Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института, том XXIX, вып. 2, 1953 г.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ЭКСПЕДИЦИОННЫХ УСЛОВИЯХ

М. М. КЛЕР, В. В. ХОХЛОВ

Введение

В директивах XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза по пятому пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 гг. в области промышленности, в частности, указывается: «Значительно расширить производство цветных металлов. Увеличить за пятилетие производство, примерно, в следующих размерах: меди рафинированной на 90 процентов, свинца в 2,7 раза, алюминия не менее, чем в 2,6 раза, цинка в 2,5 раза, никеля на 53 процента и олова на 80 процентов» [1]. Это означает увеличение геологоразведочных работ, повышение требования к проводимым поисковым и разведочным работам с точки зрения оперативности и всестороннего изучения исследуемых объектов. Для комплексного изучения руд пород и минералов, для полной характеристики составляющих элементов особо важную роль приобретает спектральный анализ на всех стадиях геологоразведочных работ.

На первом этапе поисков спектральный анализ может сопутствовать прямым методам поисков и попутному обнаружению полезных компонентов (металлометрическая съемка на базе спектрального анализа). В дальнейшем всестороннее изучение геологических объектов может быть облегчено и ускорено применением полного спектрального анализа. В стадиях эксплуатации и промышленного освоения природного сырья комплексное извлечение металлов из руд также может успешно контролироваться количественным спектральным анализом.

В последнее время методы качественного и количественного спектрального анализов начинают широко применяться при поисках и разведке разнообразных полезных ископаемых с целью исследования вмещающих пород, зон оруденений, минералов и руд, при изучении вещественного состава месторождений, иногда и при решении конкретных вопросов рудообразования. Однако в экспедиционных условиях только некоторые геологоразведочные и геофизические партии проводят спектральный анализ проб и, как правило, только на один или несколько элементов, составляющих объект поисков.

Полный же спектральный анализ проб на несколько десятков элементов с целью всестороннего их изучения проводится в центральных лабораториях и то ограниченного количества образцов. О необходимости проведения таких анализов в широких масштабах писал еще в 1946 г. акад. С. С. Смирнов: «...было бы крайне желательно произвести на тщательно выбранных объектах изучение околорудных изменений по простиранию и падению рудных тел и в участках с различной степенью

оруденения. Большую помощь здесь должны оказать современные тонкие методы анализа и, прежде всего, спектроскопический метод для выяснения вариаций в содержании различных «второстепенных», но характерных элементов... Обещающим представляется систематическое определение содержания «малых» элементов магматических комплексов в районах, богатых рудными проявлениями и бедных ими» [2].

Опыт применения спектрального анализа в комплексе с геофизическими методами при поисках и разведке рудных элементов и в связи с этим применение полного спектрального анализа на 40—45 элементов в экспедиционных условиях еще раз подтверждают широкие возможности этого метода при всестороннем изучении поставленной геологической задачи. Метод спектрального анализа обладает большой объективностью и высокой производительностью.

Применение полного спектрального анализа в экспедиционных условиях ориентирует исследователя непосредственно в поле, позволяет сделать предварительную оценку исследуемых объектов, что в значительной степени увеличивает оперативность геологоразведочных работ и уменьшает затраты.

В предлагаемой статье излагаются некоторые практические возможности спектрального анализа, полученные благодаря применению нового метода приближенного количественного спектрального анализа в экспедиционных условиях, когда, кроме металлометрической съемки на один или несколько металлов, дополнительно в пробах велись определения 40—45 различных химических элементов.

1. Принцип метода

Как известно фотографический снимок пробы, полученный испарением ее в электрической дуге на спектрографе с кварцевой оптикой, позволяет сделать заключение о качественном составе этой пробы на 40—50 химических элементов. Однако оценка количественного содержания элементов, хотя бы приближенная, требует еще применения специальных методик.

Одним из таких методов является метод спектров сравнения. Он заключается в том, что на пластинке вместе с пробами фотографируется несколько эталонов (0,01; 0,1 и 1%). Это позволяет простым сравнением на глаз отнести содержание определяемого элемента к тому или иному порядку количественного содержания определяемых примесей.

Разработанный в 1935 г. В. К. Прокофьевым [3] метод появления линий для приближенного количественного определения олова в рудах позволили получить уже более точные градации при количественной оценке содержания этого элемента. Этот метод лег в основу больших работ, ведущихся геофизиками и в настоящее время.

В основе метода появления линий лежит получение на фотографической пластинке (при различных содержаниях олова в пробе) разного числа спектральных линий элемента. При малых содержаниях олова заметны только одна-две из его самых чувствительных спектральных линий. В пробах с большим содержанием олова на фотопластинке (достигнув порога ее чувствительности) становятся заметны и другие, менее интенсивные спектральные линии.

Этим методом, например, удается разграничить следующие содержания олова в рудах: 0,001; 0,003; 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 3,0 и 10%. Метод появления линий был применен еще к ряду химических элементов (молибден, вольфрам, свинец и др.) [4], и для них подобраны спект-

ральные линии различной интенсивности, появляющиеся при различных содержаниях этих элементов.

В настоящее время в геофизических работах при поисках ореолов рассеяния на основе спектрального анализа методом появления и усиления линий на отдельные элементы выполняется огромное число определений в год.

Для приближенного количественного спектрального анализа на большое число элементов была разработана специальная методика ослабления интенсивности спектральных линий на три порядка, которая много лет применялась в спектральных лабораториях ряда научно-исследовательских институтов (ВСЕГЕИ, МЕХАНОБР, НИХИ, ЛГУ) при выполнении полных спектральных анализов руд и минералов на 40—45 химических элементов [5]. [1]

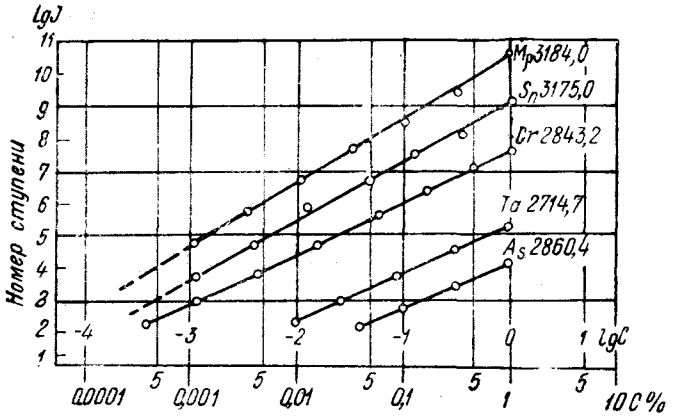


Рис. 1. Градуировочные графики для определения нескольких элементов в кварцево-полевошпатовой основе

Сущность этой методики состоит в том, что интенсивность спектральных линий ступенями уменьшается посредством вращающегося сектора или специального ослабителя на три порядка от первоначальной интенсивности, т. е. в 1000 раз. Вся спектрограмма и, конечно, каждая спектральная линия в ней представляется разбитой на отдельные участки все уменьшающейся интенсивности. Так же как и в методе появления линий, для оценки интенсивности здесь используется порог чувствительности фотографической пластинки. При рассматривании спектрограммы определяем, через сколько ступеней ослабителя проникает интересующая нас спектральная линия, т. е. считаем число ступеней вдоль спектральной линии, на которых она еще видна. Так будет оцениваться интенсивность для каждой из интересующих нас спектральных линий.

Оценка концентрации элементов в анализируемой пробе производится по градуировочным графикам или таблицам.

Метод осуществляется следующим образом: перед щелью спектрографа устанавливается ступенчатый сектор или ослабитель и производится фотографирование спектров эталонов с известным содержанием элементов. Рассматривая в спектрограммах эталонов одну из аналитических спектральных линий определяемого элемента, составляем таблицу, показывающую, сколько ступеней этой линии видно при каждой концентрации.

[1] Метод ослабления интенсивности спектральных линий на три порядка разработан М. М. Клером в 1941—1945 гг.

По полученным данным строим градуировочный график, где по горизонтальной оси наносим логарифм концентрации, а по вертикальной — ступени ослабления (рис. 1).

Спектры анализируемых проб фотографируем в тех же стандартных условиях, что и эталоны, и, оценив интенсивность линий интересующего нас элемента счетом числа ступеней, определяем количественное содержание элемента по градуировочному графику (или таблице).

Величина интервалов, в которых может даваться оценка концентрации, зависит от числа применяемых ступеней. Например, при десяти ступенях, равномерных по ослаблению (на три порядка), каждый порядок содержания также делится на три одинаковых интервала. Можно, кроме того, давать оценку интенсивности и в долях ступени. Если видна очень слабая пятая ступень, то даем оценку, как полной четвертой ступени. При случае, когда пятая ступень совсем не видна, но четвертая интенсивна, можно рассматривать, как три и восемь десятых ступени и т. п.

Особенности и преимущества метода ослабления интенсивности спектральных линий на три порядка

В методе появления и усиления линий используется большое число линий определяемого элемента, которые должны иметь различную интенсивность. Однако элементы, спектры которых имеют небольшое число линий или эти линии возбуждаются с одинаковой чувствительностью, не позволяют применять метод появления линий, так как при этом число градаций количественной оценки получается недостаточным [6]. Кроме того, составление таблиц появления линий для большого числа элементов затруднительно, особенно при учете возможных совпадений. Последующая работа по расшифровке спектрограмм анализируемых проб на большое число элементов также становится очень трудоемкой.

Описываемый метод ослабления интенсивности линий на три порядка позволяет легко построить градуировочный график по одной или двум спектральным линиям анализируемого элемента и в очень широких интервалах его концентраций. При этом прямолинейный участок градуировочного графика охватывает в благоприятных случаях три порядка содержаний определяемого элемента.

При наличии эталонов, содержащих одновременно группы определяемых элементов, метод ослабления дает возможность в короткое время составить таблицы или градуировочные графики для 40 и более элементов. Это удается осуществить потому, что для каждого химического элемента применяется минимальное число аналитических спектральных линий, которые обычно хорошо известны и используются для обычного качественного спектрального анализа.

Таким образом, по одной спектрограмме анализируемой пробы по методу ослабления интенсивности спектральных линий на три порядка можно быстро вести приближенные количественные определения нескольких десятков элементов по заранее построенным графикам, чего не удается выполнить методом появления линий. При этом также определяются элементы со спектром, бедным спектральными линиями.

Универсальность предлагаемого метода подчеркивается еще и тем, что диапазон определяемых концентраций начинается от тысячных долей до целых процентов. Практически же интересующие содержания разных элементов в породах, минералах и рудах одновременно составляют и тысячные доли, и десятки процентов. При других методах определение такого большого диапазона содержаний (четыре порядка) по одной спектрограмме затруднено.

Таким образом, преимущества описанного метода ослабления интенсивности спектральных линий на три порядка перед другими методами приближенного количественного спектрального анализа заключаются в скорости анализа, простоте оценки количественного содержания, возможности охвата большого числа определяемых химических элементов в очень широкой области содержаний. Кроме того, этот метод не требует сложных дополнительных приспособлений. Все это делает данный метод очень удобным для применения в геологических экспедициях и партиях.

2. Применяемая аппаратура и организация спектральной лаборатории

Спектрограф, предназначенный для выполнения полного спектрального анализа, должен давать хорошее качество фотографируемого спектра и должен быть пригоден для перевозки и быстрой установки на месте работ. Этим требованиям (при дополнительном креплении деталей) удовлетворяет отечественный спектрограф ИСП-22.

Выполняемые спектральные анализы производились при помощи кварцевого спектрографа ИСП-22 с трехлинзовой системой освещения щели.

При фотографировании спектров применялся приспособленный к этому спектрографу ступенчатый диск — логарифмический сектор (рис. 2). Он имеет девять ступеней (не считая первой, неослабленной части спектральной линии, лежащей выше сектора). Углы выреза сектора выбраны таким образом, что каждый порядок ослабления интенсивности разбит еще на две промежуточные ступени ослабления.

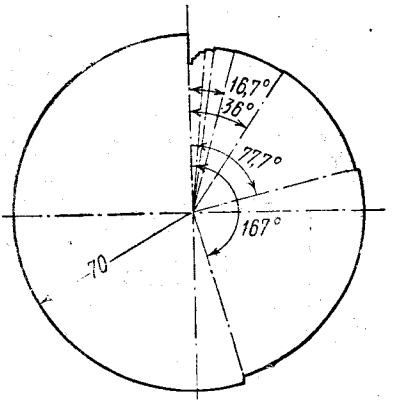


Рис. 2. Диск ступенчатого сектора

Высота ступеней берется небольшая (от 0,2 до 0,5 *мм*). Величина углов вырезов сектора следующая: 360; 167; 77,7; 36,0; 16,7; 7,8; 3,6; 1,7; 0,8; 0,4°.

Ось вращения диска устанавливается в отдельную оправку на скользящем конусном и шариковом подшипничках. На валик со стороны конусного подшипничка посредством муфточки и двух легких шайб жестко крепится ступенчатый диск (центрируется на валике). Диск изготовлен из ровного куска тонкой жести. Со стороны шарикоподшипника крепится шкивок, через который от электромоторчика посредством эластичного привода передается вращение диску (рис. 3). Такое устройство передачи вращения обеспечивает строгое центрирование сектора.

В случае износа конусного подшипника образовавшийся люфт выбирается вращением подпятника, который соединен резьбой с корпусом оправы. Оправа валика и электромоторчик вмонтированы в колодку. Колодка крепится на отдельном вертикальном штативе, может перемещаться вверх или вниз. Крепление механизма диска на отдельном штативе вынесено за станину спектрографа с целью исключения его вибрации. На рис. 4 дан общий вид установки логарифмического сектора на спектрографе ИСП-22.

Конструкция спектрографа ИСП-22 не позволяет поставить ступенчатый сектор непосредственно перед щелью, так как там помещена насадка с линзой или защитным стеклом (в случае однолинзовой системы).

В этом случае обычно сектор ставится после первой осветительной линзы и его изображение резко проектируется на щель. Однако при съемке эталонов и построении градуировочных графиков выяснилось, что резкость ступеней недостаточно хорошая, а наиболее интенсивные линии не ограничиваются последним секторным вырезом, что вносит искажения при построении графиков. Поэтому необходимо было все же ступенчатый сектор поставить перед щелью и обязательно после третьей линзы. Практически это выполнено установкой диска в прорези, сделанной в оправке насадочной линзы. Прорезь делалась шириной около 1 *мм* (толщина диска 0,2 *мм*), на половину диаметра оправы линзы.

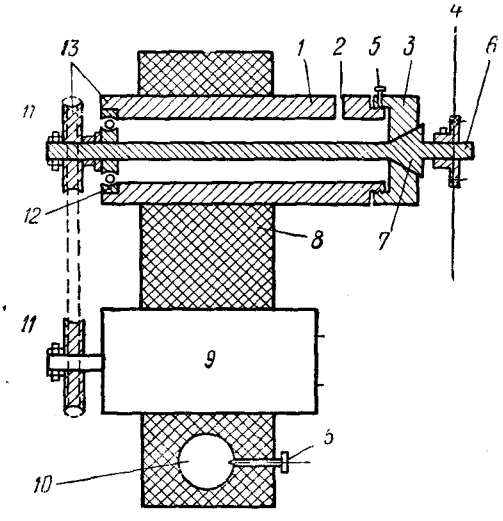


Рис. 3. Схема механизма вращения ступенчатого сектора:
1 — оправа; *2* — смазка; *3* — бронза; *4* — диск; *5* — стопорный винт; *6* — сталь; *7* — конусный подшипник; *8* — крепежная колодка; *9* — электромоторчик; *10* — отверстие для крепления в штанге штатива; *11* — шкив; *12* — шарикоподшипник; *13* — алюминий

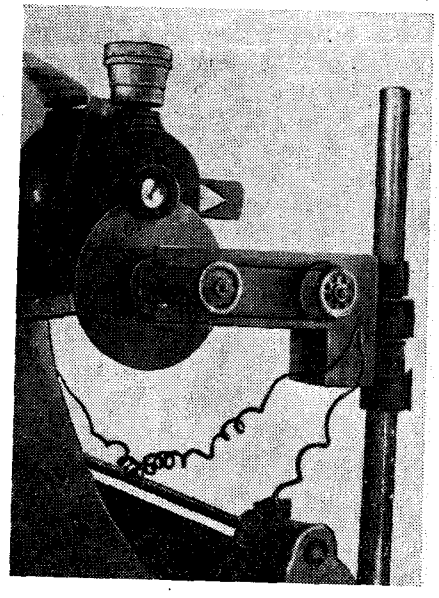


Рис. 4. Общий вид установки логарифмического сектора

При этой установке сектора непосредственно перед щелью спектрографа спектральные линии получили резко очерченные границы ступеней.

Для расшифровки спектрограмм удобнее и проще использовать измерительный микроскоп МИР-12. Возможно также применение спектропроектора ПС-18. Последний повышает производительность расшифровки и меньше утомляет зрение. Однако он менее удобен при транспортировке.

Транспортировка аппаратуры

Одним из существенных вопросов в организации экспедиционной спектральной лаборатории является транспортировка аппаратуры. От сохранности ее зависит вся организация спектрального анализа и его качество.

При упаковке аппаратуры для работы в полевых условиях нужно учитывать все возможные виды транспорта. Особенно неблагоприятно сказываются на аппаратуре различные перегрузки, где не всегда может соблюдаться необходимая осторожность. Для перевозки спектральной аппаратуры удобны и портативны укладочные ящики, поступающие

с завода вместе с приборами. Снаружи они обиваются фанерой и окантовываются тонкой контрольной проволокой. [1]

При упаковке спектрографа ИСП-22, отправляемого в экспедицию, нужно рассчитывать на самые неблагоприятные условия перевозки, резкие толчки и тряску. При учете этих условий необходимо из укладочного ящика спектрографа вынимать рельс оптической скамьи, все реостаты, генератор дуги переменного тока, оптику и упаковывать их в отдельные ящики. В упаковочном ящике перевозится только станина прибора, при этом она дополнительно крепится распорками, не допускающими перемещения в продольном и поперечном направлениях. От такой упаковки вес основного ящика уменьшается, жесткость крепления увеличивается.

При перевозке спектропроектора ПС-18 прилагаемый трансформатор упаковывается раздельно, крепление осветительной системы усиливается. Измерительный микроскоп МИР-12 перевозится полностью в своем упаковочном ящике, однако следует все же мягким упаковочным материалом заполнить пространство между предметным столиком и стенками ящика.

Хотя тщательность упаковки и сохраняет аппаратуру, все же от тряски и вибрации бывают ослаблены какие-нибудь крепежные винты внутри прибора. Поэтому почти всегда требуется фокусировка спектрографа. При этом нередко разворачиваются регулировочные винты зеркала коллиматора. Установка зеркала не представляет большой сложности. Щель освещается от дуги, установленной по инструкции, при этом щель максимально открыта. Установка зеркала выполняется путем заполнения световым пятном от зеркала рабочей поверхности призмы и наблюдения видимой части спектра в прорези камеры. Положение спектра относительно вертикальной осевой линии камеры сначала грубо наводится по матовому стеклу в кассетной части и точнее контролируется по миллиметровой шкале паспортной спектрограммы. Качество спектра железа после фокусировки должно также соответствовать паспортной спектрограмме.

От вибрации и тряски при перевозке может произойти также ослабление винтов направляющих пластин щели спектрографа. При этом нарушается их параллельность. При установке щели требуется аккуратность и осторожность. При этом нет надобности снимать с прибора весь ее механизм. Для этого достаточно поставить источник света (лампу) внутри спектрографа (или там, где получается видимая часть спектра), снять насадочную линзу (или крышку) и, наблюдая через минимальную щель свет лампы, закрепить винты направляющей планки одной из пластин. Затем, постепенно закрепляя винты второй направляющей планки, добиться равномерной освещенности по всей длине очень узкой щели.

Мы указали лишь самые существенные моменты возможного нарушения регулировки прибора при транспортировке.

Могут быть и другие изменения регулировки, но они проще и устраняются легче.

Оборудование временной лаборатории

Оборудование спектральной лаборатории в экспедиционных условиях должно соответствовать всем техническим требованиям, связанным с подготовкой проб к съемке, возбуждением и фотографированием их спектров, проявлением и расшифровкой спектрограмм.

---

[1] Неоднократные примеры доставки спектральной аппаратуры в отдаленные районы показывают недостаточность ее заводской упаковки.

Для лаборатории требуется помещение, защищенное от ветра и дождя, площадью 20—25 $м^2$, с хорошим дневным и искусственным освещением. Наиболее удобным для этой цели является жилое помещение, однако в летних условиях пригодно и временное деревянное строение (сколоченное плотно на каркасе из досок или фанеры) с дверью и остекленными окнами.

Менее желательна организация лаборатории в палатке, где помехой может быть повышение температуры в солнечные дни и плохая светоизоляция при проявлении спектрограмм.

Внутри помещения должна быть устроена фотокабина, отгорожено место для расшифровки спектров.

Стол для установки спектрографа может быть временный, но прочный, не допускающий сотрясения прибора. Стол высотой 75 *см*, длиной 180 *см* и шириной 85 *см* является наиболее удобным для установки спектрографа ИСП-22. Необходим также стол для набивки углей и расшифровки спектрограмм. Примерная схема распределения площади внутри лаборатории и установка приборов представлены на рис. 5.

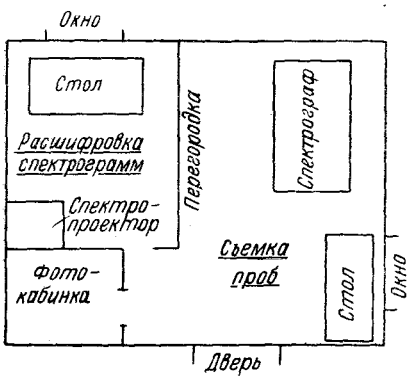


Рис. 5. Примерная схема размещения временной спектральной лаборатории

Необходимым условием для каждой спектральной лаборатории является устройство вентиляции и защитного кожуха над электрической дугой. Временно защитный кожух может быть сделан в виде усеченной пирамиды из жести, железа, фанеры и соединен с вентиляцией. Вентиляция необходима для вывода вредных паров и газов, выделяющихся при горении электрической дуги. Для этой цели вполне достаточно сделать вывод вентиляционной трубы (рукава) выше крыши во временном помещении или в дымоход в жилом помещении. Рукав может быть сделан из досок, фанеры, железа, жести.

Одним из трудных моментов в работе полевой спектральной лаборатории может быть обеспечение ее электроэнергией.

В случае расположения района работ вблизи рудников, шахт или стационарных геологоразведочных партий электроэнергию можно получать от местной электросети. В районах же, удаленных от населенных пунктов, питание электрической дуги спектрографа достаточно обеспечивается от генератора постоянного или переменного тока (127/220 или 220/380, мощностью 4 *квт*), работающего от дизельного или бензинового автомобильного двигателя ГАЗ. Специально можно рекомендовать применение мотора-генератора Л-6 и Л-12.

При работе на переменном токе необходимым условием является применение активизатора ПС-39 (входит в комплект спектрографа). Однако в некоторых случаях, когда генератор переменного тока работает только на спектральную установку, активизированная дуга не загорается без дополнительной нагрузки. В этом случае для горения дуги необходимо параллельное включение омической нагрузки до 5 *а*.

Следует заметить также, что активизатор дуги переменного тока ПС-39 рассчитан на силу тока в 10 *а*. Практически же при выполнении полных спектральных анализов сила тока доводится до 20—25 *а*, поэтому при работе с этим активизатором необходимо изменить его схему так, чтобы обеспечить фотографирование спектров проб при большей

силе тока (шунтирование катушки связи, включение дополнительного дросселя и др.).

При работе с угольными электродами также необходимо изменить заводскую конструкцию угледержателей штатива дуги спектрографа ИСП-22. Вместо массивных угледержателей с винтовой нарезкой поставить тонкий и легкий угледержатель, работающий по принципу зажимов для сушки белья (рис. 6) [7].

Применение таких зажимов углей обеспечивает очень быструю их смену и меньшую теплоотдачу через держатели. Если учесть, что с каждой пробой для фотографирования спектра железа угольные электроды заменяются железными, то, кроме удобства работы, экономия времени при смене электродов значительно повышает производительность анализа.

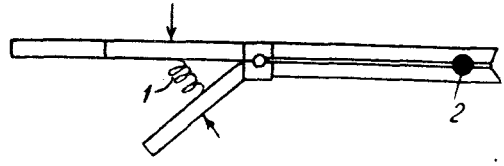


Рис. 6. Зажим угледержателя:
1 — пружина; *2* — уголь

3. Съемка проб

Съемка проб должна обеспечить получение хорошо читаемой спектрограммы и вместе с тем возбуждение линий интересующих элементов.

С этой целью перед щелью спектрографа после логарифмического сектора ставится шторка (диафрагма), обеспечивающая съемку спектров в стык (один спектр точно под другим) последовательным освещением отдельных участков щели, в то время как фотопластинка остается неподвижной. Эта шторка позволяет достаточно просто фотографировать раздельно легко- и труднолетучие части пробы, а также суммарную эмиссию пробы через ступенчатый сектор [5]. Шторка имеет пять вырезов (рис. 7).

Верхний вырез предназначен для фотографирования спектра угольного электрода (для проверки его на чистоту). Через второй и четвертый вырезы производится освещение щели при испарении легколетучей части пробы. Это время освещения занимает первую минуту съемки при силе тока 8—10 *а*. Не прекращая горения дуги, шторку передвигают на пятый вырез, который расположен рядом с четвертым, но несколько выше его. При передвижении шторки на пятый вырез второй вырез закрывается, а за счет разности высоты пятого и четвертого вырезов дополнительно освещается (после первой минуты) еще участок щели спектрографа. При этом сила тока увеличивается до 20—25 *а* и производится полное испарение всей оставшейся части пробы, чем и осуществляется дожигание труднолетучих элементов. Участок щели, соответствующий высоте четвертого выреза (место сектора), освещается с начала испарения пробы до ее полного испарения.

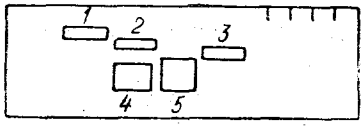


Рис. 7. Шторка для фотографирования спектров с логарифмическим сектором:
1, 2, 3, 4, 5 — окна в шторке

Эта часть спектрограммы представляет суммарную эмиссию, снятую через ступенчатый сектор.

Спектр железа, служащий для расшифровки пробы по атласам, фотографируется через третий вырез шторки. При таком расположении вырезов в шторке в стык со спектром железа сверху располагается спектр легколетучей части пробы, снизу — дожиг пробы и вплотную

к ней — суммарная эмиссия пробы, снятая через ступенчатый сектор. Здесь съемка железа в стык с пробой является непременным условием, так как спектр железа служит ориентиром при определении аналитических линий. Толчки и даже незначительные сотрясения прибора во время фотографирования спектров могут нарушить это условие (может быть сдвиг спектра железа относительно пробы).

Метод съемки раздельного определения легко- и труднолетучих элементов применялся различными исследователями при фотографировании раздельных спектров одной пробы [7]. Шторка, изображенная на рис. 7 усовершенствует этот метод, позволяет одновременно вести раздельную съемку спектра легко- и труднолетучих элементов при суммарном фотографировании пробы от начала ее горения до полного испарения.

После такой дифференцированной съемки спектрограммы кассета с пластинкой передвигается для съемки другой пробы. На одну пластинку снимается не менее восьми проб. В области длин волн от 2300 до 3500 Å при работе на спектрографе ИСП-22 применимы диапозитивные фотопластинки размером 9×12 *см*.

При работе на переменном токе съемка спектра чистых угольных электродов и железа может быть выполнена только посредством активизатора. При испарении проб дуга переменного тока также зажигается посредством активизатора. Однако рационально отключить активизатор через несколько секунд после начала горения дуги. Как правило, горение поддерживается термоэлектронной эмиссией пробы в межэлектродном промежутке. Если угольные электроды чистые, то после полного испарения пробы дуга гаснет. Это обстоятельство может быть иногда использовано как контроль в случае выброса навески из угольного электрода в процессе съемки.

При проявлении сфотографированных спектрограмм здесь, так же как и в методе появления и усиления линий, требуется строгое соблюдение принятых условий проявления и использования стандартного фотоматериала (время проявления, постоянство проявителя, температура проявления, применение одного сорта фотопластинок). Съемка эталонов и проб выполняется при одинаковых стандартных условиях.

4. Расшифровка спектрограмм и количественная характеристика определяемых элементов

Способ испарения пробы в угольной дуге переменного тока составляет неотъемлемую часть методики полного спектрального анализа по одной спектрограмме и является существенным приемом при определении аналитических линий исследуемых элементов.

При испарении проб в первую минуту возбуждаются спектры всех легколетучих металлов (олово, свинец, цинк, сурьма, висмут, кадмий и др.). Их качественная характеристика определяется по верхней части спектрограмм. При правильной съемке линии этих элементов имеют «разрыв» в средней части спектрограмм (т. е. не фиксируются на узкой полоске после спектра железа, где спектр экспонируется после первой минуты). В суммарной, нижней части эти линии будут характеризоваться определенным числом ступенек от освещения через сектор. Все спектры труднолетучих элементов (кальция, титана, хрома и др.) появляются в основном в нижней части спектрограммы. Линии ванадия, молибдена, железа и некоторых других элементов появляются как в верхней, так и в нижней частях. Таким образом, методика съемки спектрограмм в значительной степени облегчает их разбор и является дополнительным приемом при нахождении нужных аналитических линий.

Обычно при работе с кварцевым спектрографом в угольной дуге возбуждаются линии 40—50 элементов. При этом спектры различных элементов при одних и тех же условиях испарения вещества возбуждаются различно. Одни элементы даже своим незначительным присутствием в пробе вызывают такую яркость свечения, которая способна дать почернение спектральных линий на фотографической пластинке. Другие элементы должны присутствовать в большом количестве, чтобы вызвать такое же почернение фотографической эмульсии. Минимальное количество того или иного элемента, необходимое для получения наиболее возбудимых спектральных линий, и составляет их спектральную чувствительность. В общем случае спектральная чувствительность для одного и того же элемента зависит от условий возбуждения, качества и типа спектрографа. При определенных же условиях возбуждения и фотографирования спектров чувствительность одного и того же элемента практически не меняется и остается постоянной относительно других элементов.

Чувствительность применяемого метода полного спектрального анализа при работе с кварцевым спектрографом и при испарении проб в дуге переменного тока составляет следующие минимальные содержания определяемых элементов [10]: [1]

для молибдена, золота, серебра, меди, берилия	около 0,0003 %
для ванадия, никеля, кобальта, олова-, германия, висмута, свинца, хрома, платины, марганца, индия	около 0,001 %
для таллия, иттрия, галлия, алюминия	около 0,003 %
для кадмия, сурьмы, лития, вольфрама, циркония, железа, бария, стронция, ниобия, магния, кальция . .	около 0,01 %
для теллура, тантала	около 0,03 %
для цинка, мышьяка, калия, натрия, церия	около 0,1 %
для фосфора	около 0,3 %

При проведении анализа на любой исследуемый элемент устанавливается прежде всего качественное наличие или отсутствие этого элемента в пробе, затем (в случае его наличия) делается количественная оценка. Отсутствие элемента в пробе определяется по установлению отсутствующей в спектрограмме хотя бы одной самой чувствительной его линии. Установление этого факта вполне объективно определяет отсутствие в пробе элемента выше предела спектральной чувствительности.

Список аналитических линий элементов нами не приводится, так как разбор этих линий достаточно полно изложен в специальной литературе.[2]

Присутствие искомого элемента в пробе в первую очередь устанавливается по наиболее чувствительной его аналитической линии (эти линии, кроме максимальной чувствительности, должны иметь минимальное число мешающих линий), затем присутствие этого элемента подтверждается двумя или (в некоторых случаях) одной контрольной линией. После установления факта наличия исследуемого элемента в пробе дается его количественная оценка по числу ступеней той линии (чаще двух линий разной чувствительности), для которой построен градуировочный график.

---

[1] В обобщенном виде таблица спектральной чувствительности в угольной дуге переменного тока дана М. М. Клером в 1948 г.

[2] Русанов А. К., Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолиздат, 1948. Калинин С. К., Явнель А. А., Алексеева А. И., Наймарк А. Э. Атлас спектральных линий. Гостехиздат, 1952.

Такие графики по одной или двум спектральным линиям должны быть построены заранее для каждого определяемого элемента. В зависимости от основы эталонов для одного и того же элемента может быть несколько графиков, где ход градуировочной кривой может изменяться от влияния основных элементов эталонной пробы. Составление эталонов с разной основой обусловливается нахождением одних и тех же минералов (элементов) среди различных вмещающих пород. Например, многие образцы пород с кварцево-полевошпатовой или кальцито-доломитовой основой содержат, как примеси, одни и те же рудные элементы. В зависимости от влияния основы проб при возбуждении спектров (при испарении в угольной дуге) эти элементы могут иметь различную чувствительность при спектральном определении. В нашем случае это объясняется тем, что метод базируется на абсолютной интенсивности спектральных линий (выражаемой почернением фотоэмульсии), а абсолютная интенсивность спектральных линий примесей зависит от основы пробы. Влияние состава пробы на количественную характеристику анализа несколько снижает универсальность метода. Однако указанные выше его достоинства — одновременное определение многих элементов по одной спектрограмме, большая скорость анализов и количественная ориентировка всех определяемых элементов при незначительном расходе анализируемого материала увеличивает преимущества этого метода перед другими упрощенными методами спектрального анализа.

Изложенный выше метод ослабления спектральных линий на три порядка для полуколичественного определения элементов при полном спектральном анализе неоднократно применялся в полевых условиях в различных по геологическому строению районах.

Практические результаты исследования изучаемых объектов с применением полного спектрального анализа, благодаря его оперативности и широкому охвату определяемых элементов позволяли непосредственно на месте работ иметь предварительную характеристику элементов поисков и вмещающих пород, попутное выявление полезных компонентов. При этом результаты спектрального анализа нередко подсказывали наиболее рациональное направление работ при дальнейшем выполнении поставленной геологической задачи.

Анализируемые пробы пород, руд и минералов в конкретных условиях могут обладать исключительным разнообразием по составу, в некоторых случаях даже в пределах одного района.

Эталонировочные графики, составленные для определенных типов пород, не могут часто учесть неоднородность или изменение состава таких образцов, где определяемые содержания отдельных элементов могут вследствие этого значительно отличаться от истинных значений. При этом не всегда практически возможно учесть изменения в основном составе анализируемых проб. Учитывая это обстоятельство, определяемые по графикам значения концентраций элементов усредняются, и количественной ориентировкой является предел между эталонными концентрациями графика. Этот предел установленных концентраций в общем случае составляет порядок определяемых величин: 0,001—0,01; 0,01—0,1 и т. д.

Спектральные определения могут быть и менее точными, если состав основы эталонов и исследуемой пробы резко различны. Если взять, например, основу эталона для свинца кварцево-полевошпатовую при пробах имеющих известняковый состав, то интенсивность спектральных линий свинца, как примеси, падает и результат определения свинца будет занижен. В табл. 1 даны результаты сорока определений свинца и цинка в известняковых пробах по эталонировочным графикам для

свинца и цинка с кварцево-полевошпатовой основой. Приведенные спектральные определения сравниваются с результатами химического анализа (для сокращения в таблицу внесены нечетные номера проб).

Данные табл. 1 выявляют систематическое занижение спектрального определения свинца и цинка, что указывает на постоянное влияние несоответствия основы эталонов и исследуемых проб. Количественные определения получаются более точными в тех случаях, когда состав пробы близок к составу эталонов, где соотношения основных составляющих элементов изменяются в небольших пределах. Такие определения могут быть при анализе однотипных горных пород. Хотя в разных типах изверженных горных пород соотношения породообразующих минералов

Таблица 1

Номер пробы	Определение свинца, %		Определение цинка, %	
	спектральное, интервал	химическое	спектральное, интервал	химическое
51	0,1 —1	0,21	1—10	1,85
53	0,01—0,1	1,27	0,1—1	0,24
55	0,1 —1	0,84	0,1—1	0,37
57	0,01—0,1	0,07	0,1—1	3,12
59	0,1 —1	4,95	1—10	7,63
61	0,1 —1	0,53	0,1—1	0,85
63	0,1 —1	0,29	0,1—1	1,33
65	0,1 —1	1,59	0,1—1	1,57
67	0,01—0,1	0,06	0,1—1	Следы
69	0,1 —1	8,38	1—10	5,28
71	0,1 —1	0,43	1—10	3,81
73	1—10	9,85	1—10	23,32
75	0,1 —1	1,06	1—10	5,04
77	0,1 —1	0,17	1—10	2,44
79	0,01—0,1	0,43	0,1—1	1,47
81	0,01—0,1	0,62	1—10	4,04
83	0,01—0,1	0,28	0,1—1	1,35
85	0,01—0,1	0,12	0,1—1	Следы
87	0,01—1	2,96	1—10	2,85
89	0,1 —1	1,18	1—10	1,35

изменяются, колебание основного элементного состава не такое резкое, как это наблюдается в отдельных образцах руд и минералов. Следовательно, несоответствие в составе анализируемых и эталонных проб, составленных на материале распространенных горных пород, будет меньшее. В качестве примера в табл. 2 приводятся сравнения химических

Таблица 2

Элемент	Гранит, образец № 58		Диорит, образец № 67		Перидотит, образец № 94	
	спектральный анализ, %	химический анализ, %	спектральный анализ, %	химический анализ, %	спектральный анализ, %	химический анализ, %
Ti	0,03—0,1	0,14	~ 0,3	0,43	~ 0,1	0,16
Fe	1 - 3	2,16	1—10	5,4	1—10	9,40
Mn	0,01- 0,03	0,02	~ 0,3	0,06	0,01—0,03	0,05
Ca	~0 3	0,50	1—10	5,1	1—10	7,00
Ni	—	—	~ 0,003	0,002	~ 0,03	0,06
Cr	—	—	~ 0,01	0,01	~ 0,3	0,16

и спектральных определений некоторых элементов в разных типовых породах (гранит, диорит, перидотит). Спектральные определения для этих проб выполнены по эталонам, изготовленным на кварцево-полевошпатовой основе (гранитный состав).

Как показывает практика, точность определений увеличивается, если эталоны будут составлены по группам типичных ассоциаций элементов и вмещающих пород, в том числе и для рудных элементов, т. е. будет учитываться состав вмещающих пород при количественной оценке рудного элемента. С таким учетом выполнены определения свинца в пробах с кальцито-доломитовой (известняковой) основой. С этой целью составлены эталоны свинца, где основой является смесь гранита и известняка, в качестве эталонируемой примеси введен галенит (PbS).

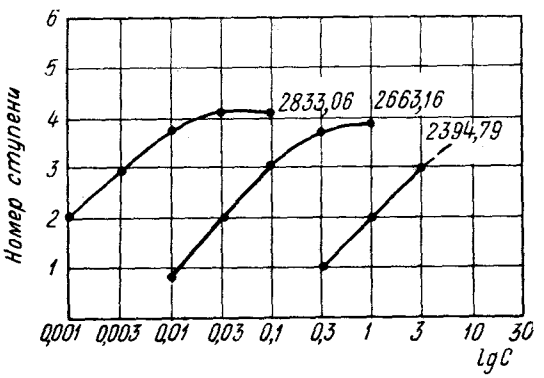


Рис. 8. График для количественного определения свинца в пробах с кальцито-доломитовой основой

По спектрограммам эталонных смесей построен эталонировочный график свинца. Следует заметить, что линии свинца хуже других элементов дают градуировочные графики. С увеличением концентрации градуировочная кривая изменяет наклон и становится параллельна оси концентраций. Это явление, видимо, связано с самообращением линий свинца, которые с определенного предела перестают реагировать на повышение содержаний. В этом случае градуировочные графики остаются прямолинейными при небольших почернениях спектральных линий. Поэтому графики свинца в этих эталонах выполнены для трех линий разной чувствительности (рис. 8).

По этим графикам сделано 54 определения содержания свинца в разных пробах, для которых выполнен химический анализ на свинец (табл. 3). Сравнение результатов спектрального и химического анализов для этих проб определяет ошибку спектрального метода по отношению к данным химического анализа. По этим данным подсчитана ошибка без учета ошибки химического анализа. Средняя арифметическая ошибка (без учета знака) для этих значений составляет 71,8%.

Определения спектрального анализа, приведенные в табл. 3, практически показывают, что учет основного состава исследуемых проб значительно повышает точность определений (в данном примере свинца) по сравнению с табл. 1, где количественная оценка содержания свинца выполнялась без учета содержания кальция в пробах. Однако табл. 3 также указывает, что учет основы проб приведен не в полном соответствии с эталонами. Об этом свидетельствует абсолютное большинство отклонений спектрального анализа по отношению к химическому в сторону больших значений. Следовательно, для однородных рудных образцов по составленным эталонам на базе химических анализов спектральные определения элементов в этих образцах будут иметь достаточно точную количественную характеристику [8]. Подтверждением этому также служит достаточно хорошая воспроизводимость количественной оценки содержания спектральных определений, базирующихся на сравнении абсолютной интенсивности спектральных линий [8, 9].

Таблица 3

Номер пробы	Спектральный анализ, %	Химический анализ, %	Номер пробы	Спектральный анализ, %	Химический анализ, %
64	1—3	2,28	57	~0,1	0,07
52	~3	4,95	86	3—10	4,91
54	~1	1,01	79	0,3—0,5	0,43
61	~0,3	0,53	81	~1	0,62
58	~3	3,0	82	~0,5	0,22
56	~1	0,3	88	~3	3,63
64а	~0,003	Следы	83	~0,3	0,28
65	~1	1,59	92	~0,3	1,14
70	1—3	2,14	65	~3	1,59
60	~0,001	Не обнаружено	96	3—10	4,95
58а	~1	1,14	90	~3	2,14
62	⩾10	3,0	91	~3	2,14
89	~3	1,18	67	~0,03	0,06
51	~1	0,21	93	~1	0,98
65	3—10	1,59	94	~1	1,16
87	~3	2,96	95	~0,3	0,21
74	0,1—0,3	0,07	73	⩾10	9,85
68	~3	1,06	59	⩾10	4,95
78	3—10	2,45	98	~1	1,01
77	0,1—0,3	0,17	99	~1	0,98
72	>10	3,63	73	⩾10	9,85
83	~1	0,28	101	1—3	1,06
53	~3	1,27	102	⩾10	4,91
75	~0,5	1,06	53	~3	1,27
76	0,1—0,3	0,25	104	~1	0,84
82	~0,5	0,22	63	~0,5	0,29
55	~1	0,84	69	3—10	8,38

Воспроизводимость результатов анализа при повторных определениях в полном спектральном анализе с логарифмическим сектором характеризуется погрешностью, возникающей при фотографировании спектров и интерпретации результатов. Повторные определения, выполненные для различных элементов на разных пластинках и в разное время, определяют эту погрешность и характеризуют воспроизводимость

Таблица 4

Элемент	Первое определение	Второе определение	Элемент	Первое определение	Второе определение
Tl	~0,1	0,03—0,1	Mn	0,01—0,03	0,01—0,03
Ti	~0,3	~0,3	Ca	3—10	3—10
Ca	~0,3	~0,3	Mg	⩾10	⩾10
Pb	1—3	~3	Na	~1	~1
Pb	~1	~1	Pb	>10	⩾10
Pb	~3	~2	Pb	~3	~3
Cr	~0,01	~0,01	Ni	~0,003	~0,003
Cr	~0,3	~0,3	Pb	~1	~1
Pb	~3	~3	Pb	~0,3	~1
Pb	~1	~1	Ni	0,03—0,1	0,03—0,1
Pb	~1	~0,5	Pb	~1	~3
Pb	~10	3—10	Pb	~0,3	~1
Pb	~0,5	~0,3	Ni	~0,03	~0,03
Pb	~0,5	~0,5	Na	~0,3	~0,3
Pb	~3	3—10	Cr	~0,1	~0,1
Pb	~1	~0,3	Pb	3—10	⩾10
Ti	0,03—0,1	0,03—0,1	Mn	0,01—0,03	~0,03

данного метода. В качестве примера результаты некоторых таких определений сведены в табл. 4. При сравнении табл. 3 и 4 видно, что эта погрешность значительно меньше ошибки метода. Разница между ошибкой метода и погрешностью, возникающей при съемке спектров и интерпретации, падает, видимо, на влияние неоднородности состава проб.

Пути усовершенствования этой методики (в смысле точности количественной оценки) в первую очередь, видимо, будут базироваться на составлении групп эталонов для элементов, генетически связанных между собой и приуроченных к отдельным типам горных пород.

В случае определения одного порядка концентраций замена логарифмического сектора ступенчатым ослабителем в один порядок значительно повысит точность спектральных анализов на отдельные элементы [8].

Заключение

В статье изложены возможности применения полного спектрального анализа на 40—50 элементов в геологических экспедиционных условиях. Изложение методических вопросов обобщает опыт применения спектрального анализа в комплексе с геофизическими методами при поисках и разведке рудных элементов, и в связи с этим подчеркиваются широкие возможности спектрального анализа при всестороннем изучении поставленной геологической задачи.

Подчеркивается также универсальность применяемого метода: одновременное определение многих химических элементов по одной спектрограмме, большая скорость анализов и количественная оценка всех определяемых элементов.

Помимо методических вопросов съемки спектров, расшифровки спектрограмм, влияния состава вмещающих пород на количественную характеристику определяемых элементов, даются практические указания по организации спектрального анализа в полевых условиях.

В заключение следует также отметить, что спектральный анализ является ценным исследовательским орудием, когда правильно учитываются пределы его возможностей и геолого-минералогические особенности.

Развитие спектрального анализа показывает, что в дальнейшем открываются большие возможности как усовершенствования метода, так и его применения в геологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Директивы XIX съезда партии по пятому пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 годы. Госполитиздат, 1952, стр. 6.

2. Смирнов С. С. Некоторые общие вопросы изучения рудных месторождений. Известия АН СССР, серия геологическая, 1946, № 5.

3. Прокофьев В. К. Возможности спектрального анализа редких и малых металлов в породах и рудах. «Проблемы советской геологии», 1936, т. 7, № 8.

4. Временная инструкция по металлометрической съемке. Госгеолиздат, 1951.

5. Клер М. М. Методика приближенного количественного спектрального анализа. Информационно-технический листок Ленинградского Дома научно-технической пропаганды, 1952, № 72 (413).

6. Рацбаум Е. А. Определение бериллия. «Разведка недр», 1937, № 23, 31.

7. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолиздат, 1948.

8. Хохлов В. В. Об ускоренном спектральном количественном определении меди в колчеданных рудах. Записки Ленинградского горного института, 1952, т. XXVII, вып. II.

9. Катченков С. М. Корреляция нижнепермских отложений по химическим элементам, определяемым методом спектрального анализа. Доклады АН СССР, 1952, № 6, стр. 961.

10. Clatty E. W. Spectrochemical analisis of rocks and mynerals. American journal of Science, 1937, v. 241, № 1.

Поступило 10/XII-1952 г.