достаточным удалением от них в область вмещающих пород (примерная длина профиля 200—300 м), отбираются пробы через 5—10 м со сгущением до 1—2 м вблизи рудных тел. Пробы анализируются на свинец на основе спектрального и (для контроля) химического анализов. Те из них, в которых содержание свинца не более чем на 20—25% отличается от концентраций 0,003; 0,005; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1 и 3%, принимаются за эталонные пробы. При отсутствии эталонов с перечисленными концентрациями они могут быть приготовлены из проб с более высоким содержанием свинца и «пустых» (меньше 0,001%) проб.

Для получения эталонной люминограммы эталонные пробы обрабатываются несколькими комбинациями растворителей и реактивов, и капли образующихся при этом растворов наносятся на фильтровальную бумагу в порядке, показанном на рис. 1. Комбинации растворителей и реактивов (различные их концентрации и объем) выбираются таким образом, чтобы по цвету и интенсивности люминесценций можно было надежно охарактеризовать по вертикали каждую из эталонных концентраций свинца. Так, на одной из используемых нами эталонных люми-

¹ Термин *люминограмма* предлагается нами по аналогии с термином *спектрограмма*, употребляемом в спектральном анализе.

нограмм, схематически представленной на рис. 1, в направлении, указанном горизонтальной стрелкой, с увеличением процента содержания свинца происходит изменение цвета люминесценции от буровато-зеленого, через зеленый к изумрудно-зеленому с одновременным увеличением яркости свечения. В направлении, указанном вертикальной стрелкой, яркость свечения перечисленных цветов убывает. Таким образом, эталонная люминограмма составляется по принципу появления, изменения и усиления эффекта люминесценции, напоминая эталонные спектрограммы, полученные по методу появления и усиления спектральных линий с использованием ступенчатого ослабителя (в связи с чем и введен термин люминограмма).

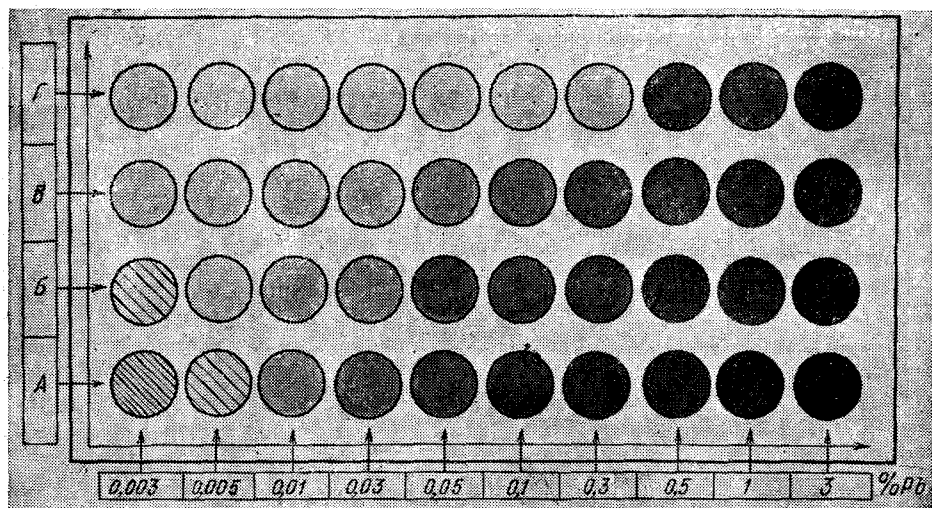


Рис. 1. Схема эталонной люминограммы:

А, В, В, Γ — серии комбинаций растворителей и реактивов (концентраций и объемов)

Анализ проб проводится в тех же условиях, в которых составлена эталонная люминограмма. Определение процентного содержания свинца в пробах ведется путем визуального сопоставления эффекта люминесценции анализируемых проб с эталонной люминограммой.

Заметим, что более точные количественные определения могут быть выполнены путем измерения интенсивности флюоресценции с помощью фотометров, фотоэлементов, калориметров и другой аппаратуры. Однако нами проводилась визуальная оценка интенсивности флюоресценции (визуальное фотометрирование), поскольку она проще, не требует дополнительной аппаратуры и удовлетворяет сформулированным выше требованиям полуколичественного анализа при поисках месторождений свинцовых руд.

Интервалы концентраций, выделение которых требуется при поисках, указаны выше. При предварительном опробовании горных выработок, вскрывших зоны с полиметаллическим оруденением, в условиях рассматриваемого района необходимо выполнить приближенную оценку концентраций свинца с интервалами: меньше 0,1; 0,1; 0,3; 0,5; 1, 3% и больше 3%. Для этих условий представлялось возможным пользоваться эталонной люминограммой, приведенной на рис. 1.

На первой стадии поисков и опробования, когда допускается расширение диапазона возможных концентраций (0,003—3%) на более

грубые интервалы, чем это указано на рис. 1, для анализа можно воспользоваться лишь одной-двумя сериями комбинаций растворителей и реактивов (А, Б, В или Г, рис. 1). В этом случае мы имеем пример упрощенной люминограммы в отличие от нормальной, позволяющей расчленять диапазон концентраций от 0,003 до 3% на интервалы, перечисленные на рис. 1. Ограничение анализа получением упрощенной люминограммы ускоряет производство количественных определений. При этом составление нормальной люминограммы требуется лишь для уточнения содержаний свинца внутри интервалов, выделенных упрощенной люминограммой.

3. Опытные работы на месторождениях свинцовых руд

Опытное опробование возможностей проведения поисков свинцовых руд на основе люминесцентного анализа было проведено на примере трех полиметаллических месторождений, из которых два расположены в пределах одного рудного поля, третье — относится к другому рудному полю.

При определении концентраций свинца в элювии-делювии для первых двух месторождений удалось воспользоваться одной эталонной люминограммой. Для третьего месторождения потребовалось исключение ряда серий из этой люминограммы и дополнение ее новыми сериями. Указывая на принципиальную правильность выбранной методики, этот факт вместе с тем предостерегает от стандартного подхода к интерпретации, не учитывающей конкретных геологических условий. Новые геологические условия принимаются во внимание при проведении спектрального анализа, когда проверяется и корректируется таблица появления и усиления линий. Это же должно быть учтено при составлении и использовании эталонной люминограммы.

Поисковые возможности люминесцентного метода иллюстрируются рис. 2, где приведены результаты количественного определения свинца на основе люминесцентного анализа по одному из типичных для этих месторождений профилей, отражающих порядок концентраций свинца в элювии-делювии и специфичность геологического строения и характера рудных тел.

Выяснение возможностей люминесцентного метода анализа на свинец при опробовании горных выработок проводилось на примере канав, вскрывших окисленную часть рудных тел с полиметаллическим оруденением. Графики содержаний свинца по результатам люминесцентного анализа при опробовании одной из канав приведены на рис. 3. При интерпретации результатов люминесцентного анализа на свинец (рис. 2 и 3) использовалась нормальная эталонная люминограмма. Содержание свинца оценивалось до половины указанных на рис. 1 концентраций.

Для сравнения результатов анализа на основе люминесцентного и спектрального методов процентное содержание свинца в пробе определялось параллельно по обоим методам (рис. 2, 3).

Как видно на рис. 2, результаты анализа на свинец спектральным и люминесцентным методами качественно идентичны: в обоих случаях рудные тела и содержащие свинец породы четко отмечаются повышенными концентрациями свинца в элювии-делювии. Результаты количественных определений свинца спектральным и люминесцентным методами в пробах из канав (рис. 3) и элювиально-делювиальных отложений (рис. 2) наиболее существенно отличаются для концентраций свыше 0,1%.

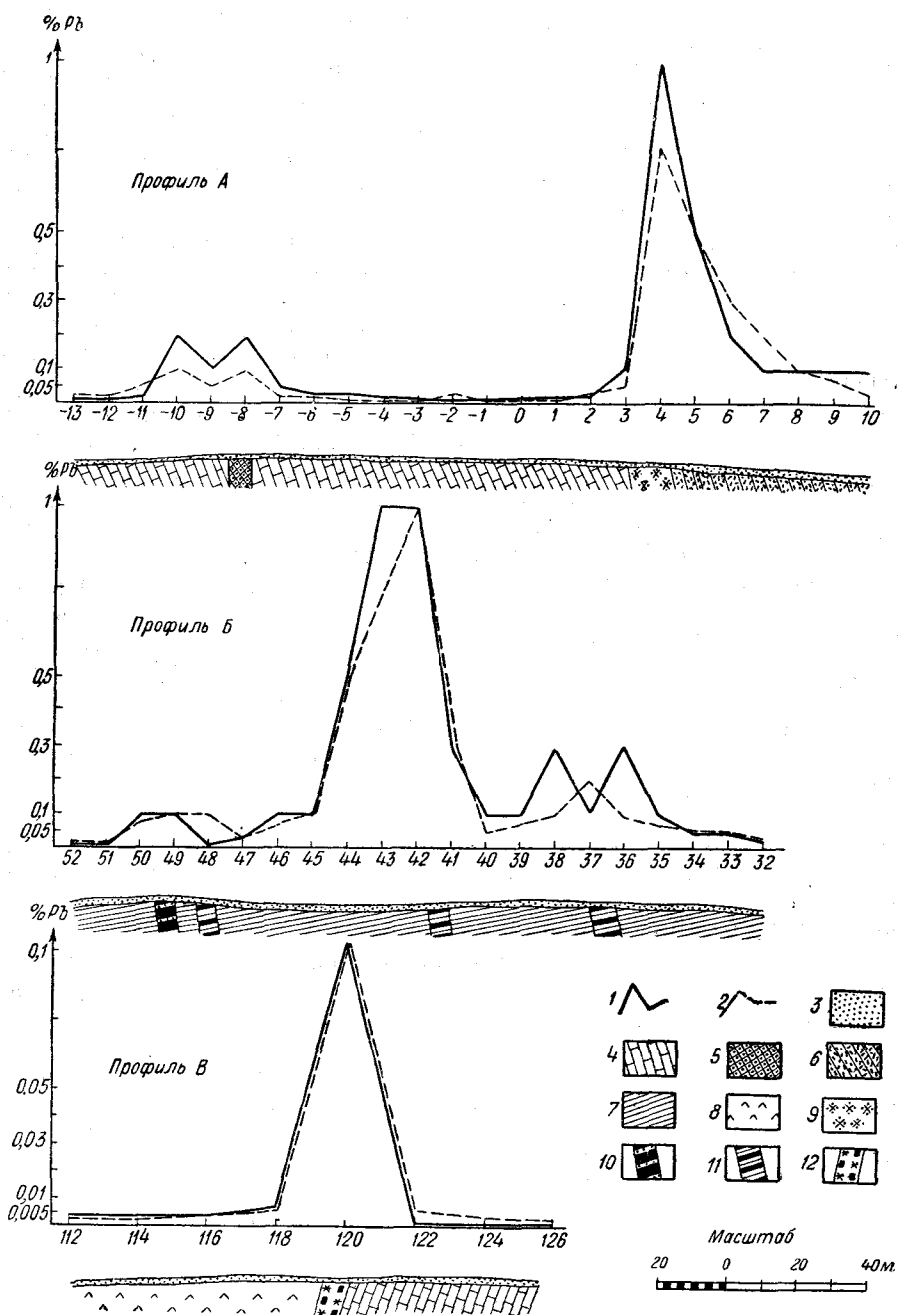


Рис. 2. Графики содержания свинца в элювии-делювии по результатам спектрального 1 и люминесцентного 2 анализов; 3 — элювиально-делювиальные отложения; 4 — известняки; 5 — вторичные кварциты по известнякам с вкрапленностью галенита; 6 — основные эффузивы и кристаллические сланцы; 7 — кремнисто-глинистые сланцы; 8 — диориты; 9 — рудное тело (скарны с галенитом и свинцовыми охрами); 10 — рудное тело (баритовая жила с галенитом) 11 — сланцы, перемежающиеся с баритовыми содержащими свинец породами; 12 — рудное тело (скарнированные известняки с окисленными свинцовыми рудами)

Для оценки точности определения спектральным и люминесцентным методами указанных на рис. 1 концентраций свинца построены вариационные кривые расхождений повторных анализов на свинец (рис. 4).

Как видно из рис. 4, вариационная кривая для люминесцентного анализа имеет более резко выраженный максимум, чем для спектрального. При люминесцентном анализе 80% площади вариационной кривой лежит между абсциссами $+0,5$ и $-0,5$ интервала, а при спектральном — между $+1$ и -1 интервал, т. е. для люминесцентного анализа наиболее вероятным является расхождение в повторных анализах на $\pm 0,5$ интервала, а для спектрального анализа на ± 1 интервал. Таким образом, величина расхождений в анализах и, соответственно, точность количественных определений свинца в интервалах, указанных на рис. 1, на основе люминесцентного анализа в целом выше, чем на основе спектрального.

Ограниченное количество повторных анализов не позволяет построить вариационные кривые их расхождений для случаев высоких и низких концентраций свинца в пробах. Некоторой иллюстрацией к этому может служить рис. 5, на котором показаны результаты повторных анализов спектральным и люминесцентным методами по участкам профилей А (рис. 2) и Г (рис. 3), где отмечаются как высокие, так и низкие содержания свинца в пробах. Из рис. 5 следует, что расхождение в результатах повторных анализов спектральным методом, выраженное в перечисленных на рис. 4 интервалах, имеет место в равной мере для всего диапазона концентраций (от 0,003 до 3%), в то время как для люминесцентного метода эти расхождения наблюдаются только в диапазоне 0,003—0,05%. В этом диапазоне концентраций величина расхождения в повторных анализах для спектрального и люминесцентного методов примерно одинакова.

При концентрациях свинца свыше 0,05% расхождения в повторных определениях стоящих выше интервалов (0,1; 0,3; 0,5; 1; 3%) при люминесцентном анализе практически не имеют места, в то время как в спектральном анализе они отмечаются в той же мере, как при концентрациях свинца менее 0,05%.

Таким образом, при анализе проб, содержащих более 0,1% свинца, данные люминесцентного анализа точнее, чем спектрального. Здесь, повидимому, сказывается химическая природа предлагаемой методики с ее преимуществами перед спектральным методом при анализе проб с высокими концентрациями элементов. Практическое же совпадение при сформулированных выше условиях результатов повторных анализов люминесцентным методом указывает на возможность выделения этим методом более дробных градаций количественного содержания в интервале 0,1—3%, чем 0,1; 0,3; 0,5; 1; 3%.

Это дает основание для вывода (предварительного), что при поисках свинцовых руд на основе анализа на свинец люминесцентный метод имеет равные возможности (в смысле точности анализа) со спектральным в случаях низкого фона по свинцу (0,001—0,003%) и невысоких аномальных концентраций свинца в наносах (до 0,05—0,1%). При высоком же фоне (до 0,05—0,1%) и высоких концентраций свинца в эпицентре ореола (до 1—3%), когда требуются возможно более дробное расчленение концентраций от 0,1 до 3% и точность в их определении, преимущество люминесцентного анализа перед спектральным очевидно. То же можно сказать о применении люминесцентного и спектрального анализов при опробовании горных выработок, когда пробы с концентрациями свинца ниже 0,1% считаются «пустыми», а для концентраций

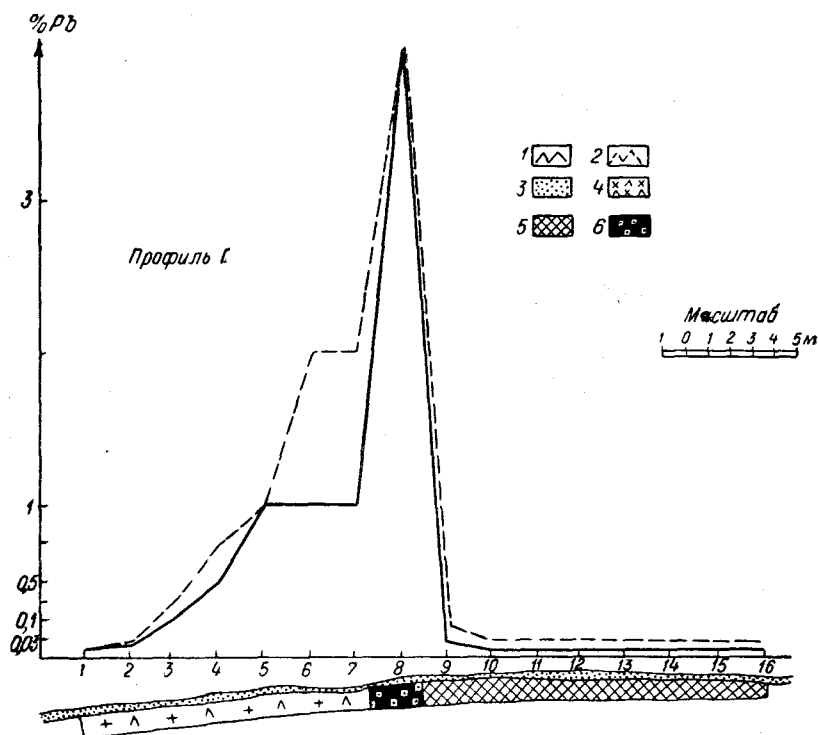
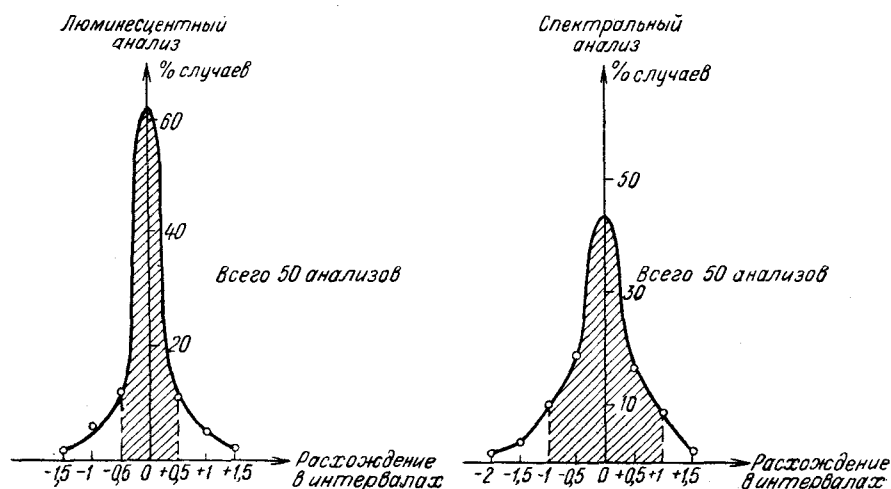


Рис. 3. Графики содержания свинца в пробах из канавы по результатам спектрального 1 и люминесцентного 2 анализов; 3 — элювиально-делювиальные отложения; 4 — гранодиориты; 5 — вторичные кварциты по известнякам; 6 — рудное тело (скарнированные и окремненные известняки с галенитом, церусситом и свинцовыми охрами)



Интервалы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb, %	0,001	0,003	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5	1	3	5	10

Рис. 4. Вариационные кривые расхождений в повторных анализах на свинец спектральным и люминесцентным методами

свыше 0,1% требуется возможно большее приближение результатов количественного анализа к истинным содержаниям свинца в пробах.

Следует заметить, что, говоря о спектральном анализе, мы имеем в виду обычно применяемую при поисках металлометрическую съемку

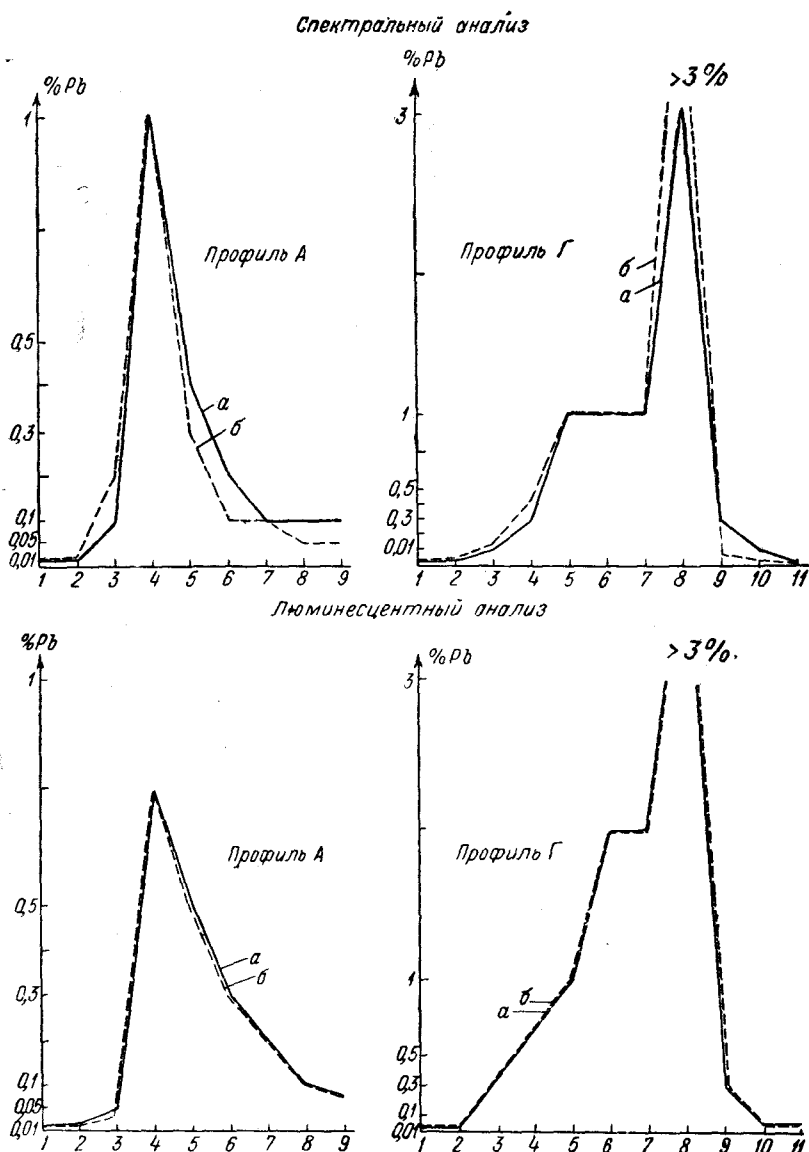


Рис. 5. Результаты повторных анализов на свинец спектральным и люминесцентным методами: а — основной анализ; б — повторный анализ

на основе спектрального анализа с определением концентраций элементов по методу появления и усиления линий [12]. Другие же, более точные и вместе с тем более трудоемкие и менее производительные, методы спектрального анализа следует сравнивать не с упрощенной методикой люминесцентного анализа, описанию которой посвящена предлагаемая работа, а с более точными люминесцентными методами.

Таким образом, при поисках и опробовании месторождений свинцовых руд люминесцентный метод с оговорками, которые будут сделаны ниже, может конкурировать со спектральным методом, а в частных случаях — и заменить его.

Положительные результаты люминесцентного анализа пород и руд не на минеральные соединения элементов, а на сами элементы ставят вопрос о переводе люминесцентного метода из разряда частных приемов минералогического анализа в разряд самостоятельных физико-химических методов определения количественного содержания элементов в породах и рудах.

4. Достоинства и недостатки предлагаемой методики. Перспективы ее внедрения в процесс геологопоисковых и геологоразведочных работ

Достоинства и недостатки предлагаемой методики люминесцентного анализа при ее использовании для целей поисков и опробования месторождений свинцовых руд могут быть оценены, во-первых, при сопоставлении ее с другими методами, привлекаемыми для решения аналогичной задачи, и, во-вторых, при учете специфики самого люминесцентного метода при его использовании для анализа пород, руд и диагностики отдельных минералов.

Поиски свинцовых руд методом обычной геологической съемки осложнены трудностью визуальной диагностики в полевых условиях окисленных свинцовых минералов. В районах с малой обнаженностью коренных пород эти трудности значительно увеличиваются вследствие крайней диспергированности этих минералов в элювиально-делювиальных отложениях. Поэтому при отрицательных результатах поисков свинцовых руд в процессе геологической съемки, даже при маломощных наосах (особенно в масштабе мельче 1 : 10 000), нельзя делать отрицательные выводы о перспективах свинцового оруденения на площади, где эта съемка проводилась.

В связи с этим в настоящее время при поисках месторождений свинцовых руд, как и других рудных месторождений, в больших масштабах проводится металлометрическая съемка. Наиболее широко она применяется на основе спектрального анализа [12]. Для условий Средней Азии описана плумбометрическая съемка на основе обычного капельного анализа.

Несмотря на известные достоинства спектрального анализа, широкое его использование при поисках месторождений ограничено следующими недостатками: 1) громоздкостью и сложностью спектральной аппаратуры; 2) необходимостью стационарного оборудования спектральной лаборатории с подводкой к ней электроэнергии от сети постоянного или переменного тока; 3) высокими техническими требованиями к персоналу, выполняющему спектральный анализ.

В то же время проведение по описанной методике металлометрической съемки на основе люминесцентного анализа может быть выполнено при помощи портативной и простой аппаратуры (полевых люминоскопов), элементарного оборудования, необходимого для капельного анализа, и недефицитных растворителей и реактивов.

Необходимость стационарного оборудования лаборатории для люминесцентного анализа по предлагаемой методике отпадает. Геологопоисковые отряды для производства анализа в процессе поисковых работ (в удалении от базы) могут быть снабжены уже существующими

моделями портативных люминескопов, питающихся от аккумуляторов, к которым будет приложен небольшой набор посуды и реактивов.

Еще больших успехов можно достичь при специальной разработке портативной походной капельно-люминесцентной лаборатории применительно к предлагаемой методике анализа. Решение этого вопроса, учитывая опыт работ по конструированию и производству полевых люминескопов и походных химико-аналитических лабораторий, возможно в самое ближайшее время.

Некоторое осложнение в предлагаемую методику работ вносит необходимость предварительной обработки проб до их анализа. В связи с этим для условий многих полиметаллических районов Казахстана можно предложить способ простой и быстрой подготовки представительных проб из элювия-делювия к анализу на точке наблюдения. Такая методика в настоящее время нами разрабатывается. Успешное завершение этих работ приведет к выполнению люминесцентного анализа при поисках месторождений свинцовых руд непосредственно в точке наблюдения, что имеет особое значение при поисках в процессе рекогносцировочной (маршрутной) и мелкомасштабной геологической съемки.

При опробовании пород и руд, выполняемом на небольших площадях, можно специально оборудовать капельно-флюоресцентную ячейку и проводить анализ непосредственно в помещении, где хранятся пробы из горных выработок и скважин (питая люминесцентный аппарат от аккумуляторов или электросети). Описанная методика может позволить быстро оценить содержание свинца в пробах и отобрать для точного химического анализа те из них, которые заслуживают внимания, разгружая тем самым химические лаборатории от проб, не представляющих практического интереса с точки зрения содержания в них свинца.

Требования к персоналу, выполняющему люминесцентный анализ по предлагаемой методике, минимальны. Геологи и коллекторы могут быть обучены технике и методике анализа в течение 3—5 дней, а при наличии соответствующей инструкции — освоить специфику работ самостоятельно.

Применимость как спектрального, так и люминесцентного анализов при поисках ограничена общими для металлометрической съемки факторами: отсутствием условий, необходимых для формирования ореолов рассеяния, и недоступностью обнаружения этих ореолов [12].

Среди преимуществ спектрального анализа перед предлагаемой методикой флюоресцентного можно выделить следующие:

- 1) возможность проводить спектральным методом одновременный анализ на многие элементы;
- 2) однозначность выделения по характерным спектральным линиям данного элемента среди других;
- 3) незначительное для спектрального анализа, в сравнении с флюоресцентным, влияние примесей. Эффект же флюоресценции данного элемента может быть изменен или полностью потушен небольшими количествами других элементов.

Первое из указанных преимуществ спектрального анализа важно при одновременных поисках всех представляющих промышленный интерес месторождений. Однако практически в конкретных геологических условиях поиски месторождений ограничены группой ценных элементов. В ряде же случаев выделяется основной, главный ценный элемент, поискам которого уделяется преимущественное внимание. Например, в районе, где проводилось опытное опробование предлагаемой методики, основным ценным элементом при поисках являлся свинец. В подобных

случаях указанное преимущество спектрального анализа перед флюоресцентным не столь подчеркнуто.

Можно, кроме того, отметить, что в настоящее время нами разрабатываются и уже имеются первые положительные результаты применения описанной методики для одновременного анализа проб на свинец и цинк.

Вопросу однозначности определения элементов и их соединений среди других по результатам люминесцентного анализа в соответствующей литературе уделено достаточно внимания [2, 7, 13]. Во всех случаях авторы отмечают возможность одинакового эффекта люминесценции соединений данного элемента и соединений других элементов. Однако в конкретных геологических условиях, при соответствующей методике анализа, влияние этого фактора на результатах полуколичественного анализа практически может не сказываться. Если даже в породах и рудах месторождений, где опробовалась предлагаемая методика, присутствуют соединения, имеющие одинаковый эффект люминесценции с соединениями свинца, то собственное свечение этих несвинцовых соединений не вносит видимых искажений в пропорциональную зависимость интенсивности свечения от содержания свинца в пробах.

В указанной литературе уделено также много внимания влиянию примесей на присутствие или отсутствие эффекта люминесценции данного элемента или его соединений. Это влияние бесспорно, но не универсально настолько, чтобы во всех случаях препятствовать проведению полуколичественного анализа.

В рассмотренных нами геологических условиях примесями к соединениям свинца являются многочисленные элементы: кремний, алюминий, магний, кальций, железо, марганец, никель, кобальт, титан, молибден, медь, серебро, цинк, кадмий, галлий, стронций, барий (по данным полного спектрального анализа). Опуская подробности изложения вопроса о влиянии на результаты анализов примесей (этот вопрос может явиться предметом специального сообщения), можно указать, что, проводя анализ по описанной выше методике с изменением состава проб, приходилось лишь видоизменять эталонную люминограмму. Составленная для конкретного типа рудных тел и вмещающих их пород, эталонная люминограмма позволяет производить количественные определения свинца в породах и рудах с результатами, удовлетворяющими требованиям анализа при поисках. Так, рассматривая рис. 2, 3, 4 и 5, можно видеть, что, несмотря на изменение характера рудных тел и вмещающих их пород, результаты люминесцентного анализа с равной, а для высоких концентраций свинца — с большей степенью точности, чем спектральный анализ, отражают количественное содержание свинца в пробах.

Эти факты указывают, во-первых, что вопрос о специфичности флюоресценции и влиянии на нее примесей при количественном анализе пород и руд методом флюоресцентного анализа необходимо рассматривать в зависимости от конкретных геологических условий, в которых эти породы и руды встречаются. Во-вторых, эти факты ставят вопрос об изучении тех благоприятных сочетаний элементов и их количественных соотношений в пробах, которые, находясь в определенном растворе, нейтрализуют действие примесей-гасителей флюоресценции, выдвигая в своей среде элемент (соединение элемента), цвет флюоресценции которого «подавляет» цвета флюоресценции других элементов (соединений элементов). Поскольку, однако, влияние этих примесей на результаты количественного флюоресцентного анализа бесспорно, необходимо его результаты по любой из предложенной методик контролировать и дополнять другими приемами химического и физико-химического анализов.

Сравнивая спектральный и флюоресцентный методы анализа, можно отметить еще два обстоятельства, являющиеся достоинствами спектрального анализа: объективность документации и высокую производительность. В этом отношении предлагаемый метод в настоящей стадии его разработки уступает спектральному анализу. Вместе с тем, судя по опыту небольшого объема работ, в определенных условиях производства капельно-флюоресцентного анализа люминограммы не теряют заметно для глаза интенсивности свечения до нескольких месяцев. Намечены перспективы еще более продолжительного «замораживания» эффекта флюоресценции на люминограммах с представлением их как объективного первичного документа проведенного анализа, подобно спектрограммам.

Производительность предлагаемого метода при работе лаборанта и препаратора (по небольшому опыту наших работ) — не менее 100 анализов в день, включая интерпретацию. Производительность, естественно, будет возрастать по мере усовершенствования техники и методики анализа. Предполагаемая стоимость анализа при массовом применении рассматриваемого метода в два-три раза меньше, чем при спектральном анализе.

Предлагаемая для плумбометрической съемки методика обычного капельного анализа («капельный» калориметрический метод) выгодно отличается от флюоресцентного капельного анализа элементарно-простыми техникой и методикой и отсутствием аппаратуры. Однако при поисках свинцовых руд применение методики обычного капельного анализа во многих случаях будет затруднительным, а в отдельных случаях просто невозможным. Прежде всего возможность применения этой методики рассматривается при проведении плумбометрической съемки на площадях распространения коренных пород (методика предполагает проведение капельных реакций на свинец непосредственно на обнажении). При этом опускается наиболее трудный, но типичный для поисков случай, когда коренные породы перекрыты наносами. Если предположить, что и элювий-делювий может быть объектом исследований этим методом, то возникают значительные осложнения в его применении при поисках — вследствие малой его чувствительности к определению свинца (примерно 0,1%). При поисках же свинцовых руд в условиях Казахстана наиболее важно расчленение концентраций в интервале от 0,003 до 0,1%. Поэтому ореолы по свинцу, в которых экстремальные значения достигают 0,03—0,05% (случай, обычный при некотором увеличении мощности насосов), при работе этим методом могут быть пропущены.

Как указывалось выше, в предлагаемой же методике флюоресцентного капельного анализа в интервале 0,003—0,1% можно выделить несколько градаций свинца (0,003; 0,005; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1%), проводя при оценке содержания свинца в пробах дополнительную интерполяцию между соседними интервалами. Кроме того, данные по применению обычного капельного метода «...относятся к рудам в значительной мере окисленным. На свежий излом галенита рабочий раствор почти не действует или действует очень медленно (10—20 мин.)». Это еще более ограничивает применение данного метода, поскольку при окислении галенита и замещении его англезитом «...образуется своего рода защитная корка, сильно замедляющая дальнейший процесс окисления. Этим обстоятельством... объясняется тот факт, что даже в сильно проработанных зонах окисления, где уже вовсе не осталось других сульфидов, нередко можно встретить свежий или полуокисленный галенит в рубашке вторичных продуктов» [10]. Находясь в окисленной части рудных тел, галенит, естественно, является обычным минералом элювиально-делювиальных отложений. При люминесцентном же анализе, как указывалось

выше, свечение соответствующим образом обработанного галенита аналогично в этих же условиях свечению окисленных минералов свинца.

Кроме того, обычный капельный метод субъективен, так как результаты работ не могут быть представлены в виде первичного документа — спектрограммы или люминограммы.

Использование для целей анализа способности солей некоторых металлов флюоресцировать в растворенном состоянии ограничено небольшой группой таких солей. Однако существующие многочисленные приемы флюоресцентных реакций для открытия неорганических соединений (добавлением к этим соединениям органических реактивов, гашением этими соединениями флюоресценции других люминесцирующих веществ, применением метода флюорохромирования и т. д. [7, 11, 13]) указывают на новые возможности для количественного определения на основе люминесцентного анализа большинства элементов. В частности, можно указать на первые положительные результаты наших работ по количественному определению в породах и рудах цинка путем перевода проб в раствор и использования для флюоресцентной реакции органического реактива. Следует подчеркнуть, что и в этом случае нами использовалась описанная выше методика количественных определений (принцип эталонной люминограммы).

Вследствие высокой чувствительности люминесцентного метода разработка на его основе количественных определений ценных элементов позволит наряду с поисками и опробованием руд широко использовать его при определении микроконцентраций элементов в горных породах и водах. Это может сыграть огромное значение при решении вопросов геохимии и при поисках месторождений по потокам рассеяния содержащихся в них ценных элементов [4].

Выводы

1. Выполнены работы по превращению нелюминесцирующих свинцовых минералов в люминесцирующие, что открывает возможность применения люминесцентного метода для диагностики свинцовых минералов.

2. Предложена методика количественного определения свинца в породах и рудах на основе люминесцентного анализа в разрезе ее применения при поисках и предварительной оценке месторождений свинцовых руд. Принципы этой методики могут быть использованы при количественном люминесцентном анализе на другие элементы.

3. Проведено с положительными результатами опробование этой методики на нескольких полиметаллических месторождениях Казахстана и показаны ее достоинства и недостатки в сравнении со спектральным и обычным капельным анализами.

4. Результаты проведенных исследований указывают на перспективу массового внедрения количественного анализа элементов в породах и рудах на основе люминесцентного анализа в процессе геологопоисковых и геологоразведочных работ. К числу первоочередных работ, связанных с решением этой задачи, относятся следующие:

1) широкое использование достижений в области изучения люминесценции чистых солей в растворах для перевода их природных аналогов-минералов в люминесцирующие соединения;

2) выяснение специфических особенностей эффекта искусственно вызванной люминесценции минералов путем их химической обработки с целью расширения возможностей люминесцентной диагностики минералов одного и того же элемента и разных элементов;

3) опробование известных и разработка новых флюоресцентных реакций на элементы для определения их количественного содержания в породах и рудах;

4) конструирование и массовое производство максимально портативной люминесцентной аппаратуры и дополняющей ее химико-аналитической ячейки для условий поисковых работ в процессе геологической съемки;

5) использование для целей точного количественного люминесцентного анализа фотометров, спектрографов и другой точной и высокочувствительной оптической аппаратуры;

6) специальное изучение влияния примесей в пробах на результаты количественного анализа на примере пород и руд различных месторождений;

7) параллельное с люминесцентным проведение других методов количественного анализа пород и руд (химического, спектрального, полярографического и др.) на первых этапах опробования применимости люминесцентного метода для объективного суждения о его возможностях, преимуществах и недостатках.

5. Перечисленные работы наиболее эффективно могут быть выполнены только при одновременном участии геологов, химиков и физиков различных специальностей.

Основным критерием оценки этой работы являются результаты полевого опробования и практической эффективности ее использования в практике геологопоисковых и геологоразведочных работ.

В заключение автор выражает благодарность доктору геолого-минералогических наук проф. Л. Я. Нестерову за неизменную поддержку, которая им оказывалась в процессе выполнения данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Г. И. и Разумная Е. Г. Общие данные о методах количественного минералогического анализа. Сборник научных трудов. Металлургиздат, 1941, вып. 1.
2. Разумная Е. Г. Люминесцентный метод. Гиредмет. Сборник научных трудов. Металлургиздат, 1941, вып. 1.
3. Комовский Г. и Аболенский Ф. Люминесценция минералов и аппаратура для ее исследования. «Проблемы советской геологии», 1938, т. III, № 4.
4. Сергеев Е. А. Исследование вод, как средство поисков полиметаллических месторождений. «Разведка недр», 1946, № 2.
5. Сергеев Е. А. Новый полевой люминоскоп. «Разведка недр», 1946, № 5.
6. Комовский Г., Солодовник С. и Ложникова О. Опыт химической обработки нелюминесцирующих минералов. Известия АН СССР, серия физическая, 1945, т. IX, № 4—5.
7. Константинова-Шлезингер М. А. Люминесцентный анализ. Изд. АН СССР, 1948.
8. Гордон Б. Е. Фотолюминесценция и ассоциация ионов в растворах солей свинца. «Журнал физической химии», 1941, т. XV, вып. 4.
9. Шишловский А. А. Фотолюминесценция ионов тяжелых металлов в жидких и твердых растворах. Известия АН СССР, серия физическая, 1945, т. IX, № 4—5.
10. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд. АН СССР, 1951.
11. Кульберг Л. М., Альтерзон Г. С., Вельтман В. П. Капельный анализ. Госхимиздат, 1951.
12. Временная инструкция по металлометрической съемке. Госгеолиздат, 1951.
13. Прингсхейм П. и Фогель М. Люминесценция жидких и твердых тел и ее практическое применение. Гос. изд. иностр. литературы, 1948.