



**ЛАБОРАТОРНЫЕ
МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ
МИНЕРАЛОВ**

**ЛЕНИНГРАД
1988**

Министерство высшего и среднего специального образования
РСФСР

Ленинградский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горный институт
имени Г. В. Плеханова

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

Учебное пособие

ЛЕНИНГРАД
1988

Авторы: В.Ю.Эшкин, Э.П.Сальдау, Н.Б.Абакумова, А.И.Глазов, С.А.Руденко, В.А.Романов, Г.Н.Богданова.

УДК 549.08

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ: Учебное пособие / В.Ю.Эшкин, Э.П.Сальдау, Н.Б.Абакумова и др.; Ленинградский горный ин-т. Л., 1988. 111 с.

В учебном пособии рассмотрены цели, задачи и принципы организации современных методов лабораторных исследований минералов для решения практических вопросов поисковой и технологической минералогии. Описаны методы исследования конституции (структуры и химического состава), морфологии и свойств минералов - рентгеноструктурный и спектральный анализы, методы морфометрии и электронной микроскопии, термического анализа и оптической спектроскопии. В заключение приводится обзор методов разделения проб и выделения минеральных концентратов.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 0101 "Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых" дневной, вечерней и заочной форм обучения, а также может быть использовано студентами других специальностей и специалистами производственных организаций, связанных с изучением минерального состава руд.

Ил. 18. Табл. 4. Библиогр.: 31 назв.

Утверждено Редакционно-издательским советом Ленинградского горного института им.Г.В.Плеханова

Научный редактор доц. В.Ю.Эшкин

Рецензенты: кафедра минералогии Ленинградского государственного университета им.А.А.Жданова; зав. кафедрой Сибирского металлургического института доц. А.А.Пермяков

Обложка выполнена лаборантом кафедры минералогии, кристаллографии и петрографии А.А.Мишталем

© Ленинградский горный институт им.Г.В.Плеханова, 1988

В В Е Д Е Н И Е

Решения XXIII съезда КПСС поставили перед геологической службой СССР задачу всемерного расширения минерально-сырьевой базы страны. Для этого необходимо помимо использования современных геофизических и геохимических методов поисков и разведки месторождений полезных ископаемых добиться существенного развития минералогических методов исследований.

Научно-техническая революция в науке и производстве, направленная на повышение эффективности труда, неминуемо должна была привести к широкому использованию технических средств для получения и обработки геолого-минералогической информации. С каждым годом появляются новые и модернизируются уже известные методы исследований, позволяющие получать ранее неизвестные характеристики минералов, выявлять в массовых масштабах такие особенности минералов, которые могут быть использованы как поисковые и оценочные признаки рудопроявлений и месторождений. В связи с этим, естественно, возникла необходимость усилить методическую и практическую подготовку геологических кадров в области организации и проведения минералогических исследований.

1. ЦЕЛИ, ЗАДАЧИ И ОРГАНИЗАЦИЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На съезде Всесоюзного минералогического общества в 1976 г. были определены задачи минералогии как фундаментальной и прикладной науки. Это послужило стимулом к активному изучению типоморфизма минералов как основы поисковой и технологической минералогии, были разработаны основы

топоминералогии и ее основного метода — минералогического картирования [1,3,5,6]. Разрабатываются новые и совершенствуются существующие методы минералогических исследований и создается аппаратура и приборы для их осуществления.

Даже старые традиционные методы исследований, в частности шлиховой анализ, приобрели новую направленность. Так, помимо выявления и определения содержания искоемых рудных минералов появилась необходимость изучения минералов-индикаторов рудообразования, морфологических особенностей индивидов и агрегатов, физических свойств отдельных минералов.

Цель современных минералогических исследований можно определить как выявление и использование минералогических признаков и методов для обнаружения рудных тел и месторождений, для оценки возможности использования минералов как полезных ископаемых, для выявления особенностей морфологии и свойств минералов, определяющих рациональную схему их обогащения и переработки. В минералогических исследованиях можно выделить следующие направления: диагностику минералов, типоморфизм минералов, выявление новых минералов — полезных ископаемых.

Диагностика минералов является главным направлением минералогических исследований. С этого начинается изучение горных пород и руд, на основе установленного минерального состава проб определяется схема дальнейших исследований. Необходимость изучения минерального состава практически всех геологических объектов подчеркивает фундаментальное значение минералогии. Так, например, изучение минерального состава пород и процессов минералообразования в тектонических зонах позволяет более объективно представлять последовательность и время развития структур района, значение тектонических нарушений как рудоподводящих, рудоконтролирующих и рудовмещающих структур.

Практическая реализация процесса диагностики минералов требует применения методов лабораторных исследований.

Это относится в первую очередь к минералам в тонкодисперсном состоянии и к труднодиагностируемым минералам.

Типоморфизм минералов — понятие, появившееся в начале текущего столетия. Долгое время оно охватывало минералы и парагенезисы, особенности их морфологии и свойств как показатели условий образования минералов, горных пород и руд [3,6]. К настоящему времени учение о типоморфизме минералов стало одним из важнейших разделов минералогии, являющегося основой выявления минералогических поисковых и оценочных признаков.

Действительно, изучение рудных месторождений приводит к установлению минералов и их парагенезисов, таких особенностей минералов, которые отражают специфику и практическую значимость рудных формаций (в структурно-вещественном их понимании, по Д.В. Рундквисту), формационных и промышленных типов месторождений, что может использоваться в практике поисковой и технологической минералогии.

Выявление новых минералов — полезных ископаемых — одна из важнейших задач минералогии. Из общего числа известных минералов лишь около 15 % используется в качестве полезных ископаемых [1,2]. Выявление практически ценных минералов может осуществляться двумя путями. Первый из них связан с глубокими исследованиями состава и свойств минералов в комплексе с технологическими испытаниями. Так, турмалин и кварц оказались природными пьезоэлектриками, выявлены ценные оптические свойства исландского шпата, флюорита, и других минералов, установлена промышленная ценность цезийсодержащего биотита, оловяносных силикатов.

Второй путь — открытие крупных скоплений минералов при содержаниях, обеспечивающих экономическую целесообразность добычи и переработки руд. Среди таких открытий можно упомянуть находки крупных массивов щелочных пород с кальсилитом в качестве главного породообразующего минерала. Скопления

давсонита также приобретают практическое значение как потенциальные руды алюминия.

Минералогические исследования проводятся на всех стадиях и при всех видах геолого-разведочных работ. Они могут подразделяться на полевые, полевые лабораторные, лабораторные и специальные лабораторные.

Полевые исследования проводятся при маршрутных работах, при документации горных выработок и керна буровых скважин. Оснащенность таких исследований аппаратурой и приборами, по сравнению с геофизическими и геохимическими работами, еще недостаточна. Применяются портативная люминесцентная установка ЛСП-1, приборы "Шеелит", "Знак-1". Ведется разработка передвижной минералогической лаборатории.

Полевые лабораторные исследования используют больше разнообразных приборов и установок, требующих стационарных условий. В полевых лабораториях на базе геологических партий и экспедиций проводится минералогический анализ проб, определяется химический состав минералов, горных пород и руд с применением ядерно-физических и спектральных методов. В этих же условиях могут быть оборудованы лаборатории для изучения физических свойств минерального вещества: люминесцентных и термолюминесцентных, электронного парамагнитного резонанса, магнитных, радиоактивных и других. При поисковых и разведочных работах на месторождениях бокситов организуются полевые термические лаборатории.

Лабораторные исследования проводятся на базе центральных лабораторий крупных геолого-разведочных экспедиций и производственных геологических объединений (ПГО). Такие лаборатории оснащаются более дорогостоящим оборудованием, требующим специально подготовленных помещений и кадров высокой квалификации, в том числе специалистов-физиков.

В таких лабораториях проводятся рентгеноструктурные, разнообразные химические, спектральные и локальные (элект-

ронно-зондовые и лазерные) исследования, электролюминесцентное изучение минералов, горных пород и руд.

Специальные лабораторные исследования проводятся в отраслевых научно-исследовательских институтах, в геологических институтах АН СССР, в лабораториях вузов. В этих условиях апробируются новые методы исследований, определяется возможность и целесообразность их применения в геолого-разведочной практике. Одновременно с этим разрабатывается оборудование для серийного производства, которое должно обладать высокой информативностью и производительностью, точностью, надежностью, представительностью и воспроизводимостью получаемых результатов. Апробация новых методов производится на реальных геологических объектах. Путем сравнения результатов оцениваются их преимущества перед другими методами при решении конкретных практических задач. В результате проведенных работ готовятся необходимые инструкции и методические указания для проведения исследований в производственных условиях. При этом особое внимание уделяется требованиям к отбору и обработке проб, от чего существенно зависят получаемые результаты.

Традиционные методы исследований дополняются за счет внедрения разработок из области физики твердого тела. Очень часто эти работы выполняются на природных минералах, что облегчает их дальнейший путь в геологию. Поэтому физические лаборатории любого уровня можно рассматривать как начальную ступень лабораторных исследований минералов.

Ступенчатый принцип организации лабораторных минералогических исследований позволяет четко определить их виды, место проведения и оптимальные объемы с учетом целесообразности, технической и экономической возможности. Следует иметь в виду, что повышение сложности (технической и методической) и стоимости аналитических исследований приводит к сокращению их объема. Наиболее массовыми являются полевые лабораторные исследования. Вместе с тем только особые задачи геолого-разведочных работ оправдывают организацию в по-

левых условиях лабораторий, оснащенных приборами, отвечающими по эксплуатационным показателям центральным лабораториям ЦГО и НИИ.

Одновременно с внедрением в геологическую практику новых методов исследований осуществляется разработка портативной и высокопроизводительной аппаратуры.

Постоянное совершенствование материальной базы лабораторий, ускорение внедрения в производство современных методов исследований — одно из условий повышения эффективности геолого-разведочных работ.

2. МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНЫХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Реализация целей и задач минералогических исследований требует выполнения минералогического анализа и изучения кристалломорфологии индивидов и агрегатов, конституции (структуры и состава) и свойств минералов.

2.1. Минералогический анализ

Этот вид работ в прежние годы являлся основой шлихового метода поисков, а сейчас сопутствует геохимическим поискам, технологическим и любым другим исследованиям вещественного состава горных пород и руд. Преимущества минералогического анализа рыхлых проб — шлихов и протолок — по сравнению с изучением горных пород и руд под микроскопом заключаются в большей представительности отобранных проб и проведенных исследований.

Методике и технике минералогического анализа шлихов и протолок, а в необходимых случаях и рудных концентратов как продуктов обогащения посвящена обширная литература [1, 4, 30]. Главный недостаток этих работ заключается в значительных затратах сил, средств и времени на их проведение. Кроме того, даже при сокращенной схеме обработки и анализа количество изучаемых проб невелико, что ограничивает воз-

можности минералогических исследований при поисках и разведке.

Необходимость сочетания геохимических и минералогических исследований, проведение поисково-минералогического картирования требует анализа значительного количества проб. Их изучение пока не поддается автоматизации, поэтому прогресс этих исследований может быть связан с совершенствованием их методики. Наиболее рациональный путь — разработка и внедрение минералогического экспресс-анализа, производительность которого в несколько раз превышает производительность стандартного анализа. Эта методика предусматривает установление минералогических поисковых и оценочных признаков. Такие признаки определяются при изучении единичных эталонных проб или устанавливаются теоретически на основе опыта предшествующих поисковых работ. Эти признаки должны быть хорошо визуально различимы. После выполнения экспресс-анализа можно провести более точное определение минералов, получить количественные характеристики развития граничных форм (например, соотношение площадей граней куба и пентагон-додекаэдра пирита), применить необходимые лабораторные исследования отдельных минералов.

Экспресс-анализ требует рассева рыхлых проб только на три-четыре фракции (+1,0 мм; 0,5-1,0 мм; 0,25-0,5 мм; -0,25 мм), что облегчает их просмотр под бинокулярной лупой. Количественное содержание минералов оценивается по относительной шкале. Например, основа — минерала более 50 %, полуснова — содержание минерала 30-50 %, очень много — 10-30 %, много — 5-10 %, мало — до 5 % и единичные зерна или чешуйки. Полученная минералогическая информация заносится в специальные стандартные журналы, а затем переносится на карты, планы и разрезы.

В основе любого минералогического анализа лежит диагностика минералов в пробах, которая может производиться визуально или путем применения различных инструментальных методов исследований.

2.2. Методы изучения структуры минералов

Структура минералов изучается с помощью различных видов рентгеноструктурного анализа. Однако для поисковых и технологических целей главную ценность представляет не установление геометрического типа структуры, а выявление ее политипных разновидностей и дефектов.

Различные дефекты структуры устанавливаются физическими методами: с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), спектроскопии в видимой (СФ), инфракрасной (ИКС) и ультрафиолетовой (УФ) областях спектра. Каждый из методов основан на получении кривых поглощения или отражения различных видов излучения — высокочастотного (ЭПР), нейтронного (ЯМР), ультрафиолетового (УФ), видимого и инфракрасного (ИКС). На кривых можно видеть полосы поглощения, появляющиеся как характерные для того или иного минерального вида или возникающие при нарушении идеализированной структуры минерала дефектами. Положение галсы поглощения показывает наличие определенного типа дефекта, а амплитуда пиков на соответствующих кривых пропорциональна количеству таких дефектов.

Помимо рентгеноструктурного анализа для диагностики минералов может использоваться метод ИКС, обнаруживший высокую чувствительность к появлению в составе минералов различных анионов и анионных групп, особенно различных по положению в структуре молекул воды H_2O и гидроксильных групп $(OH)^-$.

2.3. Методы изучения химического состава минералов

Знание химических составов во многих случаях позволяет относить минералы к определенному минеральному виду. С другой стороны, определение минерала каким-либо иным путем позволяет узнать состав изучаемого объекта. Была разработана методика расчета химического состава горных пород, исходя из содержаний в них минералов и их средних составов.

При диагностике часто возникает необходимость установ-

ления присутствия какого-либо характерного элемента, позволяющего с достаточной достоверностью идентифицировать изучаемый минерал. Для этого могут быть использованы простейшие качественные химические реакции или приемы микрохимии. Те и другие достаточно подробно описаны в соответствующих руководствах [2], хотя в геологической практике ими незаслуженно пренебрегают. Это в полной мере относится и к методу паяльной трубки. Такие простейшие приемы химических исследований позволяли оперативно получать необходимую информацию.

Значительный прогресс достигнут в методических разработках и техническом оснащении лабораторных химических исследований. Наряду с известными приемами и методами аналитической химии в практику работ энергично внедряются физические методы анализа

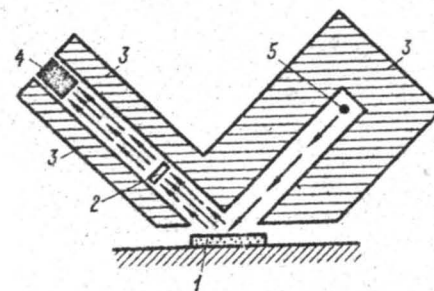


Рис.1. Схема устройства для флюоресцентного анализа

1 - анализируемая проба; 2 - фильтры Ресса; 3 - свинцовые коллиматоры; 4 - детектор; 5 - источник излучения

за состава минералов, горных пород и т.д. Все они основаны на явлении возбуждения резонансного рентгеновского излучения в результате воздействия на пробы высокоэнергетического излучения (рис.1). В качестве такового используется рентгеновское, гамма- или нейтронное излучение, воздействующее на электроны и ядра атомов. Поэтому весь комплекс этих методов получил название ядерно-физических.

Резонансное (возбужденное) рентгеновское излучение для атомов каждого химического элемента обладает своими характе-

ристическими энергетическими параметрами [2,4,5]. Поэтому регистрация излучения и определение его интенсивности позволяет устанавливать, какие элементы присутствуют в пробе и в каком количестве.

В настоящее время методы традиционной аналитической химии заменяются флуоресцентной рентгеновской спектроскопией. В этом случае применение рентгеновского возбуждающего излучения позволяет открывать присутствие элементов от магния ($Z = 12$) до урана ($Z = 92$).

В практике исследований используются отечественные флуоресцентные рентгеновские спектрометры ФРС-2, ФРС-4, а также импортное оборудование. Современные спектрометры имеют программное управление, что обеспечивает высокую производительность исследований: при односменной работе в течение месяца на одном приборе может быть выполнено около 10 000 определений элементов, что в 25-30 раз превосходит производительность химико-аналитических работ.

Технические особенности аппаратуры, необходимость специально подготовленных операторов-физиков создает возможность организации исследований в стационарных лабораториях ЦГО и НИИ, а также в отдельных крупных геолого-разведочных экспедициях.

Отечественная промышленность за последние 10-15 лет выпустила серию приборов для определения состава минералов, горных пород и руд ядерно-физическими методами ("Минерал-3, 4", "МАК-1" и др.).

Возбуждение исследуемых проб гамма-излучением (мессбауэровский метод) позволяет определять в них содержание олова и железа. Использование радиоизотопных излучателей (например, ^{170}Tl) расширяет диапазон определяемых элементов по их характеристическому рентгеновскому излучению. Порог чувствительности методов в зависимости от атомного номера элементов составляет 0,02-0,5 % при погрешности измерений до 20 %. Конструктивные особенности приборов и простота их эксплуатации позволяют использовать ядерно-физичес-

кие методы в полевых лабораториях и даже непосредственно при документации горных выработок и керн буровых скважин. Время амера на одной точке составляет до 1 мин.

Главный недостаток метода заключается в том, что приборы имеют один счетчик; настраиваемый на прием излучения от одного элемента. Определение содержания других элементов требует новой настройки прибора. По этой причине исследования носят специализированный характер, т.е. направлены на выявление какого-либо конкретного элемента. В этом случае обеспечивается высокая производительность аналитических работ и экспрессное получение их результатов.

Несколько специфичен нейтронно-активационный анализ, при котором идентификация элементов производится по характеру их ядерного излучения после активизации нейтронным потоком. Порог чувствительности метода меняется в широких пределах для разных элементов при погрешности замеров 5-10 %.

Одним из наиболее распространенных методов исследования состава минералов является спектральный анализ, который подробнее будет описан ниже.

С каждым годом все большее значение приобретают локальные методы исследований, позволяющие изучать состав минерала в мелких зернах или в отдельных точках зон роста кристаллов или их пирамид нарастания. Благодаря таким возможностям методов значительно возросло число открываемых минералов, была определена связь микропримесей с определенными периодами формирования индивидов минералов.

Разновидности локальных методов определяются физическими основами идентификаций элементов.

Первый из них - лазерный микроспектральный анализ - наиболее близок к обычному спектральному анализу. Сущность его заключается в том, что с помощью лазерного луча производится испарение микрообъема пробы. Диаметр кратера на поверхности среза минерала составляет 0,10-0,25 мм. Возбуждение паров элементов производится с помощью искрового элект-

рического разряда, а спектр их свечения записывается на фотопластинку. Локальность исследований этим методом сочетается с высокой чувствительностью, достигающей 10^{-6} г. Вместе с тем недостатком анализа является полное уничтожение пробы, что практически исключает контроль анализа. Лазерный микроспектральный анализ производится с помощью отечественных (МСЛ-2) и зарубежных (ЛМА-2ДР) установок.

Второе направление локальных исследований по физической сущности совпадает с отмеченными выше ядерно-физическими методами. Возбуждение характеристического рентгеновского излу-

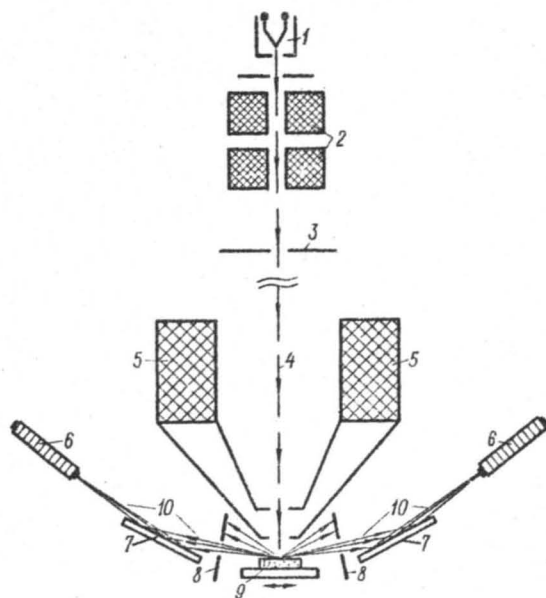


Рис.2. Схема электронно-зондового рентгеновского микроанализатора

1 - электронная пушка; 2 - конденсорные линзы; 3,8 - диафрагмы; 4 - электронный луч; 5 - зондоформирующая линза; 6 - детекторы; 7 - кристаллы-отражатели; 9 - препарат; 10 - рентгеновское излучение

чения производится с помощью сфокусированного электронного зонда. Диаметр исследуемого участка 0,02-0,4 мм, точность определения содержания элементов достигает 10^{-3} %, что несколько хуже, чем при лазерном анализе, однако преимуществом данного метода является сохранность объекта исследования. Регистрация рентгеновского излучения производится детекторами, количество которых в разных установках меняется от одного до четырех, что позволяет одновременно фиксировать излучение от атомов соответствующего количества элементов. Программное изменение настройки датчиков и машинная обработка измерений позволяют сократить затраты времени на полный анализ химического состава минерала (рис.2).

Использование в качестве возбуждающего излучения пучка электронов позволяет получать также изображение изучаемого объекта с помощью отраженных или вторичных электронов; в современных установках электронный зонд совмещен с растровым сканирующим электронным микроскопом.

Помимо перечисленных методов локального анализа появились новые, использующие последние научные достижения из физики твердого тела. К ним относится ОЖЕ-спектроскопия и ионный зонд. Если использовать предложенную ранее схему организации лабораторий, то место этих исследований определяется на переходе от физических к специализированным лабораториям НИИ. В то же время электронный зонд и лазерный микроанализ уже проникают в центральные лаборатории некоторых ЦПО.

2.4. Методы изучения морфологии минеральных индивидов

Морфологические исследования постоянно привлекали внимание ученых и практиков. Техническое их оснащение, с одной стороны, отвечает любым современным требованиям, с другой, -- не обеспечивает массовости в проведении прикладных исследований.

Наиболее широкодоступно изучение морфологии индивидов

и агрегатов визуально, с помощью бинокулярной лупы и поляризационного микроскопа (в проходящем или отраженном свете). В дополнение к традиционным методам микроскопических исследований, которые рассматриваются в специальных руководствах по петрографии и минераграфии [2], внедряется инфракрасная и ультрафиолетовая микроскопия, что расширяет диапазон используемых излучений. Эти методы позволяют увеличить число "прозрачных" минералов не только для целей диагностики, но и для выявления их внутреннего строения, раскрытия особенностей эволюции форм индивидов и агрегатов.

Более точные замеры формы кристаллов производятся гониометрическими методами. Отражательная гониометрия — наиболее точная из них. Разработаны и используются в опытных экземплярах фотогониометры, позволяющие резко повысить производительность морфологических исследований и открывающие таким образом возможность их использования в производственных условиях.

Изучение тонкодисперсных, скрытокристаллических минералов производится с помощью просвечивающей и растровой сканирующей электронной микроскопии.

Методы гониометрии и электронной микроскопии подробнее будут рассмотрены ниже.

2.5. Методы изучения свойств минералов

Свойства минералов определяют не только для их диагностики, но и для поисковой и технологической минералогии. При этом требуется не только констатировать наличие того или иного свойства, дать ему количественную оценку, но и найти пути изменения свойств с целью совершенствования технологических процессов обогащения руд.

Кристаллооптические свойства (показатели преломления, двупреломление, плеохроизм и др.) обычно изучаются под микроскопом.

Окраска минералов представляет собой наиболее визуаль-

но выраженное свойство. Тон и густота окраски количественно оцениваются с помощью спектрофотометров (СФ-10, СФ-14, СФ-18 и др.). Производится запись спектра пропускания или отражения в видимом диапазоне (400-750 мм).

В некоторых случаях для проявления или усиления окраски производится рентгеновское или гамма-облучение минерала. Метод спектроскопии более подробно будет описан ниже.

Блеск минералов зависит от их отражательной способности, являющейся одним из важнейших диагностических признаков рудных минералов.

Интенсивность отражения минералов может быть измерена на приборах ПОСС-1 или ФМЭ-1, а для записи отражения в спектральной форме используются микроскопы-спектрофотометры МСФ-10, МСФП-1 и др.

Спайность минералов обычно изучается визуально. Инструментальные ее показатели относятся к определению качества плоскостей спайности с помощью профилографов и их кристаллографической ориентировки гониометрическим методом.

Твердость минералов, зависящая от прочности связей по различным направлениям структуры, может использоваться не только для их диагностики, но и является важным для технологической минералогии физическим свойством. В этом случае определение относительной твердости по шкале Мооса недостаточно. Раскрытие минералов и их измельчение при дроблении предшествуют обогащению и переработке руд и в ряде случаев являются факторами, определяющими эффективность технологических процессов.

Абсолютная твердость минералов измеряется методом вдавливания на приборе ПМТ-3. Пока еще не разработан метод определения агрегатной твердости (прочности) минералов. Производится лишь косвенная ее оценка с учетом дробимости руд, выхода шлама при измельчении. На этот показатель, кроме твердости, влияет и спайность минералов.

Плотность минералов как диагностический признак отражает особенности их состава и структуры, степень

проявления изоморфных замещений. Плотность является важным технологическим показателем.

Определение плотности как массы единицы объема твердого вещества заключается в измерении этих величин. Если масса может быть определена с высокой точностью, то точность расчета плотности зависит от метода замера объема, который определяется методом гидростатического взвешивания, пикнометрическим, объемметрическим (М.М.Василевского) и другими.

Иное направление — измерение плотности отдельных зерен минералов с помощью прибора ТП-1. Сущность его заключается в том, что в вертикальной трубке, заполненной специальной жидкостью, создается перепад температуры с повышением ее снизу вверх. В том же направлении меняется плотность жидкости. Опущенное в трубку зерно останавливается там, где его плотность одинакова с плотностью жидкости.

Для оценки объемной плотности минералы предварительно покрывают парафином, что препятствует проникновению жидкости в их поры или даже в пустоты структур.

Радиоактивность минералов определяется с помощью разнообразных радиометров, рассмотренных в специальном курсе по геофизическим методам поисков и разведки месторождений полезных ископаемых.

Магнитные свойства минералов могут фиксироваться с помощью магнитной стрелки, а более точные измерения их магнитной восприимчивости с разделением минералов на ферромагнитные, парамагнитные и диамагнитные вещества требует применение специальной аппаратуры — магнитометров.

Электрические свойства минералов разнообразны и их изучение приобретает большое практическое значение при совершенствовании процессов обогащения, а также при решении поисковых задач. К важнейшим электрическим свойствам относятся электрическая проводимость, термоэлектрический эффект и др.

Внедрение в геологическую практику электрических исследований затруднено из-за отсутствия стандартной специальной аппаратуры, которую можно было бы использовать не только в специализированных физических лабораториях, но и в полевых условиях. Разработка такой аппаратуры намечена на ближайшие годы.

Люминесцентные свойства минералов подразделяются на флуоресценцию (быстро затухающее свечение) и фосфоресценцию (длительное послесвечение).

Вид свечения определяется его длительностью после прекращения воздействия на минерал возбуждающего излучения. Если флуоресценция происходит во время воздействия возбуждающего излучения, то фосфоресценция начинается после прекращения облучения.

Для изучения люминесценции минералов используются различные источники ультрафиолетового излучения (например, осветитель ОИ-18), спектральное изучение свечения в зависимости от длины волны возбуждающего излучения или температуры нагрева производится с помощью приборов ЛСП-103 и УТЛ-1 "Термолюм". Все эти приборы могут использоваться даже в полевых лабораториях.

Люминесцентные исследования помимо диагностики минералов находят широкое применение в поисковой и разведочной практике как для выявления рудных тел, так и для их оценки. Более того, люминесценция применяется при обогащении, в частности, для выделения алмазов из дробленых кимберлитов.

Термические свойства проявляются в изменении состава и свойств минералов при нагревании. Так, происходит обесцвечивание некоторых минералов, изменяется их магнитность, электропроводность, люминесценция.

Изучение перечисленных свойств минералов не исчерпывает всех направлений лабораторных исследований. Интенсификация работ в области физики твердого тела приводит к выявлению новых особенностей минералов как кристаллических веществ.

Таким образом, изучение минералов направлено на их

диагностику (фазовый анализ), а затем на выявление особенностей конституции, морфологии и свойств. Для этих целей используются многие физические и физико-химические методы, из которых можно выделить группу основных, т.е. наиболее распространенных и надежных по объему и содержанию получаемой информации. Кратко охарактеризуем эти методы.

3. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

3.1. Физические основы метода

В 1895 г. немецким физиком В.К.Рентгеном было открыто коротковолновое электромагнитное излучение, впоследствии названное рентгеновским. Длина волны рентгеновских лучей (14–0,01 нм) оказалась соизмеримой с межатомными расстояниями в кристаллических структурах. Вследствие этого лучи дифрагируют на периодически повторяющихся в пространстве частицах – атомах, ионах, молекулах.

Явление дифракции рентгеновских лучей в кристаллах можно рассматривать как их отражение атомными плоскими сетками и интерференцию отраженных лучей, при этом лучи ослабляют или усиливают друг друга. Отраженные лучи, максимальные по интенсивности, наблюдаются под определенными углами к плоским сеткам кристалла (в соответствии с разностью хода лучей). Это условие определяется уравнением Брегга – Вульфа

$$\Delta = n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (I)$$

где n – целое положительное число (порядок отражения); λ – длина волны рентгеновского излучения; d – расстояние между отражающими атомными плоскостями (межплоскостное расстояние); θ – угол отражения рентгеновских лучей от соответствующей системы плоских сеток.

Для нахождения условий возникновения дифракционных максимумов кристалл условно рассматривается как совокуп-

ность атомных плоскостей. Результирующая интерференция когерентных волн определяется их амплитудами и относительными фазами. Амплитуды волн, отраженных параллельными плоскостями, можно считать одинаковыми, если пренебречь ослаблением рентгеновского излучения при его проникновении в глубь кристалла. А относительные фазы волн зависят от межплоскостного расстояния d и угла скольжения – "отражения" θ рентгеновского луча.

Уравнение Брегга – Вульфа позволяет по величине λ и экспериментально измеренным углам θ определить значение межплоскостного расстояния, т.е. расстояния между параллельными атомными плоскостями данной кристаллической структуры. Чем сложнее структура минерала, тем большее число плоскостей со своими значениями d можно проследить в ней. Чем плотнее заселена плоскость атомами или чем выше атомный номер заселяющих данную плоскость атомов, тем выше интенсивность рентгеновских лучей, отраженных этой плоскостью, т.е. практически имеет место не просто отражение рентгеновских лучей, а их взаимодействие с атомами вещества.

Рентгеноструктурный анализ – это определение элементов структуры вещества с помощью рентгеновских лучей. Основная закономерность структуры – это повторяемость с определенным периодом в трех направлениях элементарного объема (элементарной ячейки), отражающего всю сущность кристаллической структуры каждого вещества. Повторяемость в пространственном расположении атомов и атомных плоскостей делает кристаллическое вещество дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.

Установить кристаллическую структуру минерала – значит дать полную характеристику ее элементарной ячейки: определить ее сингонию, пространственную группу, межатомные расстояния.

Каждая кристаллическая структура характеризуется своим набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отраженных рентгеновских лучей каждой системой параллельных плоских сеток. Индивидуальные особенности кристалли-

ческой структуры каждого минерального вида обеспечивают возможность решения обратной задачи – диагностику минералов или их разновидностей по экспериментально найденным структурным характеристикам, т.е. по набору интенсивностей отраженного рентгеновского излучения и межплоскостных расстояний. Эта методика называется рентгенофазовым анализом.

3.2. Методы рентгеновского исследования порошков минералов

Методы рентгеноструктурного анализа различаются между собой в первую очередь особенностями исследуемых препаратов: в одних случаях используют монокристаллы, в других – поликристаллические порошки.

Рентгеноструктурный анализ порошков при всем многообразии решаемых им задач можно выделить в самостоятельный раздел – порошковая рентгенография минералов. Основными методами порошковой рентгенографии являются дебаевский и дифрактометрический. В настоящее время из этих двух методов наибольшее распространение получил дифрактометрический метод. Однако в тех случаях, когда для исследования удастся собрать очень малое количество минерала (доли миллиграмма или несколько крупинок), что обычно происходит при исследовании тонковкрапленных руд, дебаевский метод становится основным и незаменимым.

Дебаевский метод. Рентгенограммы по дебаевскому методу снимаются на цилиндрическую пленку (рис.3). Для исследования берется мелко растертый порошок минерала, из которого делается цилиндрический столбик. Первичный пучок рентгеновских лучей с длиной волны λ , попадая на образец K , отражается от плоской сетки pp , удовлетворяющей уравнению Брегга – Вульфа, и дает дифракционный луч KM .

Поскольку в образце имеется множество кристалликов с различной ориентировкой, среди них найдется и такой, в котором рассматриваемая плоскость займет положение p_1p_1 , сим-

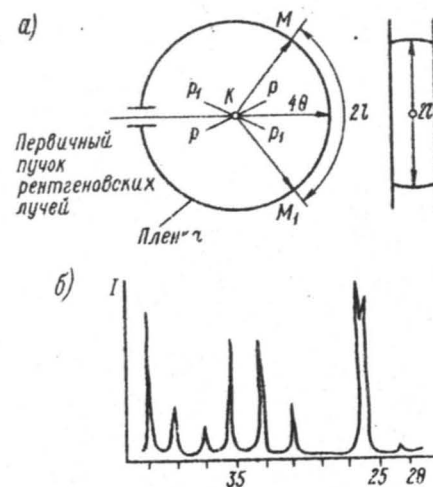


Рис.3. Рентгеноструктурный анализ порошков: а – схема получения дебаевграммы в цилиндрической камере; б – фрагмент дифрактограммы

метричное относительно плоскости pp . Следовательно, появится и симметричный дифракционный луч KM_1 . Если в образце множество кристалликов, плоские сетки рассмотренной системы займут всевозможные положения, благодаря чему дифракционные лучи образуют конус с углом раствора, равным 4θ .

Пересечение этим конусом цилиндрической пленки дает на дебаевграмме дифракционное кольцо. Как видно из рис.3, угол 4θ соответствует на пленке

расстоянию $2l$, а угол 360° – длине окружности $2\pi R$ или πD . Отсюда

$$\theta = \frac{90}{\pi D} 2l, \quad (2)$$

где D – диаметр пленки.

Измерив расстояние $2l$ между симметричными дугками на дебаевграмме, по формуле находим угол θ и, пользуясь уравнением Брегга – Вульфа, определяем межплоскостное расстояние d .

Для получения дебаевграмм применяются цилиндрические рентгеновские камеры стандартного размера. Используются камеры РКД с диаметром 57,3 мм, камеры РКУ-86 и РКУ-114, числовой индекс которых показывает их диаметр. Чем больше диаметр камеры, тем с большей точностью можно определить угол

θ , а следовательно, и d . Однако применение камер большого диаметра приводит к увеличению экспозиции.

При подготовке препарата для съемки дебаеграммы исследуемый образец должен быть тщательно растерт в порошок, отдельные его частицы не должны превышать несколько микрон. Если порошок плохо растерт, то линии на рентгенограмме получаются на сплошные, а прерывистые, что затрудняет их точное измерение. В некоторых случаях минералы (например, глинистые) нельзя очень сильно растирать, так как можно нарушить их структуру. В этих случаях столбик вещества во время экспозиции вращают вокруг его оси при помощи моторчика (2 об/мин). Каждая кристаллическая фаза (минерал или химическое соединение) дает индивидуальную дифракционную картину, которая определяется положением линий и их интенсивностью.

Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом совмещения рентгенограмм каждой из них. Рентгенофазовый анализ сводится к сопоставлению данных эксперимента с такими же данными из справочника. Для этого по полученной рентгеноспектрограмме определяются интенсивности линий и межплоскостные расстояния d , которые сопоставляются с эталонными. Первый этап идентификации проводится по нескольким (обычно пять) линиям наибольшей интенсивности, после чего точность определения минеральной фазы контролируется по всем остальным линиям рентгенограммы. Для повышения точности расчетов в исследуемый препарат добавляют стандартный эталон (галит). Введение с его помощью поправок к расчетам d понижает их погрешность до 0,5 %.

Рентгеновский метод определения кристаллических веществ по дебаеграммам был разработан в 1938 г. независимо друг от друга А.К. Болдыревым и В.И. Михеевым в СССР и Дж.Д. Ханавальтом, Х.В. Ринном, Л.К. Фревелем в США.

В нашей стране наиболее полным справочником является "Рентгенометрический определитель минералов" В.И. Михеева [8].

Этот определитель состоит из ключа и набора эталонных данных для 905 минералов. За рубежом наиболее полной сводкой является "Рентгенометрическая картотека", изданная Американским обществом по испытанию материалов (ASTM) и ежегодно пополняемая Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Картотека содержит данные по всем изученным неорганическим и органическим соединениям.

Для исследования дебаевским методом применяется рентгеновская установка УРС-60, которая рассчитана на включение в сеть переменного тока напряжением 220 В. Напряжение на рентгеновской трубке 30-35 кВ, сила тока, проходящего через трубку, 5-6 мА. Применяются электронные рентгеновские трубки типа БСВ-2, БСВ-4, БСВ-6.

При помощи блокировочного устройства обеспечивается отключение высокого напряжения при прекращении подачи охлаждающей воды. При перегрузке трансформатора высокое напряжение также автоматически отключается. Установка рассчитана на длительную непрерывную работу и снабжена электрическими часами экспозиции и счетчиком времени работы трубки.

Особое значение имеет выбор анода трубки, так как длина волны возникающих рентгеновских лучей зависит от вещества анода. Поэтому анод должен обеспечить получение необходимого количества линий при достаточной их разряженности (для удобства измерения). Целесообразно атомный номер вещества анода подбирать так, чтобы он был ниже атомного номера основных наиболее тяжелых элементов, входящих в состав образца (во избежание возникновения вторичного излучения). Наиболее распространенными анодами рентгеновских трубок являются медный, железный, кобальтовый.

Рентгеновские камеры устанавливаются вокруг трубки на оперативном столе. Работой установки управляют со специального пульта, вынесенного в соседнее помещение.

Д и ф р а к т о м е т р и ч е с к и й м е т о д.
По физической сущности дифрактометрический метод аналогич-

чен дебаевскому. Как и в предыдущем случае, здесь используется дифракционная картина отражения рентгеновских лучей от плоских сеток микрокристаллов препарата. Принципиальное различие этих методов заключается в способах регистрации дифракционного рентгеновского излучения: вместо фотозаписи в дифрактометрическом методе используются ионизационные или сцинтилляционные счетчики.

Рентгеновские лучи из трубки попадают на плоский образец, вертикально установленный в центре гониометрического столика. Отраженные веществом рентгеновские лучи попадают в счетчик импульсов (детектор), где рентгеновские кванты ионизируют молекулы газа, заполняющего камеру счетчика, или возбуждают свечение в специальных кристаллах-сцинтилляторах. Степень ионизации зависит от интенсивности рентгеновского излучения, попадающего в счетчик.

Образец и счетчик вращаются синхронно вокруг вертикальной оси гониометрического столика. Если вращение осуществить так, чтобы угловая скорость вращения счетчика была в 2 раза больше угловой скорости вращения образца, то дифракционный луч сфокусируется точно перед входом в счетчик. Вращение образца вокруг вертикальной оси гониометра позволяет последовательно пройти все отражающие положения, которые может дать исследуемое вещество.

Импульсы регистрируются самописцем (электронным автоматическим потенциометром) на диаграммной ленте в виде записи непрерывной кривой интенсивности отраженных лучей в функции угла поворота счетчика 2θ .

Дифракционной линии на дебаеграмме соответствует пик (максимум) на дифрактограмме. Чем больше интенсивность отражения, тем выше максимум на дифрактограмме. Движение диаграммной ленты синхронизировано с вращением счетчика и образца. Скорость вращения образца и движения ленты можно менять в зависимости от поставленной задачи. Так, уменьшение скорости движения ленты позволяет избежать наложения отражений,

т.е. приводит к лучшему разрешению максимумов и, соответственно, к повышению точности определения положения пика.

Как указывалось выше, в дифрактометрии используют плоский препарат. Он представляет собой порошок, нанесенный на плоскость держателя, либо таблетку, спрессованную из порошка, либо срез (аншлиф) массивного поликристаллического агрегата. Оптимальный размер частиц в порошке 10 мкм. Хорошо растертый порошок наносят ровным тонким слоем на стеклянный диск, слегка смазанный вазелином.

Рентгенограмму характеризуют положение и интенсивность дифракционных максимумов. На дифрактограмме положение пика измеряют углом отражения 2θ , а интенсивность — его высотой или площадью (рис. 3, б). Точность определения углов зависит от скорости движения препарата. Положение максимума измеряют по средней линии пика, интенсивность определяют по высоте пика над уровнем фона. Интенсивность самого высокого пика принимают за 100 или 10, интенсивность остальных оценивают в долях от него.

Хорошо окристаллизованный и однородный материал дает узкие высокие дифракционные пики, плохо окристаллизованный неоднородный материал — широкие и низкие.

Диагностика минералов при дифрактометрическом методе исследования производится подобно дебаевскому методу с помощью рентгеновских картотек.

Современные порошковые дифрактометры позволяют обеспечить высокую точность получаемых экспериментально величин θ за счет большей разрешающей способности и объективную оценку интенсивности при сокращении времени регистрации дифракционной картины.

Отечественная промышленность выпускает дифрактометры серий ДРОН (дифрактометр рентгеновский общего назначения) и АЦД (автоматический порошковый дифрактометр), программное управление работой дифрактометра обеспечивают ЭВМ.

Основным прибором является дифрактометр типа ДРОН. Он состоит из оперативного стола, стойки и устройства для вы-

вода информации (УВИ). В оперативном столе находится высоковольтный источник питания, обеспечивающий работу рентгеновской трубки. На столе смонтировано гониометрическое устройство ГУР-5. Стойка состоит из блока автоматического управления (БАУ), электронно-вычислительного устройства (ЭВУ) и самопишущего потенциометра. Устройство вывода информации предназначено для регистрации на цифropечатающей машинке данных об интенсивности излучения и угловом положении детектора. Имеется также перфоратор для автоматической обработки дифрактограмм. Через УВИ осуществляется связь дифрактометра с ЭВМ. БАУ обеспечивает управление работой ГУР-5, ЭВУ, УВИ. ЭВУ осуществляет усиление, амплитудную дискриминацию и счет сигналов от детектора, а также подачу сигналов на потенциометр.

3.3. Рентгеновские методы исследования монокристаллов

Расшифровка кристаллической структуры минералов и выявление ее особенностей проводится на монокристаллах, дающих непосредственно информацию о совершенстве строения кристалла, его блочности, сдвойничанности, симметрии, размерах элементарной ячейки.

Для этих целей используются методы Лауэ и вращения.

Метод Лауэ. При исследовании по методу Лауэ дифракционную картину получают с неподвижного объекта — монокристалла — в белом рентгеновском излучении.

На пути пучка белого рентгеновского излучения R (рис.4,а) ставится кристалл K . На расстоянии D от кристалла находится рентгеновская пленка F ; AB — некоторая плоская сетка в кристаллической структуре исследуемого образца, находящаяся под углом θ к падающему рентгеновскому лучу, которая отражает его под углом θ в точку L на фотоэмульсии; l — расстояние пятна L от центра снимка O .

По лауэграмме угол θ легко определить по формуле

$$\operatorname{tg} 2\theta = l/D.$$

- 23 -

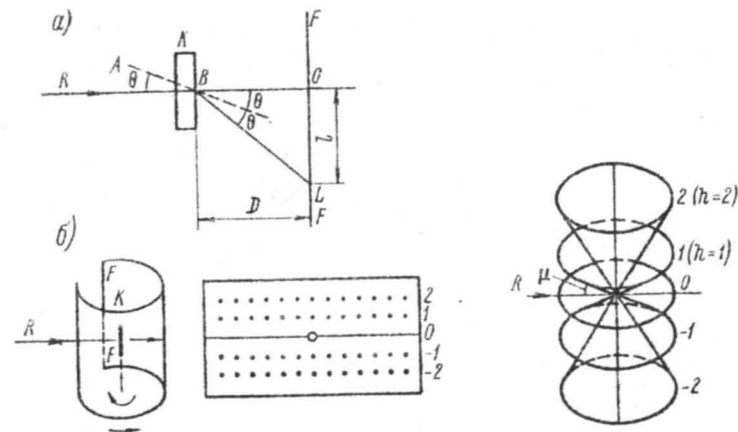


Рис.4. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов: а — схема получения лауэграммы; б — схема получения рентгенограммы вращения монокристалла

Дифракция происходит вследствие того, что для каждой серии плоских сеток кристалла в пучке белого рентгеновского излучения находятся длины волн, удовлетворяющие формуле Брегга — Вульфа.

Получаемые на пленке пятна группируются по эллипсам, параболам, гиперболам и прямым. При этом на одну геометрическую линию ложатся пятна, соответствующие лучам, отраженным от плоскостей одной зоны (пояса), форма зональной кривой зависит от угла наклона оси зоны к направлению падающих на кристалл лучей.

Лауэграмма позволяет оценить качество монокристалла, совершенство его структуры, симметрию кристалла в направлении рентгеновского луча, а также ориентировать кристалл в нужном направлении, что особенно важно при структурных исследованиях минералов с плохой естественной огранкой.

Метод вращения. Для определения размеров элементарной ячейки монокристалльных объектов применяется метод вращения или качания. Кристалл помещается в центре цилиндрической камеры и вращается во время экспозиции (рис. 4, б). Дифракционные пятна на цилиндрической пленке располагаются по прямым линиям. Эти линии называются слоевыми. Через центр снимка проходит нулевая слоевая линия. Выше и ниже нулевой линии располагаются слоевые линии с индексами 1; 2; ...; n . Расстояние между слоевыми линиями зависит от периода идентичности плоских сеток по оси, вокруг которой качается или вращается монокристалл во время съемки.

Поскольку расположение отражающих атомных плоскостей подчинено симметрии заданного направления, их отраженные лучи направлены симметрично относительно этого направления, являющегося осью конусов отраженных лучей. Серия коаксиальных конусов при пересечении с цилиндрической пленкой, окружающей монокристалл, позволяет получить рентгенограмму с серией слоевых линий. Расстояния слоевых линий от нулевого положения дают возможность определить период идентичности ρ в кристаллической структуре в направлении, заданном осью вращения кристалла:

$$\rho = n\lambda / \sin \mu, \quad (3)$$

где n — порядок (номер) слоевой линии; λ — длина волны рентгеновского излучения; μ — угол между первичным лучом R и лучом, отраженным на n -ю слоевую линию; $\operatorname{tg} \mu = \ell n / r$; ℓ — расстояние от нулевой слоевой линии до n -й; r — радиус изгиба пленки.

Каждый рефлекс рентгенограммы — отражение от атомной плоскости с определенными значениями hkl . Индексирование всех отражений позволяет определить симметрию и пространственную группу минерала. Для полной расшифровки его кристаллической структуры необходима также оценка интенсивности всех рефлексов. Это достигается получением разверток слоевых линий в специальных камерах, в которых вращение

кристалла синхронно с движением рентгеновской пленки. Таковыми камерами являются гониометры Вайсенберга, камера Бюргера и др. Интенсивность оценивают по маркам почернения (эталон для сравнения) или, при работе на монокристалльных дифрактометрах, прямым измерением интенсивности тем или иным видом детектора (счетчика импульсов).

Оценка интенсивности всех проиндексированных отражений — основная задача окончательного решения вопроса о кристаллической структуре минерала. В последние годы разработаны монокристалльные дифрактометры с программным управлением и автоматизированной обработкой экспериментальных данных, что значительно ускоряет расшифровку кристаллических структур, особенно трудоемкую для минералов с большим числом атомов в элементарной ячейке, низкой симметрией и расположением атомов в общих позициях.

3.4. Области применения рентгеновских методов исследования

Современная минералогия предъявляет к рентгенографии большие требования. При рентгенографическом анализе теперь недостаточна элементарная диагностика минералов, необходима определения минеральной разновидности, возможных изоморфных примесей, установления места конкретного минерального индивидуала в изоморфном ряду, степени упорядоченности кристаллической структуры анализируемого минерала. Эти требования выполняются путем повышения точности определения экспериментальных данных (угловых величин и интенсивностей), и расчетов размера элементарной ячейки минерала. Здесь открываются перспективы дифрактометрического метода, который в настоящее время получил широкое распространение.

Наиболее широко и разнообразно применение рентгенографии порошков для диагностики минералов и искусственных химических соединений; фазового анализа горных пород и руд, особенно представленных тонкодисперсными образованиями (бокситы, глины, охристые руды) с количественной оценкой содержа-

ния минеральных фаз дифрактометрическим методом; исследования тончайших минеральных смесей и взаимных прорастаний (например, возникающих при распаде твердых растворов); исследования промежуточных и конечных продуктов технологического передела руд; выявления структурных разновидностей минералов, в частности их полиморфов; определения степени упорядоченности структур, что особенно важно для полевых шпатов, — поскольку исследования тонких особенностей структуры полевых шпатов позволяют уточнить условия их образования и использовать эти данные для выявления и оценки околорудных метасоматитов.

Развитие техники рентгеновских исследований, переход фазового анализа в основном на дифрактометрию порошков и автоматизация многих операций делает этот метод еще более универсальным и экспрессным, расширяет области его применения в геологической практике.

4. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Спектральный анализ является одним из наиболее распространенных современных физических аналитических методов. Создатели спектрального анализа — Г. Кирхгоф и Р. Бунзен — в середине XIX в. впервые показали, что каждый химический элемент при испарении испускает лучи с определенными длинами волн, т.е. характеризуется своим спектром испускания. Поэтому полное название этого метода — спектральный эмиссионный атомный анализ (от латинского "emissio" — испускание, излучение). Наряду с эмиссионным спектральным анализом применяется также анализ со спектром поглощения атомов и молекул — абсорбционный спектральный анализ, который здесь не рассматривается.

Эмиссионный спектральный анализ получил широкое применение в различных областях промышленности — металлургии, машиностроении, химии и при геолого-разведочных работах для определения вещественного состава горных пород, руд и минералов, для идентификации минералов.

К числу его достоинств и преимуществ перед другими видами анализов относятся следующие:

1) универсальность — в одной пробе можно определить около 70 химических элементов; это элементы периодической системы, имеющие атомные номера 3–6, 11–15, 19–34, 37–52, 55–83, 90 и 92;

2) быстрота определения — анализ занимает иногда всего несколько минут;

3) малое количество вещества, подвергающегося анализу, — 20–30 мг;

4) высокая чувствительность, позволяющая определять малые содержания элементов в пробе, — 10^{-3} – 10^{-4} %.

4.1. Физические основы метода

Спектральный анализ основан на свойстве атомов и ионов химических элементов, находящихся в парообразном состоянии, излучать характерный световой спектр.

Спектром называется упорядоченная совокупность пространственно разделенных световых колебаний, излучаемых атомами или молекулами.

Каждое световое колебание характеризуется определенной длиной волны λ и частотой ν и относится к ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областям спектра. Ультрафиолетовые и инфракрасные лучи не видны человеческому глазу, но фиксируются с помощью физических приборов или специальными фотоматериалами — пластинками и пленками.

Спектры испускания могут быть линейчатыми, полосатыми и сплошными. Спектры, излучаемые атомами, являются линейчатыми и состоят из ряда линий, характеризующихся различными длинами волн. Молекулярные спектры являются полосатыми и образуются в тех случаях, когда температура нагрева вещества недостаточна для полной диссоциации молекул на атомы и ионы. Сплошные спектры излучаются раскаленными твердыми или жидкими телами.

Возникновение спектров объясняется с позиций современных представлений о строении атома, согласно которым атом может находиться в различных, но строго определенных энергетических состояниях.

Состояние с минимальной энергией называется нормальным или основным и является наиболее устойчивым. Другие состояния — возбужденные — являются менее устойчивыми. Переход атома из возбужденного состояния в основное или другое возбужденное состояние, характеризующееся меньшей энергией, сопровождается выделением кванта света, частота которого определяется исходя из закона сохранения энергии для излучения

$$\nu = (E_2 - E_1) / h, \quad (4)$$

а длина волны

$$\lambda = ch / (E_2 - E_1), \quad (5)$$

где h — постоянная Планка, равная $6,6262 \times 10^{-34}$ Дж·с; E_1 и E_2 — энергия исходного и конечного состояний; c — скорость света, равная $2,9979 \times 10^8$ м/с.

Из уравнения (5) следует, что набор длин волн спектральных линий, излучаемых атомом, определяется набором энергетических состояний, в которых он может находиться.

Понятно, что чем сложнее строение атомов химических элементов и чем больше у них электронов, тем больше будет в спектре элемента спектральных линий. Так, в спектре атома водорода около 30 линий, спектр железа насчитывает более 3000 линий, в спектре молибдена 1000 линий, в спектре кобальта 600 линий. В настоящее время определено и изучено более 100 000 спектральных линий.

Потенциалы возбуждения и ионизации являются важными характеристиками спектральных линий. Энергия, которую надо сообщить атому для его возбуждения и перевода электрона на более высокий энергетический уровень, называется потенциалом возбуждения. Каждая

спектральная линия характеризуется своим потенциалом возбуждения. Энергия, которую надо сообщить атому, чтобы оторвать от него электрон и тем самым перевести атом в ионизированное состояние, называется потенциалом ионизации.

Спектральные линии нейтральных атомов обозначаются цифрой I, следующей за символом элемента (иногда за длиной волны), например, Cu I 3273,957 или Cu 3273,957 I. Спектральные линии однократно ионизированного атома обозначаются цифрой II, двукратно ионизированного атома — цифрой III и т.д.

Потенциалы возбуждения и ионизации химических элементов играют большую роль в спектральном анализе, определяя энергию (температуру) возбуждения атомов и появления спектральных линий.

Интенсивность спектральных линий является важной характеристикой при их сравнении друг с другом в одном и том же спектре. Интенсивность линий определяется в первую очередь потенциалом возбуждения атомов и вероятностью соответствующего электронного перехода. Самые низкие энергии возбуждения характерны для щелочных элементов. Например, для самой интенсивной линии лития энергия возбуждения составляет 1,84 эВ, для цезия 1,39 эВ.

Вероятности перехода для большинства линий являются близкими по порядку величин и приближаются к 10^8 с⁻¹, в то же время для некоторых линии вероятности перехода значительно меньше. Объяснение этого явления изложено в специальной литературе [12,15]. В общем случае самыми интенсивными в спектре химического элемента являются линии, имеющие низкие потенциалы возбуждения и наибольшую вероятность перехода.

Интенсивность спектральной линии I лежит в основе получения информации о количественном содержании (концентрации) элемента C в пробе. Эти две величины связаны между собой следующими уравнениями:

$$I = a C^b, \quad (6)$$

где a — постоянная, объединяющая свойства линий, скорость испарения пробы и скорость диффузии паров; b — коэффициент, характеризующий самопоглощение линий.

Самопоглощение и самообращение спектральных линий зависит от увеличения концентрации элемента в пробе. Рост интенсивности спектральной линии в этом случае замедляется. Это явление объясняется самопоглощением светового излучения: в пламени дуги свет не только излучается возбужденными атомами, но и поглощается, причем поглощение тем больше, чем выше концентрация определяемого элемента.

Самопоглощение обусловлено тем, что излучение возбужденных атомов в высокотемпературной зоне центра пламени электрической дуги проходит низкотемпературную зону газовой оболочки вокруг этого центра пламени, где многие атомы находятся в невозбужденном состоянии. Они могут поглощать часть излучения сильно возбужденных атомов, вызывая ослабление интенсивности излучения. У некоторых линий их центральная часть может быть полностью поглощена в источнике света, и в спектре такая линия будет выглядеть разделенной на две части темной полоской, а на спектрограмме (негативе) она же будет казаться разделенной на две части светлой полоской и иметь вид дублета. Такая линия называется самообращенной, в таблицах и атласах она обозначается буквой R .

Линии, обладающие сильным самопоглощением, могут применяться только для определения очень малых содержаний элементов.

Появление аналитических линий зависит от скорости испарения пробы и диффузии паров, а она, в свою очередь, определяется температурой кипения соединений, в виде которых химические элементы находятся в пробе. Некоторые элементы, например, ртуть, кадмий, имеют низкую температуру кипения как в свободном состоянии, так и в виде различных соединений. Они являются наиболее летучими и поступают в пламя

дуги в первую очередь. Такие элементы, как цирконий, гафний, торий, ниобий, тантал, труднолетучи во всех видах минералов. Имеется также большая группа химических элементов, различные соединения которых имеют самые разные температуры кипения. Это магний, бериллий, скандий, вольфрам, молибден, рений, осмий и другие. Летучесть этих элементов может изменяться в процессе сжигания пробы в связи с происходящими в пламени дуги химическими превращениями.

Из минералов вольфрама, молибдена, циркония, тория, ниобия, тантала в угольных электродах образуются при сжигании карбиды этих элементов, являющиеся чрезвычайно тугоплавкими веществами. Так, кипение чистого вольфрама происходит при 5372°C , температура кипения WO_3 равна 1830°C , а температура кипения $\text{WC} - 6000^{\circ}\text{C}$.

Некоторые летучие элементы (мышьяк, сурьма, фосфор) вступают в процессе испарения в реакции с другими элементами, также образуя прочные тугоплавкие соединения. Мышьяк удерживается, если в пробе есть железо, сурьма удерживается медью, а фосфор — кальцием.

Таким образом, во время испарения пробы происходит фракционированное разделение элементов по скорости их поступления в центр пламени. Это явление используется для облегчения обнаружения многих элементов в минералах, для чего фотографируют спектр в две выдержки. По первому спектру определяют легколетучие элементы, по второму — труднолетучие.

Для повышения возбуждения спектров и летучести элементов можно использовать добавки — буферные смеси, чаще всего состоящие из соединения щелочных элементов. Так, при определении лития рекомендуется пробы разбавлять сернистым калием, при определении рубидия и цезия — хлористым натрием.

Следовательно, результаты анализа в какой-то степени зависят от общего химического состава пробы и это является существенным недостатком спектрального метода, влияющим на точность определений.

4.2. Источники возбуждения спектра

Источником возбуждения спектра обычно является вольтова дуга постоянного или переменного тока. Может применяться также электрическая искра, ацетилен-кислородное пламя и прочие высокотемпературные нагреватели.

В настоящее время наиболее часто применяется дуга переменного тока. Она питается обычным техническим переменным током напряжением 220 В, который сначала поступает в дуговой генератор ДГ-1 (ДГ-2, ДС-39), усиливающий ток по частоте. Из дугового генератора высокочастотный ток подается на электроды, между которыми возникает электрическая дуга. Температура на концах графитовых электродов в дуге переменного тока при его силе 10 А равна приблизительно 2500 °С. Надо заметить, что для дуги постоянного тока той же силы она значительно выше и достигает 3800 °С у анода и 3000 °С у катода.

В связи с недостаточно высокой температурой электродов испарение тугоплавких минералов и труднолетучих элементов происходит неполностью и это также сказывается на чувствительности и точности анализа. Повысить температуру электродов можно, применяя повышенную силу тока (до 20 А и выше).

4.3. Спектральные приборы

Приборы, разлагающие излучение света возбужденными атомами на спектральные составляющие с одновременным их фотографированием, называются спектрографами. Они подразделяются на призмные и дифракционные. При спектральном анализе чаще всего используются призмные спектрографы.

Дифракционные спектрографы имеют большую дисперсию, но зато фотографируют сравнительно небольшие участки спектра и поэтому их нерационально применять для исследования минералов и руд на многие элементы. Их использование оправдано для анализа элементов, имеющих близко расположенные

аналитические линии (редкоземельные элементы, вольфрам, молибден, ниобий, тантал и другие редкие элементы).

Кварцевый призмный спектро-

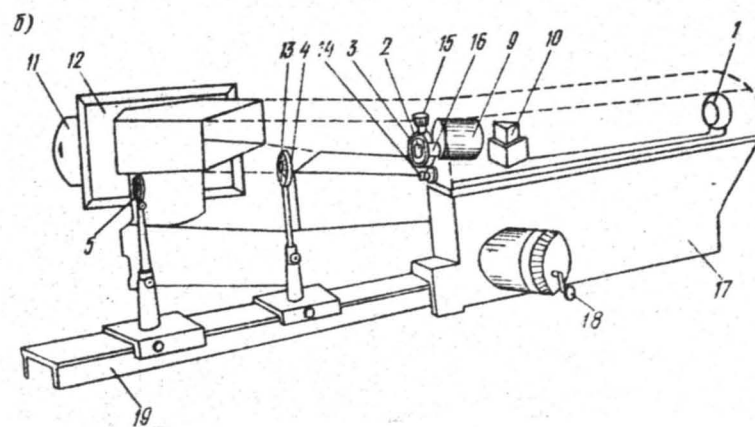
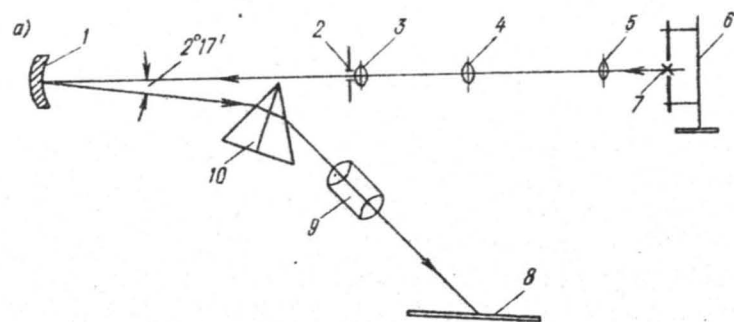


Рис.5. Спектрограф ИСП-28: а - оптическая схема; б - схема внутреннего устройства

1 - сферическое зеркало; 2 - щель; 3-5 - конденсоры; 6 - штатив с электродами; 7 - дуга; 8 - фотопластика; 9 - камерный объектив; 10 - призма; 11 - кассета; 12 - рама кассеты; 13 - револьверная диафрагма; 14 - банчик для фокусировки щели; 15 - микрометрический винт раскрытия щели; 16 - фигурная диафрагма; 17 - литое основание; 18 - маховичок для перемещения кассеты по вертикали; 19 - рельс для крепления конденсоров и штатива

г р а ф И С П - 2 8. Спектрограф ИСП-28 относится к лабораторным приборам. Он прост в обращении, довольно компактен, его масса составляет 135 кг, габариты 1400 x 700 x 470 мм. Вся оптика изготовлена из кварца, который обладает способностью пропускать ультрафиолетовое излучение. Область работы спектрографа ИСП-28 составляет 600-200 нм.

Свет от источника 7 - дуги, горящей между двумя электродами (рис. 5,а), проходит через три кварцевых конденсатора (3, 4 и 5), из которых последний укреплен непосредственно перед щелью 2. Ширина щели может изменяться с помощью микрометричного винта 15 от 0,1 до 0,001 мм. Щель - важная деталь спектрографа: с ее помощью регулируется резкость изображения спектральных линий, получаемых на фотопластинке. Пройдя через щель, свет попадает на зеркальный объектив коллиматора - вогнутое зеркало 1, которое отклоняет падающие на него лучи на угол $2^{\circ}17'$. Параллельный пучок лучей, идущий от зеркала, проходит кварцевую призму 10, разлагающую его в спектр. Кварцевым двухлинзовым объективом 9 спектр фотографируется на фотопластинку 8.

На оправе конденсора 4 укреплена револьверная диафрагма 13 (рис. 5,б), которая имеет семь отверстий размером от 15 до 0,3 мм. Диафрагма позволяет экранировать изображение раскаленных концов электродов и выделить из пламени дуги его центральную часть, которая конденсором 4 проецируется далее на щель конденсора 3. Кроме того, по изображению электродов на револьверной диафрагме регулируется расстояние между горящими электродами в штативе, которое обычно не превышает 8 мм.

Перед щелью в специальную насадку можно поместить фигурную диафрагму (диафрагму Гартмана) 16 с вырезами разной формы. Передвигая диафрагму в процессе экспозиции, можно фотографировать полоски спектра, расположенные точно одна под другой, которые для элементов с разной степенью летучести будут различаться по набору спектральных линий. Диафрагмой Гартмана особенно удобен пользоваться при качественном анализе.

Непосредственно за щелью имеется затвор, предохраняющий в неработающем состоянии внутреннюю оптику прибора от загрязнений.

Кассета II с пластинкой размером 9 x 24 см вставляется в специальную рамку 12 на выходной щели прибора. Рамку с кассетой можно перемещать по вертикали с помощью маховичка 18. Это приспособление позволяет фотографировать на одной пластинке до 80 спектрограмм шириной 1 мм.

Д р у г и е с п е к т р а л ь н ы е п р и б о р ы. Для количественного определения малых концентраций, а также при исследовании ряда химических элементов со сложными спектрами необходимо пользоваться спектрографами со сменной оптикой или с дифракционными решетками.

Одним из таких приборов является большой автоколлимационный спектрограф КСА-1, который имеет сменную оптику: для видимой части спектра - стеклянную, для ультрафиолетовой - кварцевую. Исследованию подлежит спектр от 1000 до 200 нм, длина его составляет 70 см и он фотографируется в три приема на пластинках длиной 24 см. На этом спектрографе определяются малые содержания редких элементов и щелочные элементы, наиболее интенсивные аналитические линии которых находятся в видимой и инфракрасной областях спектра. Спектрограф КСА-1 весьма громоздок, его длина 3 м, масса 450 кг.

При исследовании элементов, имеющих сложные спектры: вольфрам, золото, молибден, мышьяк, никель, ниобий, рений, редкоземельные и другие элементы, - следует учитывать, что в их спектрах возможно наложение линий друг на друга и поэтому приходится применять дифракционные спектрографы с большой дисперсией и высокой разрешающей силой.

Дифракционный спектрограф с комбинированной оптикой СТЭ-1 предназначен для центральных и полевых лабораторий. От других дифракционных приборов - ДФС-8 или ДФС-13 - он отличается меньшей массой (95 кг) и габаритами (длина 1 м). Спектрограф СТЭ-1 имеет сменные дифракционные решетки размером 600 и 300 штрихов на миллиметр и призму. На нем можно

исследовать спектры в диапазоне длин волн от 900 до 220 нм. Прибор дает изображение высокого качества и на нем можно разделять линии, очень близкие друг к другу, например, Fe 251,2400; Cr 251,2363 нм и т.п.

Для определения фтора, хлора, брома, иода, серы, фосфора, селена, углерода, которые не могут быть обнаружены с помощью вышеописанных спектрографов, либо определяются с малой чувствительностью, используются вакуумные спектрографы.

Наряду со спектрографами для анализа минерального сырья применяются квантометры, где измерение интенсивности спектральных линий производится не фотографическим способом, а с помощью фотоэлектрических устройств, что повышает точность количественных определений и ускоряет проведение массовых анализов.

4.4. Приборы для измерения спектральных линий

Спектрограммы, полученные на фотопластинках, состоят из множества спектральных линий исследуемой пробы и спектральных линий эталонного вещества — железа. Для того чтобы найти линии определяемого химического элемента, необходимо знать их длины волн.

Положение спектральных линий определяют при просмотре спектрограммы на специальных приборах — спектропроекторах, увеличивающих изображение на фотопластинке в 20 раз. Часто для этого применяется спектропроектор ПС-18, который состоит из стеклянного столика, перемещаемого при помощи рукоятки в двух взаимно перпендикулярных направлениях, осветительной лампы и экрана, на который проецируется спектр. Фотопластинка со спектрограммами закрепляется на столике, и на экране появляется изображение, размер которого соответствует примерно 10-15 мм спектрограммы.

При расшифровке спектрограммы рекомендуется пользоваться специальными таблицами, на которых изображен спектр же-

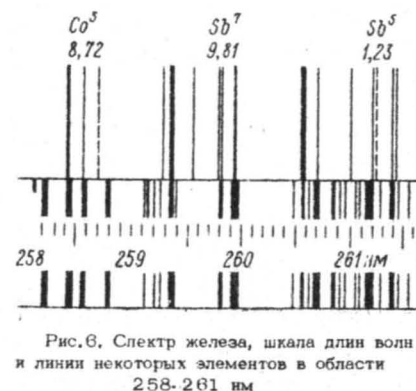


Рис.6. Спектр железа, шкала длин волн и линии некоторых элементов в области 258-261 нм

леза со шкалой длин волн в нанометрах. Сверху над ним нанесены главные аналитические линии химических элементов, которые могут быть определены в данном волновом диапазоне (рис.6). Состав пробы определяют сравнением полученной спектрограммы с эталонной.

4.5. Виды спектрального анализа

Спектральный анализ подразделяется на два главных вида — качественный и количественный.

Качественный спектральный анализ является наиболее быстрым и достаточно простым. Он позволяет установить наличие химических элементов в спектре пробы по одной-двум характерным их линиям, называемым аналитическими, и очень приблизительно оценить количественное содержание этих элементов. Аналитической линией называется линия, которая при уменьшении содержания элемента в пробе исчезает в его спектре последней. Обычно это наиболее интенсивные линии в спектре элемента.

При наблюдении за испарением пробы можно получить некоторые данные, способствующие расшифровке спектрограммы диагностике минерала. Следует обращать внимание на характер плавления пробы, образование корольков металлов, налетов, вспучивание пробы, характерное для минералов, содержащих воду (конституционную или гидроскопическую), появление цветного пламени. Цветное пламя наблюдается, когда минерал содер-

жит следующие элементы: Li (малиново-красное), Na (ярко-желтое), Ca (розовато-оранжевое), Ba (зеленое с чуть желтоватым оттенком), В (зеленое с синеватым оттенком - изумрудное), Sr (ярко-красное), Сu (зеленовато-голубое - бирюзовое).

Количественный спектральный анализ требует обязательного сравнения полученных спектрограмм исследуемых проб со спектрограммами нескольких эталонов, концентрации элементов в которых изменяются в 3-5 раз и более. При этом необходимо фотографировать спектры проб и эталонов при одинаковых условиях, а при расшифровке спектрограмм интенсивность линий проб и эталонов измерять фотометрическим способом на специальных приборах - микрофотометрах. Большую трудность при количественном анализе представляет подбор эталонов, которые по своему химическому и минералого-петрографическому составу должны быть близки к исследуемым образцам. Существуют основы эталонов гранитные, карбонатные, баритокальцитовые, кварцевые, пиритовые и другие. К основам эталонов добавляются исследуемые элементы в виде оксидов, карбонатов, фосфатов и т.п. Как правило, наборы эталонов имеют следующие концентрации элементов, %: 10; 3; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001; 0,0003; 0,0001.

При спектральном анализе минерального сырья применяются два наиболее распространенных способа введения исследуемых проб в пламя дуги - испарение в канале электрода или просыпка порошка пробы в пламя горизонтальной дуги.

Применение первого способа - испарение в канале электрода - предъявляет особые требования к качеству материала электродов и их форме. Чаще всего используются угольные или графитовые электроды диаметром 6 мм и длиной 40-60 мм. Графит содержит незначительные примеси алюминия, фосфора, кремния, бора и некоторых других элементов, поэтому при исследовании минералов или руд на эти элементы следует при-

менять особо чистые графитовые электроды или металлические электроды (например, медные), не содержащие подобных примесей.

Исследуемые образцы предварительно истираются до состояния пудры (0,074 мм) и плотно набиваются в канал электрода, высверленный на специальном станке. Форма электрода и размер канала должны соответствовать целям анализа. Для устранения выброса части пробы при испарении в канале электрода, как это бывает при анализе железных руд, карбонатов, слюд, полевых шпатов, пробы разбавляют кварцем или угольным порошком.

Крупным недостатком метода испарения пробы в канале электрода, влияющим на точность анализа, являются колебания пламени дуги, непостоянство его температуры и неравномерное поступление паров вещества в центр пламени.

Эти недостатки устраняются при использовании метода просыпки порошковых проб через пламя дуги. При этом способе электроды укрепляются в горизонтальном положении, а порошок пробы вводится в пламя через воронку, установленную над дугой. Специальная отсасывающая вентиляция через трубку отклоняет пламя дуги вниз, стабилизируя ее горение, и одновременно помогает частичкам пробы поступать в пламя дуги.

Преимущество этого способа испарения состоит в том, что проба равномерно поступает в пламя дуги, где непосредственно испаряется. При этом примерно на порядок увеличивается чувствительность определения, а также быстрота проведения анализа. Кроме того, электроды практически не загрязняются и поэтому нет необходимости их замены после каждой съемки. Недостатком этого метода является необходимость довольно большой навески - 50-60 мг и более.

При любом способе введения пробы в источник возбуждения спектра результаты количественного анализа содержат определенную ошибку. Размер ошибки в целом на порядок меньше определяемой концентрации и обычно составляет 5-15 %. При малых концентрациях элемента в пробе точность количественного оп-

ределения спектральным методом выше, чем при обычном химическом анализе. При определении больших содержаний (более 1 %) спектральный анализ уступает по точности другим методам. Поэтому он применяется преимущественно при исследовании малых содержаний элементов в минералах, рудах и горных породах, т.е. при определении элементов-примесей.

5. MORFOMETРИЯ КРИСТАЛЛОВ

5.1. Определение и содержание понятий

Морфометрия (греч. *morphe* - форма, *metreo* - измеряю) кристаллов - совокупность методов для измерения формы кристаллов, обработки и интерпретации получаемых результатов.

Сейчас в кристаллографии и минералогии под формой кристалла понимается полная совокупность ограничивающих его поверхностей. Такое определение предполагает, что форма кристалла известна, если можно указать координаты любой точки на его поверхности. Пока не существует методов, которые позволяют получать настолько детальную характеристику формы. Практически удобно разделить форму кристалла на несколько компонентов, каждый из которых выражает одну из существенных ее сторон:

1. **О г р а н е н и е** - набор граней с определенными символами $\{hkl\}$. Это традиционная морфологическая характеристика кристалла, не учитывающая его конкретной метрики.

2. **Г а б и т у с** - отношения $S_1:S_2:\dots:S_n$ площадей граней разных (n) простых форм, т.е. граней с разными $\{hkl\}$. При визуальном определении габитуса указываются простые формы, преобладающие по площади граней, например: габитус "кубооктаэдрический", "дипирамидальный" и т.п. От понятия "габитус" следует отличать понятие "облик", характеризующее соотношение размеров кристалла по трем взаимно ортогональным осям, например: "изометрический", "таблит-

чатый", "столбчатый", "игольчатый" и т.п. Кристалл кубооктаэдрического габитуса может иметь таблитчатый облик при уплощении по одной из осей L_4 или столбчатый - при удлинении вдоль нее.

3. **Ш е р о х о в а т о с т ь** п о в е р х н о с т и - ступени слоев роста, индукционные поверхности совместного роста индивидов, которые создают на кристалле "линейчатый" рельеф в виде штриховок. Выходы на поверхность кристалла осей дислокаций ведут к появлению бугорков (при росте) или ямок (при растворении), т.е. обуславливают "точечный" рельеф. Как правило, симметрия фигур, образуемых на гранях, подчиняется симметрии данной грани. Например, на грани октаэдра штрихи роста будут располагаться под углами 60° друг к другу, а ямки травления будут иметь в сечении форму правильного треугольника.

Размеры элементов рельефа могут изменяться в широких пределах, - так, высота ступеней роста может варьировать от нескольких нанометров (такие ступени различимы только под электронным микроскопом) до нескольких миллиметров, т.е. отличаться в миллион раз. Это относится и к густоте распределения элементов.

4. **К р и в о л и н е й н ы е** п о в е р х н о с т и - бывают коническими (возникают как при растворении, так и, реже, при росте) и цилиндрическими (образуются в основном при растворении или механическом истирании). Эти поверхности характеризуются радиусами закруглений, углами при вершинах конусов, расположением осей этих поверхностей относительно кристаллографических осей образца, т.е. символами направлений.

5. **Изменение характеристик I-4 в объеме кристалла.** Данный компонент является наиболее универсальным и чувствительным индикатором изменения условий роста.

5.2. Области применения морфометрических данных

Морфометрические данные используются для решения следующих задач:

Диагностика минералов, т.е. определение видовой принадлежности данного образца. Основана на относительном постоянстве метрики элементарной ячейки для всех кристаллов данного минерального вида. Первоначальное выражение это нашло в законе Стенона – в законе постоянства углов между соответственными гранями и ребрами. В настоящее время наиболее удобным способом диагностики по форме кристаллов является определение геометрических констант $a:1:c$, α , β , γ (где $a:1:c = a_0/b_0:b_0/b_0:c_0/b_0$ – отношения линейных параметров; α , β , γ – угловые параметры элементарной ячейки).

Существуют справочники [I], где все кристаллические вещества распределены по сингониям и по значениям геометрических констант.

Ограничения этого метода диагностики: 1) он не применим к кристаллам кубической сингонии, для любого из которых $a_0 = b_0 = c_0$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, т.е. геометрические константы всех кубических минералов одинаковы; 2) ячейка, выбранная на морфологической основе, может не совпадать с истинной элементарной ячейкой (например, для кальцита издавна принятая морфологическая ячейка дает $c:a = 1/4(c_0:a_0)$. В таких случаях, очевидно, диагностика либо не удастся, либо окажется неверной. Наиболее надежным методом диагностики по кристаллографическим характеристикам вещества является рентгенофазовый анализ.

Изучение изоморфизма основано на закономерном изменении параметров элементарной ячейки и, следовательно, геометрических констант в изоморфных сериях в зависимости от содержания примеси. Например, в структуре кальцита часть ионов кальция может изоморфно замещаться ионами марганца. Характер зависимости константы $c:a = \gamma$ кальци-

та от содержания x марганца можно изобразить графически. Если измеренное значение $c:a$ отличается от γ_0 (для чистого кальцита), с помощью графика можно определить x – содержание в минерале марганца.

Ограничения метода: 1) он не пригоден для кристаллов кубической сингонии по той же причине, что и при диагностике, так как, хотя параметры элементарной ячейки и изменяются (например, в сфалерите – при замещении цинка кадмием, железом и др.), отношение осей остается равным единице; 2) установленные константы $c:a$, строго говоря, указывает только на сам факт изоморфизма, потому что отклонение геометрических констант от табличного значения (для чистого минерала) может быть вызвано вхождением разных примесей. Морфологические данные можно использовать для количественных оценок только при предварительном установлении состава примесей в минералах данного месторождения.

Кристалломорфологическое картирование месторождений основано на исследовании изменчивости формы данного минерала в пространстве. Идея метода, предложенного Н.З.Евзиковой, воспроизводит давно применяемый в геологии принцип изучения пространственных вариаций какого-либо свойства минерала, горной породы или их совокупности и использования обнаруженных закономерностей для прогноза, оценки перспективности геологических объектов однотипного генезиса и строения. Поскольку в данном случае используется конкретное свойство минерала (форма его кристаллов), этот метод можно считать разновидностью минералогического картирования. Он является новым, многообещающим, но еще далеко не полностью разработан как в теоретическом, так и в практическом отношениях.

Изучаться может форма как минералов – потенциальных полезных ископаемых (например, рудных минералов или пьезооптического сырья – кварца, кальцита и др.), так и их спутников, в том числе таких "проходных", как пирит. В настоящее время метод детально разработан для кристаллов касситерита из мес-

торождений кварц-касситеритовой формации Дальнего Востока СССР [18]. Автором метода показано, что в крутопадающих кварц-касситеритовых жилах существует однотипная направленность изменения формы кристаллов с глубиной и по простиранию в зависимости от удаленности от источника минерализации. Кроме того, история эволюции их формы, записанная в виде зон и пирамид роста, тем богаче, чем масштабнее оруденение. Использование этих данных позволяет производить разбраковку рудопроявлений и значительно сократить объемы буровых работ.

Принципиальных ограничений в применении этого метода не существует, однако для каждого минерального вида и типа месторождения необходимо провести предварительные исследования с целью выявления устойчивых связей между формой кристаллов и масштабностью и локализацией оруденения. Для непрозрачных кристаллов имеется дополнительная трудность, связанная со сложностью изучения их внутреннего строения (анатомии).

Реконструкция условий (P, T, C, pH среды кристаллизации) и способа образования (свободный, метасоматический рост, перекристаллизация) производится по соотношению площадей габитусных граней и их скульптуре. Связь формы кристаллов с физико-химическими параметрами среды изучена еще не настолько, чтобы использовать уже известные зависимости в качестве универсальных, стандартных методов. Обусловлено это очень высокой чувствительностью формы кристалла к разнообразным факторам его образования или последующего преобразования, сложностью и многофункциональностью природных связей кристалл - среда.

5.3. Методы морфометрии

Для получения численной информации о каждом указанном выше компоненте формы используются свои методы.

Гониометрия. Наиболее детально разработаны методы определения симметрии и ограничения кристаллов, ос-

нованные на измерении углов между их гранями и ребрами, что, наряду с химическим изучением, было исторически первым точным методом исследования кристаллических веществ, в том числе минералов.

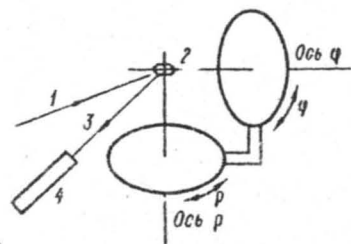


Рис.7. Схема устройства двухкрусного отражательного гониометра
1 - первичный световой лучок; 2 - кристалл; 3 - отраженный гранью луч (рефлекс); 4 - зрительная труба

Унифицированным способом является задание сферических координат φ, ρ для нормалей к граням. Наиболее удобен для их измерения двухкрусный отражательный гониометр, предложенный Е.С.Федоровым в 1889 г. (рис.7).

Кристалл укрепляется на пересечении двух взаимно перпендикулярных осей и может независимо вращаться вокруг каждой из них. С осями связаны лимбы для отсчетов углов φ и ρ . На кристалл направляется параллельный пучок световых лучей, а рефлекс наблюдается в зрительную трубу. Первичный пучок, рефлекс и ось зрительной трубы лежат в одной плоскости - горизонтальной либо вертикальной.

Зрительная труба снабжена откидной линзой. Если линза введена в оптическую систему, труба работает как микроскоп с небольшим увеличением (5-10 раз) и в нее можно наблюдать кристалл и ту грань, которая находится в отражающем положении. Когда линза откинута, труба оказывается сфокусированной "на бесконечность", т.е. работает как телескоп. В этом ее состоянии, если какая-либо грань находится в отражающем положении, наблюдается рефлекс, т.е. изображение "бесконечно удаленного" точечного источника света. Угловой диаметр поля зрения трубы обычно около 5° .

Существенным элементом конструкции гониометра является юстировочное устройство, с помощью которого третья координатная ось кристалла совмещается с осью φ . Например, в

кристаллах средней категории это главная ось, т.е. L_3, L_4 или L_6 . Если такого совмещения не делать, не будет соблюдена стандартная ориентировка кристалла^x, что значительно усложняет обработку результатов измерения. Юстировочное устройство укрепляется на лимбе φ и состоит из двух цилиндрических салазок, оси которых перпендикулярны друг другу и оси φ . Кристалл, укрепленный пластилином на юстировочном устройстве, может плавно поворачиваться вокруг осей салазок на углы $\pm 30^\circ$ с помощью юстировочных винтов.

Совмещение оси $[001]$ с осью φ контролируется по рефлексам. Например, если на кристалле имеется грань, перпендикулярная данной оси, вращаем его вокруг оси φ и, работая юстировочными винтами, добиваемся того, чтобы рефлекс от этой грани оставался на перекрестье нитей зрительной трубы. В самом деле, неподвижность рефлекса при вращении кристалла вокруг оси φ свидетельствует о том, что отражающая грань вращается в собственной плоскости, а это возможно только при совпадении нормали к ней с осью вращения.^{xx} В результате такой юстировки отсчет по лимбу $\rho = 0^\circ$ ("место нуля", отвечающее точке в центре проекции).

Методика измерения кристалла состоит в следующем. После регистрации грани, по которой проводилась юстировка, поворачиваем кристалл вокруг оси ρ на угол, несколько меньший диаметра поля зрения (примерно на 3°), и затем, зафиксировав лимб ρ , вращаем кристалл вокруг оси φ на 360° и наблюдаем за ним в зрительную трубу. Если никакие новые грани не дают отблеска, эти операции повторяем. Таким образом просматривается все пространство вокруг кристалла.

^x Стандартной называется ориентировка, при которой ось $[001]$ или $[00\bar{2}]$ имеет $\rho = 0^\circ$; нормаль к грани (010) или $(1\bar{2}10)$ имеет $\rho = 90^\circ$, $\varphi = \infty$.

^{xx} Юстируя кристалл по граням, параллельным оси $[001]$ или равнонаклоненным к ней, добиваемся, чтобы при вращении кристалла вокруг оси φ все рефлексы от этих граней проходили по вертикальной нити зрительной трубы.

Если в одном из циклов какая-либо грань дала отблеск, откидную линзу убираем и рефлекс от грани вращением лимбов φ и ρ приводим на перекрестье нитей. В этом положении записываем углы φ и ρ грани. Если с осью φ была совмещена ось симметрии кристалла, мы вправе ожидать при данном значении ρ наличия и других граней. Поэтому, не меняя положения лимба ρ , вращаем кристалл вокруг оси φ и регистрируем все остальные грани с данным значением ρ . После этого возобновляем цикл поиска новых граней. Измерение кристалла заканчивается, когда угол ρ изменяется от исходного на 90° , что соответствует внешнему кругу проекции. Обработка результатов измерений изложена в работах [3,4].

Инструментальная погрешность измерения углов обычно равна $1'$, однако такая точность почти никогда не достигается из-за расширения рефлексов за счет рассеяния света на неровностях граней. Реальная точность измерения сферических координат оценивается $5-10'$.

Современные гониометры - ГД-1 (СССР), ZRG-3 (ГДР) и другие - отличаются от схемы, предложенной Е.С.Федоровым, только некоторыми конструктивными удобствами. Они имеют встроенный источник света и коллиматор для формирования первичного пучка, а также оптическую систему для проектирования шкал углов φ и ρ в специальный окуляр, что ускоряет процесс считывания углов.

Основным недостатком гониометрической методики является ее низкая производительность. Измерение даже не очень сложно ограниченного кристалла (30-50 граней) занимает не менее 1 ч (обычно 1,5-2 ч). Это снижает возможности использования гониометрии в производственных организациях. Кроме того, при измерениях всегда получается дискретный ряд значений углов, фиксируется только часть световой картины от кристалла; следовательно, часть морфологической информации теряется.

Фотогониометрия. Чтобы увеличить информативность и ускорить получение морфологической информации,

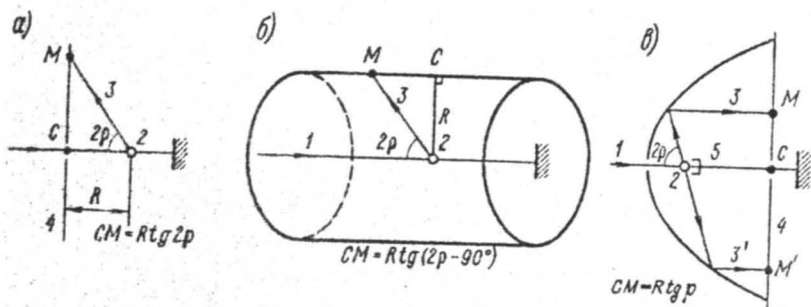


Рис.8. Проецирование рефлексов на плоский (а) и цилиндрический (б) экраны и с использованием параболического зеркала (в)
 1-3 - см. рис.7; 4 - экран или фотопленка; 5 - заслонка

были предложены фотогониометрические методы. Их принцип очень прост: на неподвижный кристалл направляется пучок параллельных лучей, а комплекс рефлексов регистрируется на экране или фотопленке. Начало отсчета углов ρ всегда совпадает с направлением, обратным первичному пучку. Типичные схемы фотогониометров приведены на рис.8.

В схеме рис.8,а кристалл располагается на оси первичного пучка напротив отверстия в экране, перпендикулярном оси пучка. Рефлекс падает на экран в точке M . В схеме рис.8,б кристалл находится на оси цилиндрического экрана, вдоль которой распространяется первичный пучок. В схеме рис.8,г пучок рефлексов преобразуется вспомогательным отражающим элементом - зеркалом в форме параболоида вращения с заданным параметром R . В конструкции вводится заслонка для поглощения рефлексов, не отраженных в зеркале и падающих непосредственно на экран. Для них связь удаленности от центра C экрана с углом ρ складывается от указанной на схеме. Для расшифровки фотограммы можно применять специальные сетки.

Преимуществами схем рис.8,а и 8,б является крайняя

их простота: такие устройства можно создать в любых, в том числе полевых, условиях. Серьезный недостаток схемы рис.8,а - небольшой диапазон регистрируемых углов ρ . Уже при $\rho = 45^\circ$ рефлекс распространяется параллельно экрану. Практически рабочий интервал этой схемы $0^\circ \leq \rho \leq 35^\circ$. Хотя схема рис.8,б по этому показателю лучше (при разумных размерах цилиндра рабочий интервал $18^\circ \leq \rho \leq 72^\circ$), у нее есть другой недостаток - трудность восприятия проекции при развертке ее на плоскость. Схема рис.8,в, более сложная конструктивно, имеет промежуточный рабочий интервал $0^\circ \leq \rho \leq 60^\circ$ и замечательное свойство: образуемая рефлексами световая картина соответствует применяемой в кристаллографии гномонической проекции.

Нормаль к грани, составляющая с осью проекции OC угол ρ , при пересечении со сферой дает сферическую проекцию N . Продолжив нормаль до пересечения с плоскостью, касательной к сфере в полюсе C , получим гномоническую проекцию M данной нормали. Таким образом, гномоническая проекция - это перспективная проекция пика нормалей из центра кристалла на некоторую плоскость. Стандартный радиус сферы для этой проекции 50 мм.

По сравнению со стереографической проекцией гномоническая проекция обладает одним недостатком: на ней невозможно изобразить грани с $\rho = 90^\circ$, так как нормали к ним проецируются в бесконечность. Однако она имеет очень ценное для кристаллографии свойство: проекции граней одной зоны лежат на прямой. Это свойство позволяет легко индентифицировать грани, т.е. определять их символы $\{hkl\}$.

Если с осью проекции совпадает одна из координатных осей кристалла (одно из ребер его структурной ячейки), нормали к граням образуют на плоскости проекции сеть параллелограммов. Конечно, проекции некоторых граней могут лежать на сторонах и внутри ячеек сети. Ближайшая к центру проекции ячейка, образующая основной рисунок сети, является единичной ячейкой. Грань (111) задает на осях X и Y единичные отрезки x_0, y_0 . Оказывается, что в гномонической проекции координаты (x, y) любой грани рациональны относительно

единичных координат $(x_0; y_0)$ и пропорциональны индексам символа Миллера $\{hkl\}$. Это можно записать следующим образом:

$x/x_0 = p = h/l$; $y/y_0 = q = k/l$ (где p, q - рациональные, h, k, l - целые числа. Тогда для расчета символов (табл. I) справедливо условие

$$pql = \frac{h}{l} \frac{k}{l} \frac{l}{l}$$

Например, при $p = 1/2$, $q = 1/3$

$$pql = \frac{1}{2} \frac{1}{3} l = \frac{3}{6} \frac{2}{6} \frac{6}{6}; \quad hkl = 326.$$

Таблица 1

Номер грани	$x,$ мм	$y,$ мм	$p = x/x_0$	$q = y/y_0$	hkl
1	0	y_0	0	1	011
2	0	$2y_0$	0	2	021
3	x_0	$-2y_0$	1	-2	121
4	x_0	$-y_0$	1	-1	111
5	x_0	0	1	0	101
6	$0,5x_0$	0	1/2	0	102
7	$0,5x_0$	$1,5y_0$	1/2	3/2	132

Мы рассмотрели пример расчета символов граней, координаты x, y которых выражены в единицах x_0, y_0 . При работе с реальной фотогномонической проекцией все координаты измеряются в миллиметрах.

5.4. Определение остальных морфометрических характеристик кристаллов

Для измерения габитуса, шероховатости поверхности, криволинейных поверхностей нет общепринятых стандартных методик.

Габитус кристалла проще всего определяют, измеряя световые потоки, отраженные гранями. При одинаковом качестве поверхности граней и их одинаковой отражательной способности световые потоки в рефлексах пропорциональны площадям граней. Следовательно, отношения интенсивностей рефлексов равны отношению площадей соответствующих граней. Для измерения световых потоков может быть использован любой фотоэлектрический преобразователь со стрелочной или цифровой индикацией.

Шероховатость поверхности кристалла может измеряться способами, принятыми в металлообработке и других областях техники. Однако в некоторых специальных случаях (наличие периодической штриховки, узкие грани) могут быть использованы оптические дифракционные методы, основанные на известных в физике зависимостях углов дифракции от линейных размеров дифрагирующих элементов поверхности.

Рефлексы от криволинейных поверхностей образуют в пространстве конусы лучей. При их пересечении с плоскостью наблюдения получаются линии конических сечений - эллипс, парабола и т.д. Их обработка производится аналитическими методами, известными из теории конических сечений.

Достаточно подробно все перечисленные методы изложены в работе [5].

6. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

При использовании методов электронной микроскопии необходимую информацию получают путем анализа результатов прохождения пучка электронов через исследуемый объект. Главным преимуществом электронных микроскопов является их очень высокая разрешающая способность, связанная с чрезвычайно малой длиной волны электронного излучения, по сравнению с длинами волн других излучений, для которых можно создать оптическую систему.

Первый электронный микроскоп был сконструирован в 1931 г., а в 1939 г. начался серийный выпуск приборов, которые нашли наибольшее применение в металлургии. Однако потре-

бывало еще 30 лет, чтобы электронный микроскоп стал обычным инструментом в минералогии и петрографии. Это объясняется трудностью изготовления препаратов из минералов и более сложной их конституцией по сравнению с простыми кристаллическими структурами металлов. В 1952 г. электронный микроскоп был применен для изучения олюды, а в 1954 г. — для исследования минералов глин. В настоящее время с помощью электронно-микроскопических методов, в которые кроме просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии (ТЭМ) и растровой (сканирующей) электронной микроскопии (СЭМ) входят микродифракция, электронно-зондовый микроанализ и некоторые другие, решается широкий круг вопросов минералогии, начиная от изучения периодичности и дефектов кристаллических решеток минерала и кончая выяснением строения минеральных агрегатов.

6.1. Физические основы метода

При взаимодействии потока электронов с веществом возникают сигналы (рис.9). Этим излучением управляют с помощью электрического и магнитного полей. Движение электронов в электрических и магнитных полях подчиняется определенным закономерностям. Так, в однородном электрическом поле на электрон действует постоянная сила, направленная в сторону увеличения потенциала, под действием которой электрон будет ускоренно двигаться. При движении электрона в магнитном поле на него действует сила, пропорциональная скорости электрона и напряженности магнитного поля. В конечном счете характер движения электрона в электрическом и магнитном полях определяется ускорением, с которым движется электрон.

Установлено, что электронам, как и другим материальным частицам, присущи дифракция и интерференция, которые проявляются при прохождении электронов через тонкие кристаллические образцы и отражении от их поверхности. Поэтому

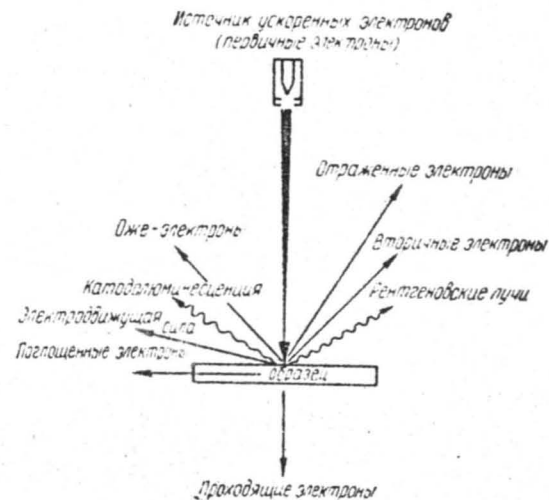


Рис.9. Основные сигналы, получаемые при взаимодействии пучка ускоренных электронов с веществом

к ним применимо уравнение волны де Бройля

$$\lambda = h/mv, \quad (7)$$

где λ , m и v — соответственно длина волны, масса и скорость электронов; h — постоянная Планка, равная $6,62 \times 10^{-34}$ Дж·с.

Подставив в уравнение (7) выражение скорости электронов, равное $5,93 \cdot 10^5 \sqrt{V}$, получим

$$\lambda = 12,25/\sqrt{V},$$

где V — разность потенциалов между катодом и анодом, В. Из приведенного выражения следует, что длина волны электронных лучей будет тем меньше, чем больше ускоряющее напряжение.

Величина ускоряющего напряжения может быть выбрана раз-

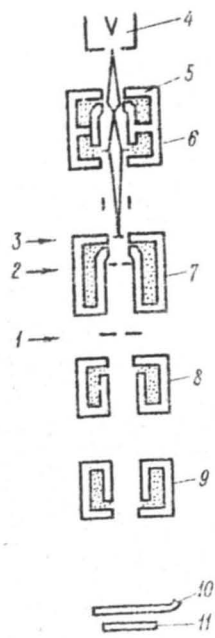


Рис.10. Схема расположения основных узлов просвечивающего электронного микроскопа

- 1 - селекторная диафрагма; 2, 7 - объективные диафрагмы; 3 - доска образца; 4 - электронная пушка; 5 - первая конденсорная линза; 6 - вторая конденсорная линза с конденсорной диафрагмой; 8 - промежуточная линза; 9 - проекционная линза; 10 - флуоресцирующий экран; 11 - фотопластинка

ной (обычно 15-200 кэВ). Соответственно будет меняться длина волны электронных лучей, составляя сотые доли нанометра (0,03-0,08 нм), что примерно в 100 000 раз меньше длины волны средней части видимого спектра. В результате дифракция электронов будет значительно меньше влиять на получение изображений, чем и обусловлен переход в электронных микроскопах от видимого света к электронному излучению.

6.2. Устройство электронного микроскопа

Устройство электронного микроскопа в какой-то мере аналогично устройству обычного светового микроскопа (рис.10). Основными узлами микроскопа являются: источник излучения (электронная пушка), система фокусирующих линз магнитного или электростатического типа, камера образцов с предметным столиком, флуоресцирующий экран и фотокамера, специальные блоки электрического питания и вакуумная система. Электронная пушка является источником направленного потока электронов. Она состоит из катода, анода и фокусирующего электрода. В качестве катода обычно применяется нить из вольфрама, который имеет высокую температуру плавления (3387 °С) и длительное время может служить устойчивым источником электронов.

Между катодом и анодом создается высокое напряжение, ускоряющее испускаемые катодом электроны, которые проходят сквозь отверстие в аноде и в виде электронного пучка выходят из пушки. При этом между катодом и анодом помещают фокусирующий электрод, с помощью которого проходящие электроны сжимаются в узкий пучок и устремляются к заземленному аноду.

Система электронных линз способна давать увеличенные изображения объектов в электронных лучах. Роль фокусирующих линз играют электрические и магнитные поля. Система линз в современных электронных микроскопах включает конденсорную линзу (или ряд линз) для формирования электронного пучка, контроля за его размерами и углом расхождения перед падением пучка на исследуемый объект; для регулировки и проецирования прошедшего через исследуемый образец электронного пучка с целью получения увеличенного изображения используются объективная, промежуточная (или ряд промежуточных) и проекционная линзы.

Исследуемый образец помещается в специальной камере, расположенной между конденсорной и объективной линзами. Конечное изображение объекта формируется на флуоресцирующем экране, под которым помещаются фотопластинки для фиксации изображения.

Вакуумная система является важным элементом устройства микроскопа, поскольку электроны сильно рассеиваются при прохождении через вещество, в том числе и в воздухе. Чтобы получить сильный пучок электронов, способных перемещаться на определенные расстояния, необходимы условия достаточно высокого вакуума (давление порядка 10^{-8} - 10^{-6} Па). Такой вакуум обеспечивается использованием специальных форвакуумного и диффузионного насосов.

Разрешающая способность электронного микроскопа является его важным параметром. Под предельным разрешением понимают минимальное расстояние между двумя точками объекта, при котором их еще можно видеть раздельно на сформированном в микроскопе изображении. По разрешающей способности электрон-

ные микроскопы разделяются на три класса: первый — разрешенные менее 1 нм; второй — от 1,0 до 2,5 нм; третий — более 2,5 нм.

Решающим фактором при формировании изображения в электронном микроскопе является взаимодействие электронов с исследуемым объектом. Поскольку электроны очень сильно рассеиваются твердыми телами, для того чтобы они могли пройти через объект, последний должен быть чрезвычайно тонким, а электроны — обладать достаточно большими энергиями.

Различают два типа рассеяния электронов — неупругое и упругое. Первое возникает при столкновении потока электронов с электронами атомов исследуемого объекта. Оно сопровождается потерей части энергии с последующим изменением длины волны. Эта энергия идет на нагревание образца или образование рентгеновских фотонов. Упругое рассеяние происходит без потери энергии и изменения длины волны электронов и возникает в результате отклонений электронов под действием поля ядра. При этом интенсивность рассеяния на ядре значительно больше, чем на электронах, и определяется порядковым номером элемента; чем выше порядковый номер, тем сильнее будут рассеиваться электроны.

Таким образом, падающий на образец тонкий параллельный пучок электронов, пройдя его, начнет расходиться. Препараты толщиной в несколько десятков нанометров при энергии электронов 50–100 кэВ рассеивают электронный пучок на небольшие углы (порядка 1°).

Изображение объекта в электронном микроскопе формируется с помощью рассеянных электронов в объективной линзе. Из исследуемого образца электроны выходят в виде расходящегося пучка, содержащего электроны, отклоненные на разные углы. Затем этот пучок попадает в объективную линзу, снабженную диафрагмой с отверстиями 0,03–0,04 мм. Эта диафрагма задерживает электроны, отклоненные на значительные углы. Неотклоненные и слабо отклоненные электроны пройдут через линзу и сформируют на флуоресцирующем экране электронно-оптическое изображение образца.

Из-за неоднородности образца разные его части будут рассеивать электроны по-разному. Наименьшая плотность электронов на экране будет в местах, соответствующих более плотным и толстым участкам образца, которые на изображении будут более темными, по сравнению с менее плотными и тонкими участками.

Препараты для электронно-микроскопических исследований обычно помещают на тонкие поддерживающие пленки, значительно слабее рассеивающие электроны, чем частицы образца, в результате на светлом фоне получается более темное изображение образца.

Как уже указывалось, подобно рентгеновским лучам, электронам присущи волновые свойства. Вследствие этого при прохождении через кристаллическую решетку электроны дают дифракционные максимумы, упорядоченное расположение которых соответствует регулярному расположению атомов в такой решетке. Явление дифракции электронов в кристаллах было положено в основу метода электронной дифракции. При этом переход от наблюдения изображения образцов к наблюдению дифракционных картин легко осуществляется в электронном микроскопе путем изменения фокусного расстояния промежуточной линзы. В результате электронографических исследований можно получать точечные электронограммы от монокристаллов или кольцевые электронограммы от минеральных агрегатов (поликристаллов).

6.3. Типы электронных микроскопов и их характеристика

В настоящее время используют в основном просвечивающие, эмиссионные, отражательные и растровые электронные микроскопы. Для решения минералогических задач наибольшее применение находят просвечивающий и растровый электронные микроскопы.

Просвечивающие микроскопы I класса являются очень сложными приборами, приспособленными для тонких исследований, в частности, при изучении перио-

дичности и дефектов кристаллических решеток. Для работы обычными методами (суспензий, реплик и др.) чаще применяются приборы II и III класса.

Ряд преимуществ (большее поле зрения, возможность изучения массивных образцов и др.), по сравнению с традиционным электронным просвечивающим микроскопом, имеет растр

овый (сканирующий) электронный микроскоп. В этом приборе изображение формируется тонким пучком (электронным зондом), перемещающимся по поверхности образца и "выбивающим" из него вторичные электроны, которые и создают изображение. В настоящее время созданы специальные приспособления, позволяющие проецировать это изображение на телеэкран, что дает возможность фотографировать разные части исследуемого объекта.

Растровый электронный микроскоп был сконструирован в конце 30-х годов. К просвечивающему электронному микроскопу были добавлены отклоняющие катушки (рис. II), обеспечивающие передвижение (сканирование) сфокусированного пучка по поверхности образца.

Следует отметить, что в растровом электронном микроскопе для характеристики исследуемого объекта можно использовать не только вторичные электроны, но и другие сигналы, получаемые при бомбардировке вещества электронным пучком

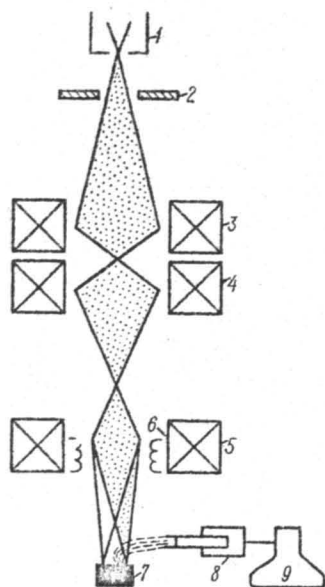


Рис. 11. Принципиальная схема устройства сканирующего электронного микроскопа

1 - источник электронов; 2 - анод; 3 и 4 - первая и вторая конденсорные линзы; 5 - объективная линза; 6 - отклоняющие катушки; 7 - образец; 8 - детектор вторичных электронов; 9 - электронно-лучевая трубка

(отраженные электроны, поглощенные электроны, характеристическое рентгеновское излучение, катодолюминесценцию и др., см. рис. 9). На принципе сканирующего электронного микроскопа сконструированы рентгеновские микроанализаторы, применяемые для локального определения состава образцов с помощью рентгеновских спектрометров.

В эмиссионных электронных микроскопах изображение создают электроны, испускаемые самим объектом. Эти микроскопы применяются для изучения различных явлений, наблюдаемых на поверхности металлов и их сплавов.

Отражательные электронные микроскопы используются для формирования изображения пучком электронов, падающих под небольшим углом к поверхности образца и отраженных неодинаково различными его участками. Этот тип микроскопов дает возможность непосредственно наблюдать поверхность непрозрачных образцов и часто применяется при исследовании проводниковых и полупроводниковых материалов.

6.4. Методы электронно-микроскопических исследований

Исследования под электронным микроскопом подразделяются на две основные группы: прямые и косвенные. К прямым методам, с помощью которых исследуется сам минерал, относятся: метод суспензий, метод тонких металлических пленок и метод ультратонких срезов. С помощью косвенных методов изучаются отпечатки с поверхности образцов, называемые репликами.

В зависимости от вида объекта и метода исследования применяются разные методики приготовления (препарирования) образцов, которые определяют название методов.

Метод суспензий был первым методом электронно-микроскопического исследования в минералогии. Он широко применяется и в настоящее время при изучении минера-

лов глин, бокситов и других высокодисперсных образований. В этом случае препарат наносится на очень тонкие, прозрачные для электронов пленки-подложки. Чаще применяются органические пленки (раствор коллодия в амилацетате и др.). Частицы наносятся на пленку разными способами. Используется сухое препарирование, когда исследуемое вещество наносится на подложку в сухом виде. Применяется способ влажного препарирования, когда исследуемый материал сначала суспензируется в соответствующей жидкости (дистиллированной воде, ацетоне, бензоле, спирте и др.) и лишь затем суспензию наносят на пленку.

Метод тонких металлических пленок позволяет исследовать в электронном микроскопе образцы, которые должны быть достаточно тонкими, иметь почти параллельные стороны и обладать чистой полированной поверхностью. Тонкие пленки (толщиной от десятков нанометров до нескольких микрон) получают путем химического, электролитического или механического утонения массивных образцов или же путем наращивания пленок.

Наиболее распространенной методикой изготовления тонких фольг является электролитическая полировка, а для непроводящих материалов — химическая.

Тонкие пленки наращивают путем напыления в вакууме, катодным распылением, электроосаждением, химическим взаимодействием и получением из расплава. В качестве подложек употребляют угольные или пластмассовые пленки, стекло, сколы слюды или галита и другие материалы.

Метод ультратонких срезов позволяет исследовать под микроскопом слоистые силикаты и другие минералы: гётит, кварц, полевые шпаты, касситерит, сфалерит, титаномagnetит и др. Для анализа используют срезы толщиной 10-100 нм, приготовленные на специальных приборах — ультрамикротонах, представляющих собой алмазные или стеклянные ножи.

Метод реплик применяется в том случае, когда

приготовление просвечиваемых препаратов невозможно или нецелесообразно.

Для получения реплик на поверхность исследуемого образца наносится тонкий слой вещества, который затем отделяется от него тем или иным способом. Такой отпечаток (реплика) изучается на просвет в электронном микроскопе. Главное условие получения препарата состоит в том, чтобы реплика максимально точно отображала особенности рельефа поверхности образца.

Наиболее широко практикуется получение напыленных реплик из веществ, испаряемых в вакууме. Особенно употребительны угольные реплики; часто применяются металлические реплики (алюминиевые, медные, серебряные). Кроме напыления изготавливают лаковые реплики (из коллодия или формвара) и окисные реплики, представленные окисленным материалом образца. Получать реплики можно с отдельных зерен минералов (или их сколов) и минеральных агрегатов, а также с поверхности полированных шлифов.

С помощью метода реплик получают широкую информацию о морфологических особенностях минеральных индивидов и агрегатов, степени их однородности, а иногда и о фазовом составе образцов.

Метод декорирования в сущности является разновидностью метода реплик и применяется для выявления очень тонких деталей поверхности (граней кристаллов, плоскостей спайности и др.), вплоть до атомарного размера.

Декорирование осуществляется путем нанесения на поверхность образца кристаллических зародышей активного вещества. Будучи подвижными, такие зародыши оказываются очень чувствительными к неоднородностям поверхности и концентрируются в виде скоплений на отдельных деталях — ступеньках скола, линиях скольжения, микровключениях, местах выхода дислокаций и других дефектах, декорируя их.

Наибольшее распространение получил способ декорирования путем термического распыления металла в вакууме. Для этой цели используются серебро, платина, палладий и чаще всего золото.

6.5. Области применения электронной микроскопии

Применение методов электронной микроскопии неизбежно во всех тех случаях, когда при изучении объектов и явлений требуются очень большие увеличения. Иными словами, эти методы позволяют изучать вещества на качественно новом (вплоть до атомарного) уровне. С помощью этих методов решаются три основные группы задач:

1. Выявление микроморфологических особенностей минеральных индивидов и агрегатов (форма, размеры и взаимоотношения частиц аморфных, метамиктных и высокодисперсных минералов; текстурно-структурные особенности минеральных агрегатов; явления зарождения и роста индивидов, их перекристаллизации и замещения и т.д.).

2. Установление степени однородности минеральных индивидов (обнаружение микровключений, тонких структур распада твердых растворов, зональности и продуктов изменения).

Изучение состава полиминеральных агрегатов (диагностика минералов и уточнение их химического состава).

3. Выяснение внутреннего строения кристаллов минералов (первичность кристаллических решеток, наличие точечных дефектов и дислокаций, мозаичности и доменного строения).

Однако следует иметь в виду и некоторые ограничения электронно-микроскопических методов. Так, для более точной диагностики тонкодисперсных минералов метод электронной микроскопии рационально использовать лишь в комплексе с термическим анализом и методами рентгеновской диагностики. Кроме того, определенные ограничения связаны с особенностями взаимодействия электронов с веществом и с необходимостью создания высокого вакуума в приборе. Вследствие этого в электронном микроскопе нельзя непосредственно исследовать объекты, содержащие интенсивно испаряющиеся летучие вещества. Наряду с этим при взаимодействии электронного пучка с образцом могут возникать повреждения, связанные с нагреванием вещества, и повреждения радиационного характера. Иногда воздейст-

вие электронного пучка может привести к рекристаллизации, разложению или аморфизации минералов. В последних случаях приходится создавать особые условия для проведения исследований. Конечно, следует иметь в виду достаточно большую сложность электронно-микроскопических исследований минералов и необходимость индивидуального подхода при изучении разных минералов и даже при исследовании различных по форме и размеру раз. стей одного минерала.

7. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

7.1. Физические и химические основы метода

Сущность термического анализа заключается в изучении поведения минералов при их нагреве. При этом в минералах происходят физические и химические изменения (табл. 2).

Таблица 2
Изменение минералов при нагреве

Изменения	Процесс	Пример
Физические	Полиморфные превращения	Тригональный α -кварц \rightarrow Гексагональный β -кварц
	Плавление	$PbS_{TB} \rightarrow PbS_{\lambda}$
Химические	Диссоциация	$Ca[CO_3] \rightarrow CaO + CO_2;$ $Mg[CO_3] \rightarrow MgO + CO_2;$
	Дегидратация	$2NaAlO_2 \rightarrow Al_2O_3 + H_2O;$ $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O \rightarrow Ca[SO_4] + H_2O$
	Окисление	$(Fe[CO_3] \rightarrow FeO + CO_2);$
	Реакции обменного разложения	$Ca[CO_3] + SiO_2 = Ca[SiO_3] + CO_2$

7.2. Принципиальная схема установки для термического анализа

Каждый процесс изменения минерала происходит при определенной температуре, которая зависит от наличия в минерале примесей. Одинаковые процессы в разных минералах с однотипной структурой и связями характеризуются своими показателями, обусловленными свойствами входящих в их состав элементов.

Помимо температуры любой из процессов характеризуется так называемой скрытой теплотой. В одних случаях минералу, нагретому до температуры соответствующего процесса, требуется сообщить некоторое количество тепла, которое обеспечивает осуществление этого процесса. Такие реакции получили название эндотермических, без поглощения дополнительного тепла они не происходят. В отличие от них экзотермические реакции сопровождаются выделением тепла, в связи с чем минерал достаточно нагреть до необходимой температуры, после чего реакция протекает самопроизвольно и для ее остановки необходимо понизить температуру системы.

Третий показатель термических превращений заключается в изменении массы нагреваемого минерала за счет потери летучих компонентов CO_2 , H_2O . Иногда при нагреве минерала в воздушной среде летучие вещества образуются при окислении мышьяка, серы и др. К термическим превращениям минералов можно отнести раскристаллизацию аморфных веществ, переход минералов из метамиктного состояния в кристаллическое и др.

Многие реакции, связанные с изменением состава, происходят в определенных температурных интервалах. Это обусловлено тем, что реакции в минералах протекают медленно: необходимое для них тепло поступает в пробы не в виде одного мгновенного импульса, а постепенно. Поэтому реакция протекает определенное время, за которое температура среды увеличивается по сравнению с началом процесса. Вместе с тем температура окончания реакции зависит и от количества вещества.

Изучение процессов изменения минералов при их нагреве основывается на постоянном сопоставлении температуры нагрева импитуемого вещества и окружающей среды (печки). При эндотермических реакциях тепло, сообщаемое веществу, используется для поддержания этих реакций и не вызывает повышения температуры минерала, которая, оставаясь постоянной, оказывается ниже температуры окружающей среды. При экзотермических реакциях, наоборот, тепло, выделяемое в ходе реакции, повышает температуру минерала быстрее, чем увеличивается температура печки.

Для измерения разности температур нагрева минерала и окружающей среды используется дифференциальная термопара, представляющая собой две термопары, соединенные друг с другом одноименными концами (рис.12).

В установках для термического анализа используются различные термопары, но главным образом хромель-алюмелевые (ХА) и платинородий-платиновые (ПП). Выбор типа термопары определяется необходимыми предельными температурами исследования минерала. Так, ХА-термопара допускает нагрев до $1250^\circ C$ (кратковременный), а ПП-термопара — до $1600^\circ C$. Хромель-алюмелевая термопара стоит дешевле, чем платиновая. Кроме того, она обладает более высокими значениями термоэлектродвижущей силы, что повышает точность измерения температур в области $20-1100^\circ C$, где происходят основные диагностические реакции в минералах.

Спай одной термопары помещается в инертное вещество, спай другой — в испытуемое. Температура инертного вещества одинакова с температурой нагрева печки, так как в веществе не происходит никаких термических реакций. В качестве инертного вещества используют химически чистый глинозем, прокаленный до $800-1000^\circ C$, в котором первая термическая реакция (плавление) фиксируется при $2045^\circ C$. При обычных термичес-

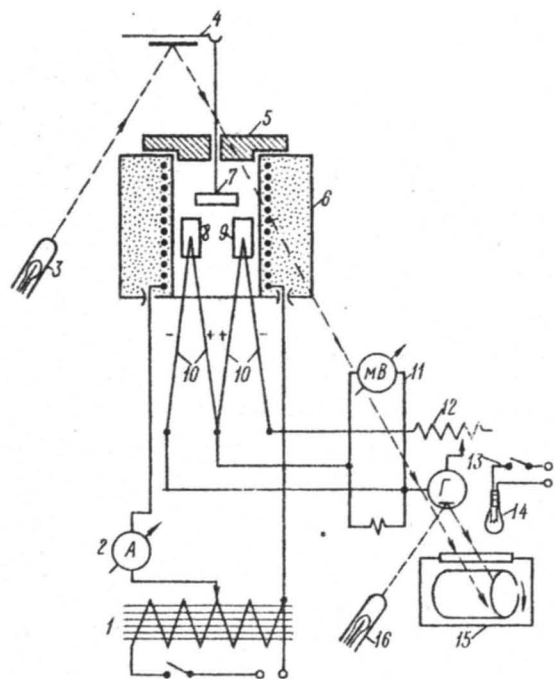


Рис.12. Принципиальная схема термической установки
 1 - трансформатор; 2 - амперметр; 3 - осветитель для записи кривой ТГ; 4 - коромысло весов с зеркалом; 5 - крышка; 6 - печь; 7 - чашка с пробой для определения потерь массы; 8 - инертное вещество; 9 - испытуемое вещество; 10 - термопары; 11 - милливольтметр; 12 - переменное сопротивление; 13 - гальванометр; 14 - осветитель для отметок температуры; 15 - фотобумага на барабане; 16 - осветитель для записи кривой ДТА

ких исследованиях температура не превышает 1600°C , и в этом случае глинозем представляет собой инертное вещество. Использование инертного вещества при измерении температуры нагрева печи необходимо для компенсации теплоизолиру-

ющего влияния испытуемого вещества, окружающего спай термопары.

Термопара, спай которой помещен в инертное вещество, подключается к пирометрическому милливольтметру, имеющему две шкалы - верхнюю для измерения термоЭДС и нижнюю - температурную, с крупными делениями через 100°C и мелкими через 20°C . На шкале милливольтметра указывается тип термопары (ХА или АА), для которой рассчитан данный прибор. Пирометрические милливольтметры могут иметь только одну температурную шкалу. Концы дифференциальной термопары подключаются к зеркальному гальванометру, что обеспечивает возможность фотопутем регистрировать разность температур нагрева инертного и испытуемого вещества, соответствующую разности термоЭДС в термопарах.

Повышенное значение термоЭДС в той или иной термопаре зависит от характера реакций в испытуемом веществе: при эндотермической реакции термоЭДС будет выше в термопаре, спай которой помещен в инертное вещество (температура испытуемого вещества не изменяется, а печь продолжает нагреваться). При экзотермической реакции термоЭДС выше в термопаре, спай которой находится в испытуемом веществе. В результате этого при разных реакциях будет меняться направление тока в цепи дифференциальной термопары, что будет фиксироваться поворотом зеркала гальванометра в ту или в другую сторону. Таким образом, гальванометр фиксирует не только разность температур в веществах, но и характер реакции (эндотермическая или экзотермическая). В цепь гальванометра включается потенциометр, с помощью которого можно менять сопротивление в цепи гальванометра в зависимости от мощности и продолжительности реакций, протекающих в испытуемом веществе.

Запись разности температур производится самописцами или фотопутем. В последнем случае луч света от осветителя направляется на зеркало гальванометра, а отраженный от него луч попадает на фотобумагу. Поворот зеркала в ту или другую сторону вызывает перемещение отраженного луча по фо-

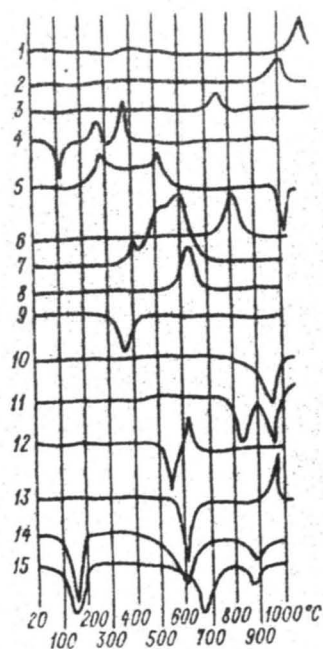


Рис. 13. Кривые ДТА
 1 - алмаз; 2 - крупнокристаллический графит; 3 - тонкочешуйчатый графит; 4 - сера; 5 - медь; 6 - сфалерит; 7 - пирит; 8 - пирротин; 9 - гетит; 10 - кальцит; 11 - доломит; 12 - сидерит; 13 - каолинит; 14 - гидрослюда; 15 - монтмориллонит

тобумаге, на которой при равномерном ее передвижении вырисовывается кривая, называемая дифференциальной термической кривой. Регулировкой чувствительности гальванометра путем изменения сопротивления цепи достигается получение кривой с четко очерченными максимумами эндотермических и экзотермических реакций на сравнительно небольшом листе фотобумаги. Температурные отметки наносятся путем засвечивания фотобумаги через щель каждые 100 °С нагрева печи. В результате получается кривая ДТА (рис. 13), которая может сопоставляться с эталонными кривыми для установления минерального состава пробы. По дифференциальной термической кривой помимо минерального состава пробы можно определять относительное содержание минералов. Для этого производится съемка эталонных проб с точным содержанием в них минералов (обычно искусственные смеси). После этого содержание минералов в исследуемой пробе определяется

по высоте максимума или его площади.

Более точно содержание минералов можно определить с учетом количества потерь массы пробы при нагревании. Наиболее простой способ - взвешивание пробы до и после прокаливания, которое производится в течение 10-15 мин при тем-

пературе 1000 °С. Часто в этом случае применяют дополнительное прокаливание с контрольным взвешиванием, цель которого - убедиться в полном удалении летучих веществ и в установлении постоянной массы пробы. Если при взвешивании после дополнительного прокаливания оказывается, что масса пробы продолжает уменьшаться, то пробу вновь прокаливают и взвешивают и т.д.

Более полное представление о потерях массы пробы можно получить при ее взвешивании через определенные интервалы нагрева. Для этого используются пружинные весы, на рычаг которых подвешивается чашечка с пробой, опущенная в печь. В печь введена термопара. Результаты замеров регистрируются в специальном журнале, а рассчитанные потери массы в процентах выносятся на график. Нулевое значение потерь отмечается в верхней части оси ординат; по оси абсцисс откладывается температура нагрева печи.

Кривая потерь массы может быть нанесена на дифференциальную термическую кривую. Благодаря этому каждая термическая реакция приобретает количественную характеристику, и ее природа может быть установлена с большей достоверностью. Более того, по этим данным может быть определено содержание минерала в пробе:

$$C = \frac{n_1}{n} 100,$$

где n_1 и n - потери массы пробы соответственно при данной реакции и при нагревании минерала, нацело слагающего пробу.

Быстрее и проще содержание минерала в пробе определяется по специальной палетке.

Кривая потерь массы может быть записана фотопутем. Для этого на коромысле весов закрепляется зеркало, на которое от осветителя направляется луч света, а отраженный от зеркала луч попадает на лист фотобумаги. Уменьшение массы пробы вызывает пропорциональный поворот коромысла весов и соответствующее смещение отраженного светового луча. Опреде-

лив зависимость между потерей массы и линейным отклонением светового луча, можно определить потери массы для любой температуры нагрева пробы.

На одном листе фотобумаги можно получить обе интересующие нас кривые — ДТА и ТТ (термогравиметрические или термовесовые), если в печь, где производится нагрев проб для записи кривой ТТ, ввести дифференциальную термопару, спай которой помещен в инертное и испытуемое вещество (см. рис.12).

Термический анализ разливается двумя путями, отличающимися скоростью нагрева проб. Впервые термические кривые были получены на установках со скоростью нагрева пробы 5–10 °С/мин, т.е. процесс нагрева до 1000 °С продолжался 2–3 ч. Медленный нагрев способствовал более точному определению температур начала и конца термических реакций, позволял с большей надежностью диагностировать смеси минералов со сближенными по температурам реакциям. Такие исследования проводились в основном на самодельных, а также на серийных зарубежных приборах.

В наших лабораториях наиболее распространен дериватограф, выпускаемый венгерской промышленностью.

В термической лаборатории ВСЕГЕИ (Ленинград) В.П.Ивановой и Ф.Я.Биндулем [23,24] была сконструирована серия установок для скоростного дифференциального термического анализа, при котором пробы нагреваются со скоростью около 50 °С/мин, т.е. для нагрева пробы до 1000 °С требуется не более 20 мин. При этом было необходимо для получения четких кривых ДТА уменьшить массу пробы до 0,1–0,05 г. Проверка этого способа проведения термического анализа показала, что при предложенной скорости нагрева на кривых ДТА фиксируются все диагностические реакции минералов в виде максимумов или минимумов, а также в виде перегибов (ступенек) на ветвях основных пиков.

Серия приборов, разработанная для ускоренного термического анализа, была принята в производство. Такими приборами оснащены лаборатории производственных организаций и научно-исследовательских институтов.

Последней серийной установкой для дифференциального термического анализа является ТУ-1М, с помощью которой может быть получена как кривая ДТА, так и кривая ТТ. Это компактный прибор, состоящий из двух основных блоков: термического (ТБ) и осветительно-весового (ОВБ).

В гнезде в верхней части корпуса термического блока устанавливается трубчатая печь. Ее нагревание регулируется с помощью авт. трансформатора ЛАТР-2 с контролем по показаниям пирометрического милливольтметра и вольтметра, указывающего напряжение, подаваемое на спираль нагревательного устройства.

Две термопары, соединенные по дифференциальному принципу, помещены в керамическом стержне, закрепляемом на верхней части корпуса. Над верхним срезом стержня выступают горячие спаи термопар, которые вводятся в инертное и испытуемое вещество и находятся внутри печи.

Холодные концы термопар подключены к пирометрическому милливольтметру и гальванометру. Последний помещен в осветительно-весовом блоке, который смонтирован в металлическом корпусе, закрепленном на стене над термическим блоком.

В верхней части корпуса ОВБ закреплены два осветителя. От одного из них луч света направляется на зеркало гальванометра. Отражаясь от зеркала и отклоняясь системой зеркал, луч попадает на фотобумагу. Через каждые 50–100 °С нагрева печи включаются лампочка, которая через щель в непрозрачном корпусе кассеты засвечивает фотобумагу, закрепленную на поверхности барабана внутри кассеты.

Устройство для определения потерь массы минерала при нагреве представляет собой конструкцию типа крутильных весов, на коромысле которых закреплено зеркало, а на конце подвешена чашка с пробой. Чашка опускается в печь, установленную на корпусе термического блока, в которой производится нагрев проб для записи кривой ДТА.

От второго осветителя луч света попадает на зеркало, закрепленное на коромысле, а отраженный луч через систему

зеркал попадает на фотобумагу, где записывается кривая ТГ.

На передней стенке термического блока помещены тумблеры включения сети, осветителей и вращения барабана с фотобумагой. Здесь же имеются ручки электрокорректора и изменения чувствительности гальванометра.

Другие отечественные и зарубежные приборы при общности используемого дифференциального принципа анализа снабжаются автоматическими системами управления и регистрации результатов исследований. Использование печей специальных конструкций позволяет определять состав выделяемых летучих веществ и проводить нагрев не только в воздушной, но и в инертной среде. Ценным конструктивным усовершенствованием приборов является приспособление для получения дифференциальных и весовых кривых с одной, ограниченной по массе порции вещества.

7.3. Принципы интерпретации дифференциально-термических и термоградиентных кривых

Расшифровка кривых ДТА производится путем их сопоставления с эталонными кривыми, опубликованными в литературе или полученными в лаборатории. При этом в первую очередь учитываются наиболее четко выраженные пики. Таким путем отбираются наиболее близкие к полученным кривые ДТА минералов. Затем методом исключения подбирается кривая ДТА с набором термических реакций, аналогичных полученной. Одновременно с этим уточняется, сколько и каких минералов входит в состав пробы. Так, наличие эндотермических эффектов при температуре их максимумов около 160, 600, 700 и 900 °С свидетельствует о присутствии в пробе гидрослюда и монтмориллонита, а появление дополнительного экзотермического эффекта при температуре около 1000 °С указывает на присутствие примеси каолинита (рис.13).

Для объективной и осмысленной интерпретации результатов ДТА необходимо представлять основные виды реакций в минералах разных классов.

Э л е м е н т ы. Минералы этого класса чаще всего подвергаются окислению (экзотермические процессы) и плавлению (эндотермические процессы). Соотношение температур этих процессов влияет на их последовательность. Так, самородная медь при нагревании в обычной воздушной среде начинает окисляться по схеме $Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO$ при температуре соответственно около 300 и 500 °С. Плавление при температуре 1083 °С относится не к меди, а к образовавшемуся при более низких температурах оксиду меди (рис.13).

Иные явления присущи олову и сере. В первом случае плавление олова происходит при температуре около 220 °С, а окисление - около 1000 °С. Сера при 98 °С испытывает полиморфное превращение, при 112 °С - плавление, а при 220 °С происходит ее окисление.

Характерный для графита экзотермический пик окисления углерода испытывает перемещение в более высокотемпературную область в зависимости от степени метаморфизма горных пород, содержащих органическое вещество.

С у л ь ф и д ы. Минералы этого класса при нагревании переходят в оксиды. Экзотермические эффекты связаны с окислением серы, а их температура меняется в зависимости от прочности соединения металлов с серой в первичных минералах.

О к с и д ы. Эти минералы при нагревании обнаруживают полиморфные превращения (кварц, гематит). Окисление железа и марганца приводит к появлению на кривых ДТА экзотермических максимумов.

Наиболее выразительны эндотермические пики дегидротации гидрооксидов (гетит, диаспор, гидроаргиллит и др.).

К а р б о н а т ы. Эндотермические реакции в карбонатах связаны с их диссоциацией, а количество реакций и их температура определяются составом и прочностью структур минералов. Присутствие железа и марганца обуславливает появление экзотермических процессов, следующих сразу же после диссоциации минералов.

С у л ь ф а т ы. При нагревании сульфатов появляются

термические реакции, связанные с удалением молекул воды H_2O и гидроксильных групп $(OH)^-$. В некоторых случаях проявляются процессы окисления.

С и л и к а т ы. Данные минералы характеризуются главным образом термическими реакциями удаления молекул воды H_2O и гидроксильных групп $(OH)^-$. Экзотермические реакции связаны с процессами окисления, но чаще с образованием новых соединений: муллита за счет каолинита, форстерита и энстатита за счет серпентина и т.д.

В минералах других классов проявляются термические реакции, аналогичные вышеописанным.

7.4. Области применения термического анализа

Термический анализ находит широкое применение как при научных исследованиях, так и в практике геолого-разведочных работ. Основные области его применения следующие:

1. Диагностика минералов. Метод ДТА не является универсальным, он применим для определения минералов лишь с отчетливыми термическими реакциями. В некоторых случаях (карбонаты, онкодисперсные слоистые силикаты и т.д.) он более эффективен по сравнению с другими методами диагностики, тем более, что не требует особо сложной и дорогостоящей аппаратуры и специально подготовленных кадров высокой квалификации.

При замерах потерь массы минерала при нагревании можно определить его содержание в пробе.

2. Опробование полезных ископаемых, тесно связанное с диагностикой минералов. В этом случае среди внешне сходных пород могут быть выделены тела полезных ископаемых — например, тела бокситов среди глинистых пород.

3. Изучение кристаллохимических особенностей минералов, связанных с установлением типа и количества воды в них (табл.3).

4. Уточнение при инженерно-геологических изысканиях физико-механических свойств горных пород, в частности зави-

Т а б л и ц а 3

Типы воды в минералах

Тип воды	Форма нахождения	Температура дегидратации, °С	Примечания
Адсорбированная	H_2O неструктурная	До 100	Содержание воды зависит от влажности окружающей среды
Кристаллизационная	H_2O структурная	100-450	При удалении из минерала структура разрушается (гипс) или сохраняется (цеолиты). При гидратации в ряде случаев обезвоженный минерал возвращается в исходное состояние
Конституционная	$(OH)^-$ структурная	600-1000	При обезвоживании минерал необратимо разрушается

связанных от их влажности, а также выявление минералов, влияющих на эти свойства.

5. Изучение термодинамических параметров природных химических реакций. При этом устанавливаются не абсолютные значения температуры и давления, а их связь между собой. На основании этого строятся физико-химические диаграммы с полями устойчивости отдельных минералов и их парагенезисов.

Таким образом, дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов благодаря простоте и допустимости в сочетании с высокой производительностью является перспективным для использования в различных областях минералогических исследований.

8. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Изучение взаимодействия электромагнитных колебаний с веществом составляет суть спектроскопических исследований. Диапазон используемых для облучения электромагнитных колебаний подразделяется на области: гамма-излучение (до 10^{-9} см), рентгеновское (10^{-9} – 10^{-6} см), оптическое (10^{-6} – 10^{-1}) и радиочастотное (более 10^{-1} см) излучения. Особенности изучения вещества в каждой области колебаний определяют выделение самостоятельных разделов (методов) спектроскопических исследований.

Основной задачей оптико-спектроскопических исследований является установление и объяснение природы "центров окраски", избирательно поглощающих излучение в ближней ультрафиолетовой (200–400 нм), видимой (400–750 нм) и ближней инфракрасной (750–2500 нм) областях электромагнитного спектра. Понятие "центр окраски" объединяет входящие в структуру минерала ионы и комбинации ионов d - и f -элементов, а также электронные и дырочные центры и их комбинации. Интерпретация данных наблюдений осуществляется с привлечением теории кристаллического поля и молекулярных орбиталей, а в случае непрозрачных в видимой области минералов – на основе положений зонной теории твердого тела.

Результатами эксперимента оптической спектроскопии являются спектры поглощения (пропускания), диффузного и зеркального отражения.

Спектры поглощения (пропускания) предпочтительны в случаях, когда минерал прозрачен в интервале длин волн, выбранных для облучения электромагнитных колебаний. При прохождении монохроматического света через кристалл происходит поглощение его энергии, если длина волны света (его энергия) соответствует разности энергетических уровней иона в кристаллической решетке:

$$E_{\lambda} = E_B - E_0 \quad (8)$$

— 82 —

где E_{λ} – энергия излучения с длиной волны λ или энергия перехода, эВ, $E_{\lambda} = h\nu$ (см. уравнение (5)); E_0 и E_B – энергия иона (атома, молекулы) соответственно в невозбужденном состоянии и при поглощении им энергии света, эВ.

Видимая область света отвечает энергиям переходов 1,5–3,0 эВ, что соответствует энергиям расщепления уровней внешних электронов с незаполненными d - и f -оболочками.

Поглощение энергии света сопровождается ослаблением его интенсивности без изменения спектральных характеристик, что приводит к появлению полосы поглощения в оптическом спектре кристалла. Зависимость изменения интенсивности поглощения света от толщины кристалла и концентрации оптически активных центров описывается законом Бугера – Ламберта – Бера

$$I = I_0 T^t \quad \text{и} \quad D = \varepsilon C t, \quad (9)$$

где I_0 и I – интенсивности потока света, соответственно входящего и выходящего из кристалла; t – толщина кристалла, мм; T – пропускание, показывающее во сколько раз ослабляется световой поток в кристалле элементарной толщины, %; D – оптическая плотность (экстинкция, погашение), $D = \lg(I_0/I) = \lg(1/T)$; ε – молярный (натуральный) коэффициент поглощения, л/(см·моль), равный оптической плотности 1 моля вещества при его толщине 1 см; C – концентрация оптически активных центров.

Рассчитывают также линейный коэффициент экстинкции $K = D/t$ и молярный (десятичный) коэффициент экстинкции $k = K/C$. Собственно экспериментальными являются величины T и D , все остальные параметры расчетные и приведены к единице толщины или концентрации.

Диаграмма изменения T и D в зависимости от длины волны (частоты или реже энергии) пропускаемого через кристалл света представляет собой спектр поглощения (пропускания). Параметры – длина волны, частота и энергия перехода – используются для указания полос поглощения ($E = 1234; \lambda =$

$= 1234 \cdot 10^{-7} \vartheta$; $\vartheta = 10^7 \lambda$). Поскольку изменения локальной симметрии "центров окраски" и силы кристаллического поля влияют на интенсивность и положение полос поглощения, а большинство кристаллов в различной степени дефектны, сопоставления интенсивностей коррелируемых полос поглощения в разных кристаллах производится без точной оценки концентрации оптически активных центров.

Спектры диффузного отражения используются для характеристики спектрального поглощения непрозрачных, слабо просвечивающих или замутненных, трещиноватых кристаллов либо мелкозернистых минеральных агрегатов, из которых трудно изготовить прозрачные препараты. Диффузное отражение получают от поверхности порошка или компактного образца как результат поглощения света минералом и его появления на поверхности минеральных частиц после многократного рассеяния:

$$R_{\infty} = \frac{1-A}{1+A}, \quad A = \sqrt{\frac{K}{K+2S}}, \quad (10)$$

где R_{∞} - диффузное отражение, рассчитанное относительно непоглощающего стандарта, %; K - линейный коэффициент экстинкции; S - коэффициент рассеяния, связанный в основном с размерами зерен.

Спектр диффузного отражения представляет собой диаграмму изменения R_{∞} от длины волны (частоты) пропускаемого света. Положение минимумов в спектре диффузного отражения совпадает с максимумами оптической плотности в спектрах поглощения.

Для ослабления влияния компоненты зеркального отражения применяют конструкционные технические меры.

Спектры зеркального отражения реализуются при изучении непрозрачных минералов. Для их получения необходимо нормальное падение света на полированную поверхность образца. Зеркальная компонента возникает в результате отражения света от поверхности образца

без прохождения через кристалл и описывается формулой Френеля:

$$R = \frac{(n-1)^2 + B}{(n+1)^2 + B}, \quad B = \left(\frac{K\lambda}{4\pi}\right)^2, \quad (11)$$

где n - показатель преломления минерала.

Параметр R , выраженный в процентах, является коэффициентом отражения. При погружении образца в жидкость единица в формуле (11) заменяется на показатель преломления соответствующей жидкости.

Диаграмма спектрального распределения значений коэффициента отражения по длинам волн падающего света представляет собой спектр отражения. Он называется спектром нормального типа, если R уменьшается при движении от коротковолновой области. В спектрах аномального типа R возрастает в этом направлении, но, если в средней части оптического диапазона отмечается четкий общий экстремум значения показателя отражения, то говорят о спектре смешанного типа.

При интерпретации спектров принимается во внимание, что лучистая энергия поглощается:

- 1) собственно кристаллической решеткой минерала, что рассматривается как фундаментальное (основное) поглощение;
- 2) какими-то активаторами, входящими в структуру минерала, вызывающими примесное поглощение;
- 3) структурными дефектами, порождающими добавочное поглощение.

Все многообразие спектров может быть разделено, в первом приближении, на три группы (рис. 14-16):

1. Спектры фундаментального поглощения характерны для высокоотражающих минералов. Отражающая способность таких минералов определяется возможностью перехода возбужденных при облучении электронов из заполненных энергетических уровней на особые свободные или вакантные уровни. Если энергия возбуждения достаточна, то электроны делокализируются по отноше-

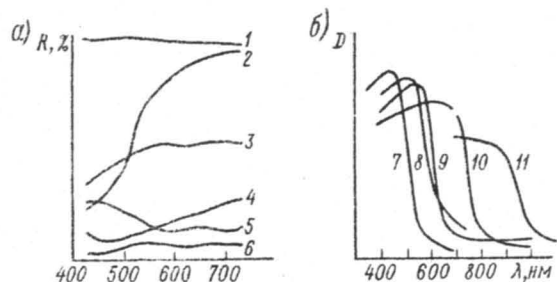


Рис.14. Примеры спектров фундаментального отражения (а) и поглощения (б)

1 - серебро; 2 - золото; 3 - пирит; 4 - борнит; 5 - халькозин; 6 - станнин; 7 - аурипигмент; 8 - реальгар; 9 - киноварь; 10 - антимонит; 11 - висмут

нию к атомам и ведут себя так, как если бы были свободными. Их взаимодействие со светом вызывает затухание электромагнитных волн без проникновения в глубь кристалла и появление интенсивного отраженного света. Эффективное число свободных электронов зависит от количества незанятых энергетических уровней и определяет размер коэффициента отражения. В спектрах выделяются две их разновидности:

IA. Спектры фундаментального поглощения, когда полоса поглощения перекрывает видимую область. Они характерны для непрозрачных минералов в основном металлического блеска. Вся информация об особенностях окраски, структуры и состава минералов заключается в спектрах зеркального отражения. При этом (рис.14,а) спектры белых, серых, черных, т.е. бесцветных минералов, практически горизонтальны (серебро) и отличаются лишь абсолютной величиной коэффициента отражения. Если минерал окрашен, то его цвет приблизительно соответствует части спектра видимой области, где наблюдается максимум отражения: золото, пирит - желтые, борнит - розовый, халькозин - голубой, станнин - зеленоватый.

Минералы, обладающие такими спектрами, характеризуются металлическим или ковалентно-металлическим типом химичес-

кой связи, реже это ковалентные халькогениды переходных и некоторых "тяжелых" металлов.

IB. Спектры собственного поглощения, когда край полосы фундаментального поглощения перекрывает часть видимой области. Они типичны для многих минералов полуметаллического и алмазного блеска. Минералы, особенно их порошки, окрашены в желтые, красные, красно-коричневые тона. Спектры поглощения (пропускания) информативны (рис.14,б) в части видимой области (аурипигмент, реальгар, киноварь) и в инфракрасном диапазоне (антимонит, висмутин). Они характеризуются резким перегибом к минимуму оптической плотности в средней части оптического диапазона. Резкий рост интенсивности поглощения в коротковолновой части спектра связан с переходами электронов между валентной зоной и зоной проводимости.

Минералы, обладающие подобными особенностями спектрального поглощения, представлены в основном халькогенидами и некоторыми оксидами с ковалентным и ионно-ковалентным типом химической связи.

В двух последующих группах спектров поглощения максимумы фундаментального поглощения лежат в ультрафиолетовой области. Минералы характеризуются гетеродесмическими типами связи или гомодесмическими связями ионного, ионно-ковалентного характера. Минералы обычно прозрачны, а в отраженном свете они равномерно темно-серые. Информативные области для кристаллохимически различных минералов располагаются в разных частях оптического диапазона.

2. Спектры, обусловленные и з о м о р ф н ы м и п р и м е с я м и - активаторами, являющимися центрами поглощения, характеризуются пологой кривой, осложненной рядом максимумов разной интенсивности. В качестве активаторов обычно выступают *d*- и *f*-элементы, такие как железо, титан, хром, марганец, ванадий, кобальт, никель, медь, редкие земли и т.д.

2А. Спектры переноса заряда отражают поглощение энергии электронами, которые делокализируются и переходят на ор-

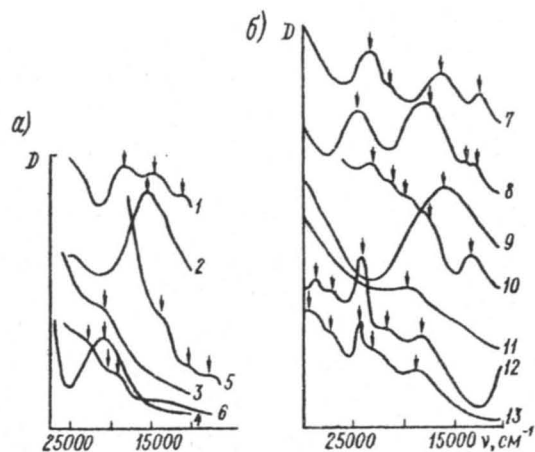


Рис.15. Примеры спектров примесного поглощения: а - переноса заряда; б - кристаллического поля
 1 - арфведсонит; 2 - вивианит; 3 - сфен; 4 - андалузит; 5 - феррифлогопит; 6 - тетраферрифлогопит; 7 - изумруд; 8 - рубин; 9 - рутил; 10 - корунд; 11 - шерл; 12 - родонит; 13 - кальцит

битали другого иона (рис.15,а). Переходы обычно осуществляются в парах одноименных ионов: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (арфведсонит, вивианит); $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ (сфен, андалузит), - реже $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$; $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$ и иногда между разноименными катионами $Mn^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$; $Mn^{2+} \rightarrow Cu^{2+}$ и т.д. Распространены также, особенно в оксисолях, переходы между анионами и катионами: $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ (феррифлогопит с железом в октаэдрической позиции, тетраферрифлогопит с железом в тетраэдрическом окружении); $O^{2-} \rightarrow Mn^{6+}$; $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$; $O^{2-} \rightarrow Cr^{6+}$ и т.д. Присутствие одноименных активаторов в разных количествах и структурных позициях, наличие разноименных активаторов обуславливает сложные комбинации тонов и оттенков цвета в минералах, а также индивидуальные особенности спектров поглощения даже у одноименных минералов, отличающихся условиями образования, а также порождает явление плеохроизма.

2Б. Спектры кристаллического поля возникают как отражение переходов электронов с одного на другой из расщепленных энергетических уровней возбужденного иона (рис.15,б). Интенсивное сильное поглощение энергии возникает при переходе между уровнями d -электронов в переходных металлах: Cr^{3+} (изумруд, рубин); Ti^{3+} (голубоватый рутил, розовый корунд); Fe^{3+} (шерл); Mn^{2+} (родонит, розовый кальцит); Mn^{4+} ; V^{3+} ; V^{4+} , - и при переходах f -электронов на df -уровни в некоторых редкоземельных элементах. Интенсивное поглощение могут вызывать и переходы между молекулярными орбиталями комплексных ионов типа UO_2^{2+} .

3. Спектры добавочного поглощения, обусловленного электронно-дырочными центрами. Эти центры представляют собой точечные дефекты кристаллической решетки, имеющие избыточный положительный (захват дырки) или отрицательный (захват электрона) заряд. К ним в основном относятся захватившие электрон или дырку F -центры и F -агрегатные центры (вакансии и группы вакансий), примесные катионы (например, Pb^{1+} , Pb^{3+}) или анионы (например, O^-), молекулярные ионы (O_2^- , S_2^-), примесные или минералообразующие радикалы (CO_3^- , CO_3^{3-} , SO_4^- , SiO_4^{3-} , S_3^- , S_2^- и др.). Образование электронно-дырочных центров обычно связано с природным или искусственным облучением (рис.16): фиолетовый и голубой флюориты (а - агрегированные и б - простые межузельные ионы фтора, в - вакансия иона кальция, г - межузельный ион кальция); морион (д - центр O^- стабилизированный натрием); лимонно-желтый цитрин (е - центр O^- стабилизированный литием или протоном); розовый кварц (ж - центр O^- , возникающий при замещении $Ti^{3+} \rightarrow Si^{4+}$).

Для спектров характерны слабые и пологие максимумы, расположенные большей частью в ультрафиолетовой и реже в видимой части оптического диапазона.

Во всех типах спектров полосы поглощения могут несколько смещаться или расщепляться в силу локальных изменений координации ионов, размеров и симметрии координационных по-

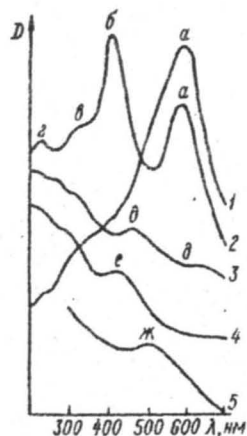


Рис. 16. Примеры спектров добавочного поглощения
1, 2 - флюорит; 3 - морион; 4 - штринг; 5 - кварц

лиэдров. В ряде случаев в спектре одного кристалла отмечаются полосы поглощения различной природы, и тогда имеют дело с комбинированными спектрами.

Для съемки оптических спектров используются регистрирующие спектрофотометры (СФ-18, СФ-20 и др.), а также микроскопы-спектрофотометры (МСФ-10, МСФП-2, МИК-2 и др.) с диаметром объекта измерения до 20 мкм, работающие от бытовой электросети. Съемка спектров может осуществляться на большинстве объектов, представляющих минералого-геологический интерес, и производиться персоналом, не имеющим специального технического образования. Время съемки одного спектра варьирует от 2 до 20 мин. Использо-

зуемые приборные системы отличаются диапазонами излучаемых и регистрируемых электромагнитных колебаний, препаратами, способами регистрации экспериментальных данных и другими техническими особенностями.

В двухлучевых спектрофотометрах (рис. 17) параллельный пучок света, выходящий из источника проходит диспергирующее устройство и разлагается в спектр. Монохроматор вырезает часть спектра, который затем поступает в поляризатор. На выходе один из двух поляризованных лучей срезается диафрагмой, а другой проходит через призму с сильным двойным лучепреломлением и раздваивается. Оба луча поступают в светоприемник и попеременно освещают эталон Э и объект О. Отраженный ими свет суммируется и падает на фотоэлемент 7. Если освещенность эталона и образца неодинакова, фотоэлемент формирует переменный электрический сигнал. Будучи усиленным, сигнал включает самописец регистратора (регистриру-

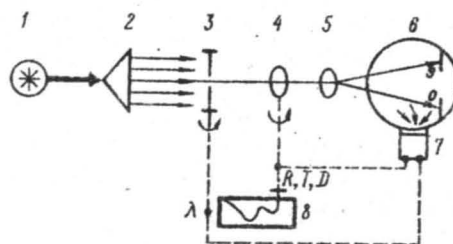


Рис. 17. Принципиальная схема двухлучевого спектрофотометра
1 - источник; 2 - диспергирующее устройство; 3 - монохроматор; 4 - поляризатор; 5 - диафрагма; 6 - светопреломляющая призма; 7 - фотоэлемент; 8 - регистратор

ющий величины P, T, D), и вращение поляризатора. При достижении равенства освещенностей объекта и эталона электрический сигнал исчезает). Одновременно на монохроматоре устанавливается, а на регистраторе отмечается другая длина волны света. Цикл работы прибора автоматически повторяется на всем интервале длин волн.

Итак, оптико-спектроскопические исследования позволяют устанавливать природу поглощения, а в видимой области и природу окраски минералов в каждом отдельном индивидууме или его отдельных частях, изучать плеохроизм, а также выявлять столь тонкие кристаллохимические особенности минералов, как характер изоморфных замещений многих химических элементов и их распределение по структурным позициям, положение и координацию (локальную симметрию) вмещающих оптические центры структурных позиций. Поэтому данные оптико-спектроскопических исследований в ряде случаев более информативны, чем материалы, полученные с использованием привычных для геолога методов.

В настоящее время расшифрованы спектры поглощения большинства распространенных минералов, что значительно облегчает интерпретацию спектров методом аналогий и смещает направленность исследований в сторону геолого-генетических построений. Очень перспективно использование оптически активных центров и их комбинаций в качестве типоморфных признаков минералов, геохимических, генетических и технологических индикаторов, при прогнозировании свойств синтетических (особенно ювелирных) минералов и минералов, подвергшихся направленной

обработке с целью изменения их технологических характеристик.

Автоматизированная диагностика минералов нашла свое завершение в выпусках справочников – определителей рудных минералов по спектрам отражения. Уже на уровне прямых сравнений спектров может быть получена ценная информация для выделения генераций ряда минералов, разделения некоторых "рудных" и "безрудных" тел, сопоставления пластов и горизонтов пород. Оптико-спектроскопические исследования необходимы при аттестации, диагностике драгоценных камней, оценке качества камнецветного сырья, характеристике новых минералов и т.д.

При изучении больших серий образцов минералов, различающихся набором и концентрацией "центров окраски", а также при количественной оценке цвета минералов возникает необходимость в получении колориметрических параметров: длины волны основного цветового тона, насыщенности основного цветового тона, координат цветности. Эти параметры позволяют объективно измерять и описывать окраску в рамках международной колориметрической системы XYZ (1931 г.). Они легко рассчитываются из спектров поглощения или отражения с помощью несложных программ на ЭВМ или даже вручную.

9. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОБ И ВЫДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Все виды минералогических исследований требуют предварительной подготовки проб и препаратов. При описании методов исследований уже приводились характеристики препаратов, для изготовления которых в первую очередь требовалось измельчение, разделение и сокращение природного материала. При этом должно соблюдаться главное условие минералогических (как и всяких других) исследований – представительность проб, а следовательно, и полученных данных. Это достигается постепенным сокращением проб в зависимости от степени из-

мельчения минералов и размеров частиц, а также путем изготовления из пробы нескольких контрольных препаратов.

9.1. Предварительная обработка проб

Первичная проба природных горных пород или руд может быть представлена твердыми штуфами или рыхлой массой. Обработка проб производится по схеме рис.18.

Как видно из схемы рис.18 начало обработки зависит от характера материала. Штуфные пробы прежде всего следует изучить визуально с целью определения минерального состава и размера зерен, характера их срастаний. В некоторых случаях требуются исследования под микроскопом в шлифах и аншлифах.

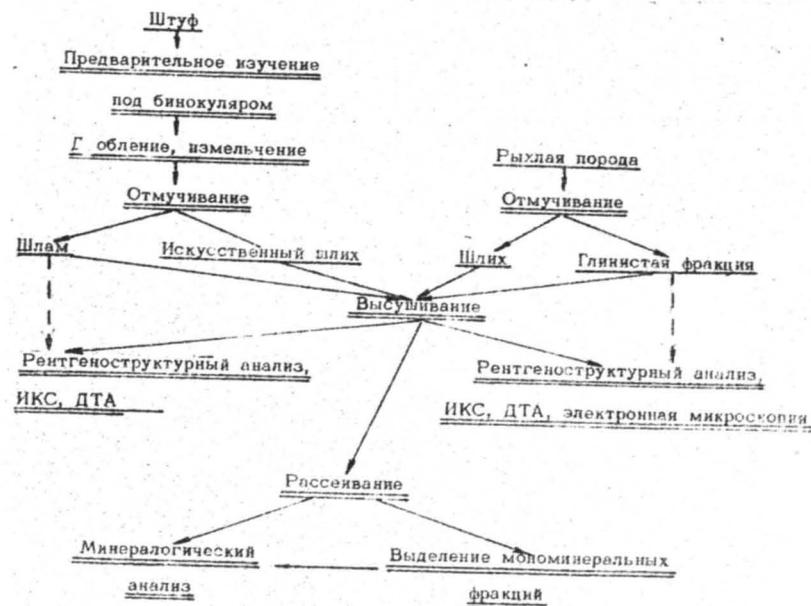


Рис.18. Предварительная обработка проб

После этого можно переходить к дроблению и измельчению проб и их обработке в соответствии со схемой. У обогатителей принято называть дроблением процесс уменьшения размера кусков породы, в результате которого получается материал с размером зерен более 0,5 мм, а при измельчении – менее 0,5 мм.

При минералогических исследованиях принимается принцип последовательного дробления – измельчения материала от крупного (100–10 мм) до мелкого (меньше 1 мм). Для крупного дробления чаще всего используют щековые дробилки со степенью дробления от 3 до 10. Среднее дробление осуществляется в валковых дробилках со степенью дробления 3–8, реже в молотковых (степень дробления 30–40).

Названные дробилки характеризуются большими потерями материала. Если материала немного, то его дробят в ручной ступке с периодическим просеиванием во избежание передробления. Измельчение от 2–4 до 0,15–0,1 мм выполняют на шаровой мельнице.

Рыхлый дробленый материал необходимо отделить от тонкого пылевидного шлама. Для этого пробу промывают в специальных конусах, где вода поступает снизу и увлекает с собой тонкие частицы. Отмутить можно в обычной миске. Пробу заливают водой, тщательно перемешивают, через 0,5 мин верхнюю часть аккуратно сливают, чтобы не захватить пробу. Промыв ведется до тех пор, пока вода не станет чистой и прозрачной.

Аналогичным образом производится отделение глинистой фракции из первично рыхлых проб. В зависимости от количества глинистой фракции отмывку шлихов чаще всего производят в полевых условиях, пользуясь специальными лотками или ковшом. При необходимости производится сбор глинистой фракции.

После промывки дробленой или рыхлой пробы получают шлик, представляющий собою зернистый материал, в состав которого входят минералы с размером зерен более 0,04 мм. При этом путем отмывки можно получить концентрат тяжелых минералов ("черный шлик") или их смесь с породобразующими минералами ("серый шлик").

Мокрые шлихи и тонкодисперсный материал высушивают при комнатной температуре или в сушильном шкафу при температуре до 100 °С. Таким путем сохраняется естественное состояние проб: из минералов не удаляется кристаллизационная вода.

Для химического и спектрального анализа отбирается небольшая (50–100 г) проба, которая истирается до состояния пудры с помощью истирателя КМ-1 или агатовой ступки с пес-тиком.

В процессе подготовки пробы для обогащения обязательно должен входить рассев по крупности на классы. Во-первых, при дроблении и последующем отсеивании происходит некоторое обогащение проб: в крупных классах повышается содержание минералов с несовершенной спайностью и высокой твердостью, в мелких – с более совершенной спайностью, хрупких и с меньшей твердостью. Во-вторых, и это главное, изменение массы отдельных зерен может влиять на свойства минералов (магнитные, электрические и др.), являющиеся основой соответствующего метода обогащения.

Для отсеивания существуют ручные наборы сит с различным диаметром обода, ситовые анализаторы, грохоты, приборы "Ротап". На ободах сит обычно указывают размеры отверстий в миллиметрах или параметры сита в мешах – количество отверстий, приходящихся на 1 линейный дюйм (2,54 см). Соотношение между данными величинами следующие:

Число меш	10	16	32	60	150
Размер отверстий, мм	1,650	0,990	0,495	0,248	0,104

Для экспериментальных работ с малообъемными пробами и для обработки проб в минералогических лабораториях была создана Малая обогатительная механическая лаборатория (МОЛМ), в которую включены два блока сит с размерами отверстий 5–0,5 мм и 0,25–0,04 мм, а также ситовый анализатор и грохот.

Ситовый анализатор представляет собой три набора сит, установленных в планетарной мельнице

вместо помольных цилиндров. В каждом наборе имеется по четыре сита с размерами отверстий 0,5; 0,25; 0,1; 0,071 мм. На верхние сита каждого набора загружается 15 см³ материала. Частота вращения диска 210 об/мин, тумблер на станине для включения прибора должен находиться в положении "210".

Г р о х о т представляет собой набор сит, плоскокачающихся в продольном направлении. Амплитуда качаний (7-9 мм) может регулироваться за счет смены кулачка, укрепленного на валу редуктора. Загрузка рассеиваемого материала осуществляется через питающий бункер, закрепленный на стойке. Разгрузка подситового и надситового продуктов производится непрерывно во время работы грохота в специальные сборники.

В наборах сита составляются так, чтобы отверстия уменьшались сверху вниз ($d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$). В этом случае проба разделяется одновременно на несколько классов. Класс зерен, оставшихся на сите, обозначается через размер этого сита со знаком "+" (например, $+d_2$). Класс материала, прошедшего через сито, - через размер данного сита со знаком "-" (например, $-d_1$). Размер зерен, заключенных между двумя ситами, обозначается как " d_2-d_1 ".

После отсева каждый класс просматривается под биноклем для выбора рабочего класса, который содержит в основном зерна, необходимые для выделения минералов.

9.2. Выделение минеральных концентратов

Универсальной схемы обогащения проб не существует. Схема будет меняться в зависимости от минерального состава горных пород и руд, особенностей состава и структуры минералов, состояния поверхности их зерен, трещиноватости, степени окисленности, размеров кусков и т.д.

Магнитная сепарация. Данный вид сепарации основан на магнитных свойствах минералов, т.е. определяется способностью их взаимодействия с магнитным полем.

Основной характеристикой магнитных свойств минералов является магнитная восприимчивость

$$\alpha = J/H,$$

где J - вектор намагниченности; H - напряженность магнитного поля.

Магнитная восприимчивость большей части наиболее распространенных минералов из-за непостоянства состава, дефектов структуры, из-за мельчайших включений других минералов колеблется в широких пределах. В то же время для многих минеральных видов значения магнитной восприимчивости полностью или частично перекрываются. Для выделения минералов в магнитном поле важное значение имеет сила притяжения данного минерала к магниту, на которую оказывают влияние не только магнитная восприимчивость минерала, но и напряженность и неравномерность индуцирующего поля. Сила притяжения минерала с данной магнитной восприимчивостью

$$F = m \alpha H \text{grad} H,$$

где m - масса минерала; $\text{grad} H$ - градиент напряженности - падение напряженности магнитного поля по длине, зависящее от формы, размера и расположения полюсных наконечников магнитной системы.

По магнитным свойствам минералы делятся на диамагнитные, парамагнитные, антиферромагнитные и ферромагнитные. Эта классификация обусловлена различным количеством неспаренных электронов и взаимной ориентировкой магнитных моментов.

Для магнитной сепарации минералы группируют по их поведению в известном магнитном поле. Взяв за основу одну из наиболее распространенных классификаций (Колченова, 1951), минералы можно разделить на пять категорий:

I. Сильномагнитные (антиферромагнитные) минералы с удельной магнитной восприимчивостью более 3000 единиц. Сюда относятся магнетит, пирротин, железо, попадающее в пробы при дроблении. Эти минералы притягиваются к постоянному (под-

ковообразному, ручному магниту в чехле, четырехполюсному магниту Сочнева), а также выделяются с помощью приставки для мокрой сепарации к электромагниту УЭМ-1.

2. Среднемагнитные (парамагнитные) минералы с удельной магнитной восприимчивостью от 300 до 50 единиц. Выделяются с помощью электромагнита УЭМ-1 и магнита Сочнева. К этой группе относится большое число минералов: ильменит, гематит, сидерит, хромит, вольфрамит и ставролит с повышенным содержанием железа, темноокрашенные амфиболы и пироксены, биотит, железистые гранаты.

3. Слабомагнитные (парамагнитные) минералы с удельной магнитной восприимчивостью от 50 до 15 единиц. К этим минералам относятся вольфрамит, ставролит, светлоокрашенные амфиболы и пироксены, колумбит-танталит, эпидот, биотит, монацит, гранаты, оливин, шпинель, сфен, марматит и др.

4. Очень слабомагнитные минералы (парамагнитные) с удельной магнитной восприимчивостью менее 15 единиц и минералы, выделяемые на электромагните. В эту группу входят циркон, форстерит, светлый турмалин, касситерит, сфен, гранат, рутил и др.

5. Немагнитные (диамагнитные) минералы - кварц, барит, кальцит, гипс, топаз, берилл, золото, серебро, флюорит, пирит, арсенопирит и др.

Ручной магнит в чехле состоит из магнитного сплава "магнито" цилиндрической формы, заключенного в дюралевый чехол и металлического стержня с навинчивающейся пластмассовой ручкой. Крупность разделяемого материала 5-0,01 мм. С помощью такого магнита можно выделять только сильномагнитные минералы.

Четырехполюсный магнит Сочнева (С-5) имеет четыре зоны с различной интенсивностью магнитного поля, позволяющие выделять сильномагнитную, среднемагнитную, слабомагнитную и очень слабомагнитную фракции. Крупность разделяемого материала 2-0,1 мм.

Для разделения минералов на все указанные выше группы

можно воспользоваться универсальным электромагнитом УЭМ-1, который снабжен набором сменных: наконечников: клиновидных (топоровидных), конусообразных (точечных), многополюсных - для мокрой сепарации ферромагнитных минералов, особенно тонкозернистых.

На чистоте разделения отрицательно сказывается уменьшение размера зерен, количественное соотношение разделяемых минералов, различие в магнитной восприимчивости. Для устранения перечисленных трудностей рекомендуется проводить сепарацию в несколько стадий, а также применять перечистки.

Магнитный изодинамический сепаратор СИМ-1 отличается от других магнитных сепараторов постоянством магнитной силы в разных участках рабочего зазора. В приборе имеется три пары сменных полюсов: для вертикального и наклонного обогащения и для разделения тонких классов минералов в жидкой среде. Вертикальный способ наиболее производительный, но менее точный. Используется для предварительного обогащения и для сепарации крупных классов (от 3 до 1 мм). Наклонный способ пригоден для получения концентратов парамагнитных и диамагнитных минералов классов от 1 до 0,071 мм. При увеличении наклона лотка фракция с большей магнитной восприимчивостью становится чище, а выход ее уменьшается.

Электрические методы сепарации. Все твердые тела делятся по электропроводности на проводники, полупроводники и диэлектрики. Для электрической сепарации минералы условно делят на хорошие проводники (самородные металлы, галенит, пирит, арсенопирит, кобальтин, тетраэдрит, гематит, магнетит); средние и слабые проводники (антимонит, висмутин, киноварь, станнин, вольфрамит, касситерит) и непроводники (клейофан, шеелит, циркон, ксенотим, кварц, кальцит, барит, гипс, полевые шпаты).

В состав МОЛМ включен прибор ПС-1, разделение минералов с помощью которого может осуществляться в поле коронного разряда, в электростатическом поле. Пос-

тупающая на разделение проба должна быть хорошо просушена и рассеяна по классам.

Исходный материал из бункера поступает на наклонный вибролоток, откуда сыпается на вращающийся осадительный барабан, заряженный положительно. Находясь на его поверхности, зерна минералов попадают в поле коронирующего электрода, заряженного отрицательно. Образующиеся в его поле отрицательно заряженные ионы воздуха движутся к заземленному барабану и передают свой заряд разделяемым зернам, которые притягиваются к барабану. При этом проводники быстро отдают свой отрицательный заряд и отталкиваются от барабана, приобретая положительный заряд.

Слабые проводники отдают отрицательные заряды, полученные в поле коронного разряда, очень медленно, поэтому отбрасываются от осадительного барабана позже и попадают в средний приемник.

Диэлектрики, получив отрицательные заряды от частиц воздуха, притягиваются к положительно заряженному барабану и счищаются щеткой в дальний приемник.

Для разделения малых навесок (от 0,02 до 3,0 г) используется приставка к электрическому сепаратору.

Разделение минералов по плотности. Разделение производится на концентрационных столах, винтовых сепараторах и с помощью тяжелых жидкостей. На поверхности концентрационного стола (деке) нанесены нарифления. Деке можно придать наклон от 0 до 20° , ей сообщается возвратно-поступательное движение, а поверхность смачивается потоком воды. Каждое зерно смывается потоком воды перпендикулярно нарифлениям, а движение столика продвигает их вдоль нарифлений. На поверхности стола образуется "веер" из зерен минералов различной плотности. Тяжелые минералы будут продвигаться вдоль нарифлений дальше, чем легкие, которые смываются потоком воды перпендикулярно им. Минимально необходимая разница в плотности разделяемых минералов

1,5-1,0 г/см³ Наиболее благоприятная форма минеральных зерен изометрическая.

Винтовой сепаратор представляет собой желоб, изогнутый в виде спирали сверху вниз. Проба с потоком воды поступает в бункер, а затем смывается в желоб, по которому перемещается вниз. При этом под влиянием силы тяжести, центробежных и гидродинамических сил минералы в зависимости от плотности распределяются в поперечном сечении желоба; тяжелые минералы концентрируются во внутренней части витков, а легкие отбрасываются к внешней части желоба. Разгрузка разделенной пробы производится через отверстия с помощью отсекателя. Рекомендуемая крупность материала 0,25-0,071 мм. Винтовой сепаратор пригоден для предварительного обогащения значительных масс материала даже в полевых условиях.

Тяжелые жидкости. При их использовании прежде всего надо помнить, что почти все они ядовиты, поэтому работы следует проводить в вытяжном шкафу в соответствующей спецодежде. Разделение проводится либо в фарфоровых чашечках, либо в делительных воронках. Минералы с плотностью, превышающей плотность жидкости, опускаются на дно, а с плотностью ниже жидкости - всплывают. После этого в чашечках легкая фракция снимается с поверхности жидкости, а в делительных воронках с помощью краников выпускается тяжелая фракция.

Таким образом, можно получить до трех фракций: легкую, тяжелую и фракцию минералов с плотностью приблизительно равной плотности жидкости. Каждая фракция пробы на фильтре тщательно отмывается соответствующей промывной жидкостью, а затем водой.

Тяжелых жидкостей достаточно много, но обычно используются лишь некоторые из них (табл.4).

Разделение в тяжелых жидкостях следует применять в доводочной стадии, использовав перед этим все другие возможные методы. Например, воспользовавшись магнитной, элект-

Таблица 4

Характеристика тяжелых жидкостей

Название	Химическая формула	Плотность, г/см ³	Вязкость, сПа·с	Растворитель
Бромформ	СНВг ₃	2,89	2,0	Спирт, бензол
Йодистый метилен	СН ₂ И ₂	3,32	40,0	Ацетон, толуол
Жидкость Туле	HgI ₂ +KI	3,2	10,7	Вода
Жидкость Сушина - Норбаха	BaI ₂ +HgI ₂	3,45	-	"
Жидкость Клеричи	СН ₂ (СООН) ₂ × НСООН	4,27	50,0	"
М-44	ZnI ₂ +BaI ₂	2,9	9,0	"
М-45	BaI ₂ +CdI ₂	2,9	9,0	"

ромагнитной и электрической сепарациями, можно получить концентрат кварца, микроклина и циркона. С помощью бромформа из него можно выделить циркон. Для более полного разделения особенно тонкозернистого материала (менее 0,1 мм) необходимо использовать центрифугирование.

Ф л о т а ц и я. Данный процесс обогащения тонкоизмельченного материала в водной среде основан на различии физико-химических свойств поверхностей разделяемых минералов, главным образом по смачиваемости водой, и взаимодействию зерен с находящимся в воде диспергированным воздухом.

Флотационный процесс осуществляется в гетерогенной системе, состоящей из твердой (минеральное зерно), жидкой (вода) и газообразной (воздух) фаз.

Вода является полярной жидкостью и благодаря значительному дипольному моменту своих молекул присоединяется к поверхности минералов, образуя на ней упорядоченные пограничные слои, называемые гидратными. Толщина и структура гидратных слоев зависит от смачиваемости поверхности.

Гидрофильные поверхности характеризуются преобладанием на них нескомпенсированных связей, активно взаимодействуют с молекулами воды, благодаря чему происходит смачивание поверхности зерна водой - гидратация. Гидрофобные поверхности характеризуются незначительной поверхностной энергией, слабо взаимодействуют с молекулами воды и не смачиваются ею.

Гидрофильными являются большинство породообразующих минералов: кварц, кальцит, полевые шпаты, пироксены, амфиболы и др.; гидрофобными - сульфиды (галенит, халькопирит, пирит, сфалерит и др.), самородные металлы, графит, тальк, сера. Многие минералы занимают промежуточное положение.

Природного различия гидрофильности для разделения минералов недостаточно, поэтому применяют различные флотационные реагенты:

1) собиратели (коллекторы) - избирательно закрепляются на поверхности определенных минералов и повышают их гидрофобность;

2) пенообразователи (вспениватели) - закрепляются на поверхности воздушных пузырьков, препятствуют их слиянию в пучке и повышают устойчивость пены;

3) подавители (депрессоры) - избирательно взаимодействуют с определенными минералами, препятствуют закреплению на их поверхности реагента - собирателя, и тем повышают гидрофильность минералов;

4) активаторы - избирательно взаимодействуют с определенными минералами, способствуют закреплению на их поверхности реагента-собирателя;

5) регуляторы среды - изменяют pH среды для создания оптимальных условий действия других реагентов; в качестве регуляторов среды применяют известь Ca(OH)₂, кальцинированную соду, серную кислоту.

Пенная флотация осуществляется во флотационных машинах или камерах.

Флотомашинка МОЛМа укомплектована двумя флотационными камерами объемом 250 и 75 см³. Крутиность разделяемого мате-

риала 0,15 мм (вообще для флотации пригодны классы от 0,02 до 0,3 мм). В малой камере возможно разделение навесок до 25 г, в большой – до 50 г. Отношение твердой фазы к жидкой должно составлять от 1:2 до 1:6.

Во флотационную камеру, заполненную водой, засыпается навеска и в определенном порядке через определенные промежутки времени при постоянном перемешивании добавляются флотационные реагенты. С помощью быстровращающегося импеллера, приводящегося в движение от моторчика, пульпа насыщается мелкими пузырьками воздуха, к которым избирательно прилипают частицы гидрофобных минералов. Они образуют на поверхности минерализованную пену. С помощью скребка ее собирают в подставленную фарфоровую чашечку. Частицы гидрофильных минералов остаются в пульпе и уходят в хвосты в конце процесса.

Процесс флотации широко применяется для разделения рудных минералов: сульфидов, кварца и полевого шпата, кварца и кальцита и др.

В комплект МОЛМа входит ручная пневматическая флотационная машина. Для разделения минералов пробу вначале засыпают в фарфоровую чашку (1–5 г), наливают воды (20–30 см³), добавляют депрессор, регулятор среды и собиратель, перемешивают стеклянной палочкой и смывают в камеру флотомашин. Через фильтр с помощью резиновой груши нагнетается воздух. Гидрофобные частицы увлекаются пузырьками воздуха в пену и удаляются скребком и добавлением избытка воды. Пульпа периодически перемешивается стеклянной палочкой. Хвосты флотации вымывают в хвостовой сборник. Здесь можно разделить материал крупностью 0,15–0,074 мм. Время флотации 1–3 мин.

Процесс флотации достаточно сложный, поэтому его проведение возможно лишь в условиях стационарных лабораторий при участии специалистов-обогащителей.

Помимо основных рассмотренных выше методов разделения проб используются многие другие. Среди них следует упомянуть разделение минералов в жировых лотках или на неров-

ных поверхнос. их. Сущность их заключается в том, что минералы могут "прилипать" к неровным поверхностям (пластинчатые слюды) или к поверхностям с маслянистым покрытием. Зерна других минералов сыпаются или смываются с поверхности. Широко распространено отделение на ворсистой поверхности картона след от зерен кварца и полевого шпата.

Получение чистых мономинеральных фракций механическим способом крайне трудоемко, поэтому чаще всего используют минеральные концентраты. В дальнейшем их очищают от примесей с применением установки "Гран-1".

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанные методы исследований можно рассматривать как основные, наиболее распространенные. В то же время в конкретных условиях для решения практических задач может быть использован какой-либо иной метод.

Ограниченный объем учебного пособия не позволил привести более подробное описание методов или применяемой аппаратуры, поэтому для углубления представлений о них можно рекомендовать обратиться к специальной справочной или монографической литературе.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К разделам 1, 2

1. Гинзбург А.И., Кузьмин В.И., Сидоренко Г.А. Минералогические исследования в практике геолого-разведочных работ. М.: Недра, 1981. 237 с.
2. Методы минералогических исследований (справочник) / Под ред. А.И.Гинзбурга. М.: Недра, 1985. 480 с.
3. Павлишин В.И. Типоморфизм кварца, слюды и полевых шпатов в эндогенных образованиях. Киев: Наук. думка, 1983. 232 с.
4. Современные методы минералогического исследования. М.: Недра, 1969. Ч.1, 280 с; ч.2, 320 с.
5. Физические и физико-химические методы анализа при геохимических исследованиях. Л.: Недра, 1986. 263 с. (Тр. ВСЕГЕИ; Т.338).
6. Юшкин Н.П. Топоминералогия. М.: Недра, 1982. 288 с.

К разделу 3

7. Боксий Г.Б., Парай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ: Т.1. М.: Изд-во МГУ, 1964. 550 с.
8. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов: Т.1. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 865 с.
9. Михеев В.И., Сальдау Э.П. Рентгенометрический определитель минералов: Т.2. Л.: Недра, 1965. 363 с.
10. Рентгенография основных типов породообразующих минералов / Под ред. В.А.Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 359 с.
11. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А.Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. 399 с.

К разделу 4

12. Калинин С.К., Файн Э.Е. Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. М.: Недра, 1969. 248 с.

13. Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья (атлас линий) / Под ред. М.М.Клер. М., Госгеолтехиздат, 1959. 58 с.: 10 табл.

14. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений / С.В.Лончих, В.В.Недлер, Я.Д.Райхбаум, В.В.Хохлов. Л., Недра, 1969. 244 с.

15. Топор Н.Д. Спектральный анализ минералов, руд и горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1963. 192 с.

К разделу 5

16. Булах А.Г. Графика кристаллов. М.: Недра, 1971. 112 с.
17. Глазов А.И. Методы морфометрии кристаллов. Л.: Недра, 1981. 148 с.
18. Евзикова Н.З. Поисковая кристалломорфология. М.: Недра, 1984. 144 с.
19. Флинт Е.Е. Практическое руководство по геометрической кристаллографии. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 208 с.

К разделу 6

20. Гарагин В.К., Кудрявцева Г.П. Применение электронно-зондовых приборов для изучения минерального вещества. М.: Недра, 1983. 215 с.
21. Сергеева А.Е. Введение в электронную микроскопию минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977. 120 с.
22. Электронная микроскопия в минералогии: Сб. тр. / Под ред. Г.Я.Венка. М.: Мир, 1979. 541 с.

К разделу 7

23. Термический анализ минералов и горных пород / В.П.Иванова, Б.К.Касатов, Т.Н.Красавина, Е.Л.Розина. Л.: Недра, 1974. 399 с.
24. Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. М.: Недра, 1964. 158 с.

К разделу 8

25. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наук. думка, 1976. 260 с.

26. Платонов А.Н., Тарашан М.Н., Баллицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.

27. Шумская Н.И. Определитель рудных минералов по спектральным кривым отражения. Л.: Недра, 1985. 231 с.

К разделу 9

28. Андреев С.Е., Зверевич В.В., Перов В.А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. М.: Недра, 1966. 395 с.

29. Бергер Г.С., Ефимов И.А. Методы выделения мономинеральных фракций. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 201 с.

30. Копченова Е.В. Минералогический анализ шликер и рудных концентратов. М.: Недра, 1979. 246 с.

31. Шляев В.П. Основы обогащения полезных ископаемых. М.: Недра, 1986. 295 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Взвешивание (В.Ю.Эшкин)	3
1. Цели, задачи и организация минералогических исследований (В.Ю.Эшкин)	3
2. Методы лабораторных минералогических исследований (В.Ю.Эшкин)	8
2.1. Минералогический анализ	8
2.2. Методы изучения структуры минералов	10
2.3. Методы изучения химического состава минералов	10
2.4. Методы изучения морфологии минеральных индивидов	15
2.5. Методы изучения свойств минералов	16
3. Рентгеноструктурный анализ (Э.П.Сальдау)	20
3.1. Физические основы метода	20
3.2. Методы рентгеновского исследования порошков минералов	22
3.3. Рентгеновские методы исследования монокристаллов	28
3.4. Области применения рентгеновских методов исследования	31
4. Спектральный анализ (Н.Б.Абакумова)	32
4.1. Физические основы метода	33
4.2. Источники возбуждения спектра	38
4.3. Спектральные приборы	38
4.4. Приборы для измерения спектральных линий	42
4.5. Виды спектрального анализа	43
5. Морфометрия кристаллов (А.И.Глазов)	46
5.1. Определение и содержание понятий	46
5.2. Области применения морфометрических данных	49
5.3. Методы морфометрии	50
5.4. Определение остальных морфометрических характеристик кристаллов	56

6. Электронная микроскопия (С.А.Руденко)	57
6.1. Физические основы метода	58
6.2. Устройство электронного микроскопа	60
6.3. Типы электронных микроскопов и их характеристика	63
6.4. Методы электронно-микроскопических исследований	65
6.5. Области применения электронной микроскопии	68
7. Термический анализ (В.Ю.Эшкин)	69
7.1. Физические и химические основы метода	69
7.2. Принципиальная схема установки для термического анализа	71
7.3. Принципы интерпретации дифференциально-термических и термоградиентных кривых	78
7.4. Области применения термического анализа	
8. Оптическая спектроскопия (В.А.Романов)	82
9. Разделение проб и выделение минеральных концентратов (Г.Н.Богданова)	92
9.1. Предварительная обработка проб	93
9.2. Выделение минеральных концентратов	96
Заключение	105
Рекомендательный библиографический список	106

Св.план, 1988, поз. 327

Эшкин Валерий Юлиусович, Сальдау Эльга Петровна, Абакумова Наталья Борисовна, Глазов Алексей Иванович, Руденко Сергей Александрович, Романов Владимир Александрович, Богданова Галина Николаевна

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ
Учебное пособие

Редактор И.В.Неверова
Технический редактор Р.И.Кравцова
Корректор Е.А.Васильева

Сдано в набор 21.04.88. Подписано к печати 16.11.88. М-42668.
Формат 60 x 84/16. Бум.тип. № 2. Печать офсетная. Усл.печ.л. 6,3.
Усл.кр.-отт. 6,3. Уч.-изд.л. 5. Тираж 500 экз. Изд. № 119.
Заказ 674. Цена 30 коп.

Ленинградский горный институт им.Г.В.Плеханова
Ротапринт Ленинградского горного института
Адрес института и ротапринта: 199026 Ленинград, 21-я линия, 2