

553
В74

ИРГИРЕДМЕТ

**ВОПРОСЫ ГЕОЛОГИИ
И ИЗУЧЕНИЕ
ВЕЩЕСТВЕННОГО
СОСТАВА РУД**

НЕДРА — 1968

V 77 2004

553

B74

МИНИСТЕРСТВО ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
«ИРГИРЕДМЕТ»

ВОПРОСЫ ГЕОЛОГИИ И ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РУД

Научные труды, вып. 17

16518



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
МОСКВА · 1968

Вопросы геологии и изучение вещественного состава руд. Научные труды Иррипредмет, вып. 17. «Недра», 1968, стр. 87.

В настоящем выпуске Трудов публикуются результаты исследований, выполненных сотрудниками лабораторий Иркутского научно-исследовательского института редких металлов, занимающихся изучением вещественного состава руд и продуктов их переработки.

Описано оруденение стадий грейзенизации на примере месторождения вольфрама; приведена минералогическая характеристика карбонатитовых руд коры выветривания с количественными данными, представляющими интерес для технологов, освещены особенности распространения рассеянных элементов на одном молибденовом месторождении в сравнении с данными других аналогичных исследований. На основе изучения золоторудных месторождений сформулированы статистически обоснованные положения методики отбора технологических проб и приведены результаты их проверки, детально описано золото из конгломератов, золото и серебро в отходах аффинажного производства.

Описывается методика фотоколориметрического определения золота и серебра в технологических цианистых и тиомочевинных растворах. В области физических методов анализа предложена методика прямого спектрографического определения примесей в молибденидах высокой чистоты, рассмотрен способ оценки чувствительности спектрального анализа.

Материалы, публикуемые в сборнике, представляют интерес для специалистов, занимающихся изучением вещественного состава руд, геологов, минералогов, химиков и физиков, технологов.

Иллюстраций 31, таблиц 35, библиографий 66.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. С. ИВОШЛОВ (главный редактор), В. М. Боева, Е. И. Громова, А. М. Глотов, В. Д. Малых, Л. И. Никонова (ответственный секретарь выпуска), Е. Н. Прихотько, Я. Д. Райхбаум (ответственный редактор выпуска).

РУДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ СТАДИИ ГРЕЙЗЕНИЗАЦИИ НА ПРИМЕРЕ ОДНОГО ГРАНИТНОГО МАССИВА ЗАБАЙКАЛЬЯ

Как известно, в массивах метасоматически измененных гранитов Забайкалья, представленных калишпатизированными, альбитизированными и грейзенизированными разновидностями пород, рудная минерализация обычно характеризуется концентрацией большой гаммы элементов, нередко имеющих промышленное значение. Наряду с одним или двумя ведущими минералами, определяющими промышленную ценность месторождений, в рудных телах присутствуют редкометалльные минералы, представляющие интерес для попутной добычи; формирование их происходило или одновременно с ведущими, или в другую стадию послемагматического процесса.

Весьма интересным примером сложной картины совмещения целого ряда рудных минералов может служить одно месторождение, связанное с массивом альбитизированных и грейзенизированных гранитов. Здесь особенно привлекают внимание проявившиеся процессы грейзенизации, приведшие к формированию вольфрамовых руд с тантало-ниобиевой, оловянной и висмутовой минерализацией. Одной из особенностей этого массива является значительное распространение в его пределах и в экзоконтакте кварцевых жил, связанных с грейзенизацией. При этом характерно, что кварцевые жилы несут аналогичную для грейзенизированных гранитов рудную минерализацию. Поэтому в данной статье основное внимание уделяется рудной минерализации в жильных образованиях, что в литературе, посвященной данному типу месторождений, освещено недостаточно [1, 2, 3].

Рассматриваемый массив измененных гранитов относится к средне-верхнеюрскому интрузивному комплексу. Эрозией вскрыта его апикальная часть с падением контактов под углами 30—40° во все стороны. Форма массива в пространстве определяется по данным бурения и анализа геологического строения вмещающих пород. В восточном и южном направлениях массив залегает согласно с напластованием вмещающих пород, а в северном — имеет поперечно-секущее к ним положение. В общем виде массив представляет собой неправильную по форме линзовидную залежь лакколитообразного типа, структурное положение которой и морфология обусловлены приуроченностью к палеозойской антиклинальной складке и мезозойским разрывным нарушениям.

Внутреннее строение массива неоднородно. Основная часть его представлена слабо альбитизированными и грейзенизированными гранитами, которые сменяются более измененными разновидностями по направлению к вершине купольной части. Здесь, непосредственно у северо-восточного контакта массива и согласно с этим контактом, залегает крупное кварц-кальциевое тело, имеющее линзовидную форму. Располагаясь в самом эндоконтакте, оно перекрывает участки наиболее интенсивно альбитизированных гранитов и мусковит — кварцевых грейзенов.

Не останавливаясь на деталях и некоторых неясных вопросах общей последовательности послемагматических процессов, необыкновенно широко проявившихся в заключительный период становления массива, отметим, что наиболее интенсивные изменения первичных гранитов (биотитовых по А. А. Беусу [4]) обусловлены двумя стадиями: альбитизацией и последующей грейзенизацией, во время которых и происходило формирование редкометальных руд.

В составе последних главную роль играют Be и W, сопровождаемые также Ta, Nb, Sn, Bi и в значительной степени Li. Из перечисленных элементов по данным А. А. Беуса [4] и нашим исследованиям бериллий связан в основном со стадией альбитизации, а все остальные — со стадией грейзенизации. Следовательно, берилл является в основном догрейзеновым минералом. Он детально

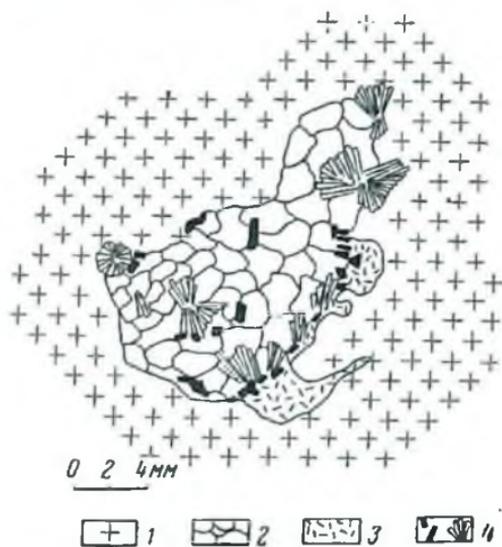


Рис. 1. Секретионные обособления в грейзенизированных гранитах:

1 — грейзенизированный гранит; 2 — кварц; 3 — мусковит; 4 — рудные минералы: польфранит (черный), берилл (радиально-лучистый)

изучен А. А. Беусом [4]. В измененных гранитах берилл присутствует в виде хорошо образованных призматических кристаллов размером от сотых долей миллиметра до 0,1—1 мм. С ним связано 84% бериллия, остальная его часть рассеяна в порообразующих минералах, главным образом мусковите [4].

Наибольшее развитие в купольной части массива получили процессы грейзенизации, приведшие к образованию кварцевых жил, мусковит-кварцевых и мусковитовых грейзенов, содержащих вольфрамовую, тантало-ниобиевую, оловянную и висмуттовую минерализацию. Со стадией грейзенизации следует также связывать возникновение своеобразных секреторных (жеодоподобных)

обособлений, распространенных во всей верхней части массива среди альбитизированных гранитов (рис. 1). Секреционные обособления имеют округлую или неправильную формы, несколько вытянутые в одном направлении; их размеры в поперечнике равны от 1—2 до 10—20 см. Они сложены крупнокристаллическим агрегатом кварца с вольфрамитом (кристаллы которого иногда достигают размеров 1—3 см в поперечнике), мусковитом и микроклином. В отдельных случаях здесь же встречается поздний берилл. Он образует отдельные крупные призматические кристаллы, чаще лучистые агрегаты и «солища», размером до 1—3 см. Цвет берилла желтовато-зеленоватый, белесый, редко встречаются прозрачные кристаллы голубоватого и зеленоватого цветов. Содержание BeO в минерале колеблется от 10,5 до 12% и в одном случае отмечено 14,1%. В берилле установлено значительное количество различных элементов, характерных для метасоматически измененных гранитов массива — W, Bi, Sn, Nb, Li и др. (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав берилла

№ проб	Содержание BeO, %	Содержание элементов-примесей, %				
		менее 0,001	0,001—0,003	0,003—0,01	0,01—0,03	≥ 0,03—0,1*
1	14,1	Sn	Ga, Cr	Pb, Nb	Zn, Mn	Mg, Ca, Ti, Li
2	10,5	Sn, Bi, Mo	Nb, Cr	Pb, Ga	W, Cu, Zn, Mn	Mg, Ca, Ti, Li
3	12,0	Mo, Ag	Bi, V, Cr	Sn, Pb, Ga	Cu, Mn	Mg, Ca, Ti, Li, Zn
4	11,8	Bi, Mo, Ag	Cr, V, Ba, Zr	Sn, Pb, Ga	Cu, Ta, Mn	Mg, Ca, Ti, Li, Zn
5	11,8		Mo, Nb, V, Ba, Zr, Ag, Cr	Ca, Ga, Cu	Pb, Bi, W, Ti, Zn, Mn	Mg, Li
6	12,0		Mo, Nb, V, Ba, Zr, Ag, Cr	Ca, Ga, Cu	Pb, Bi, W, Ti, Zn, Mn	Mg, Li

* Содержание Na, Si, Al, Fe, W выше 0,1%. 1 — берилл из кварцевого прожилка с вольфрамитом и калишпатом, 2, 3, 4 — берилл секреционных обособлений; 5, 6 — берилловые прожилки из мусковит-кварцевого грейзена. Определение BeO проведено количественным, а элементов-примесей — полуквантитативным спектральным методом Аналитики В. Аполитский и М. Сибрина, Иргиредмет

Образование секреционных обособлений при процессах грейзенизации доказывается прежде всего «грейзеновым» парагенезисом, представленным вольфрамитом, кварцем, мусковитом и др.

По-видимому, при их формировании существенную роль играли явления переотложения, о которых свидетельствует их минераль-

ный состав, наличие крупных идиоморфных кристаллов минералов и приуроченность секреторных обособлений к альбитизированным гранитам.

Среди кварцевых жил, образовавшихся в стадию грейзенизации, по возрастным взаимоотношениям выделяются три группы: 1) ранние субмеридиональные с пологими углами падения к востоку и более крутыми к восток-северо-востоку; 2) северо-северо-западные с крутыми и пологими углами падения к запад-юго-западу и 3) самые поздние субмеридиональные с пологими углами падения к востоку. Из них вторая группа несет основную массу жильной вольфрамовой и редкометальной минерализации. Эти

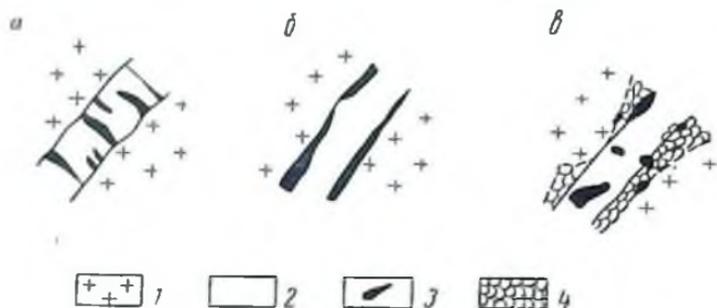


Рис. 2 Характер распределения вольфрамита в кварцевых жилах *а* и *б* — приуроченность вольфрамита к поперечным и продольным трещинам, *в* — незакономерное распределение вольфрамита: 1

1 — гранит, 2 — кварц, 3 — вольфрамит, 4 — мусковит

жилы залегают как в гранитах, так и во вмещающих сланцах. В первом случае они характеризуются выдержанными простиранием, мощностью и углами падения по всей длине жилы. В отличие от них, жилы, расположенные в сланцах, имеют многочисленные раздувы, пережмы и непостоянные элементы залегания.

Наиболее крупные жилы имеют длину до нескольких сотен метров при максимальной мощности около 2 м. Все кварцевые жилы этой группы несут вольфрамовую минерализацию, но наиболее обогащены вольфрамитом жилы с крутыми углами падения.

Вольфрамитовые кварцевые жилы представляют собой двумеральные образования, в которых распределение вольфрамита среди преобладающей массы кварца в основном сводится к трем типам, изображенным на рис. 2. Для первых двух отмечается вполне закономерная приуроченность рудного минерала к системам трещин или структурным направлениям в кварцевом агрегате, для третьего распределение вольфрамита незакономерное. Последнее имеет место в кварцевых жилах с оторочками или гнездами мусковита на контакте с вмещающими альбитизированными гранитами, причем сами мусковитовые выделения обильно насыщены вольфрамитом.

В мусковит-кварцевых и существенно мусковитовых грейзенах

вольфрамит представлен мелкой вкрапленностью или отдельными более крупными метакристаллами. Таковы же формы проявления вольфрамита в грейзенизированных (и интенсивно альбитизированных в предыдущие стадии) гранитах, содержание вольфрама в которых в общем случае находится в зависимости от степени грейзенизации.

Определенный интерес представляют скопления кристаллов вольфрамита в участках грейзенизации. На рис. 3 приведен пример развития его на внешнем фронте грейзенизации альбитизированного гранита, причем последний замещается здесь мусковит-кварцевым грейзеном. Особо характерны вытянутые и ветвящиеся агрегаты вольфрамита, выполняющие параллельные трещины, вдоль которых развивается грейзенизация, либо образующиеся метасоматически по ослабленным направлениям той же ориентировки в замещаемой породе. Аналогичная картина наблюдается у гнезд существенно мусковитового состава (рис. 4).



Рис. 3. Приуроченность вольфрамита к внешнему фронту грейзенизации гранита:

1 — альбитизированный гранит; 2 — мусковит-кварцевый грейзен; 3 — вольфрамит; 4 — линия метасоматического контакта грейзенизованного гранита

Вольфрамит представлен довольно идиоморфными и относительно крупными кристаллами, размер которых по длинной оси достигает 5—8 см. Форма кристаллов толстотаблитчатая, реже призматическая и неправильная. Кроме отдельных кристаллов, весьма характерны их сростки и скопления зерен. Вольфрамит обычно ассоциирует с мусковитом и развивается между его листочками, проникает в них по плоскостям спайности или корродирует их.

Включения других минералов в вольфрамите отмечаются сравнительно редко и в небольшом количестве. Более часты мелкие (десятые доли миллиметра и менее) округлые, неправильные или прожилковидные выделения более позднего кварца. Иногда кварц выполняет многочисленные поперечные трещины в удлиненных кристаллах вольфрамита. Значительно реже в вольфрамите отмечаются выделения шеелита, развивающиеся по сопряженным между собой трещинам, а также небольшие скопления, либо отдельные зерна минералов группы тантало-ниобатов (размером в сотые доли миллиметра).

По химическому составу вольфрамит не одинаков. Отмечается

высокое содержание MnO в вольфрамитовых изоморфных кварцевых жил и более низкое в вольфрамите из вольфрамит-берилл-калишпатовых прожилков и секреторных обособлений (табл. 2). Для вольфрамитов характерны примеси различных элементов.

Из других вольфрамовых минералов в гранитах отмечается шеелит, который развивается по трещинкам в вольфрамите, как было отмечено выше, а также образует самостоятельные зерна изометричной, таблитчатой и неправильной форм размерот сотых долей миллиметра до 0,6—0,8 мм. Цвет его белый, серовато-белый, со слабым зеленоватым оттенком.

Кроме вольфрамитов и шеелитов для грейзенизированных гранитов характерны танталоколумбит, ряд висмутовых минералов и касситерит.

Танталоколумбит присутствует в виде редких черных, реже буроватых кристаллов в измененном граните, а также в виде микросростков в вольфрамите. Форма кристаллов удлиненно-призматическая, пластинчатая, короткостолбчатая, иногда с хорошо образованными пирамидальными головками; размер их составляет тысячные и сотые доли миллиметра. Отнесение минерала к танталоколумбиту основано на результатах микроскопического изучения и величине соотношения пятиокисей тантала и ниобия, которая составляет от 1:1,9 до 1:3 (см. табл. 2) [5].

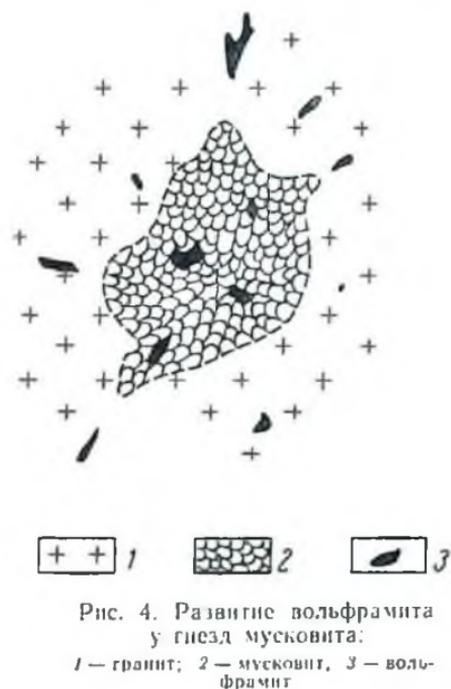


Рис. 4. Развитие вольфрамитов у гнезд мусковита:

1 — гранит; 2 — мусковит; 3 — вольфрамит

Под микроскопом танталоколумбит близок к вольфрамитову по отражательной способности. Двухотражение у танталоколумбита в воздухе незаметное, цвет белый, серовато-белый с отчетливым буроватым оттенком. Он слабо анизотропен, внутренние рефлексы красновато-бурые, заметные в воздухе, твердость и относительный рельеф несколько выше, чем у вольфрамитов. При прокаливании в течение 3—4 ч при температуре 850—900° С минерал становится слабо просвечивающим по краям и приобретает буровато-коричневый цвет.

Висмутовые минералы представлены главным образом висмутитом, и продуктами его замещения — бисмутитом и русселитом. Висмутит встречается редко в виде единичных столбчатых и шестоватых кристаллов. Бисмутит преобладает среди висмутовых минералов. Образует псевдоморфозы по висмутитову. Форма зерен

Химический состав вольфрамитов

№ проб	Содержание окислов и элементов примесей, %									
	WO ₃	FeO	MnO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	$\frac{Ta_2O_5}{Nb_2O_5}$	до 0,001	0,001—0,003	0,003—0,01	0,01—0,3
1	74,8	5,01	17,47	0,82	0,25	1:3	Sr, Ni, Cr, I, Be	V, Ba	Bi, Zn, Si, Mg, Cu, Ca, Al	Sn, Pb
2	73,9	4,58	18,60	0,70	0,35	1:2	Ni, Cr, I, Be	V, Ba	Bi, Zn, Si, Mg, Cu, Ca, Al	Sn, Pb
3	73,5	6,97	15,90	0,97	0,49	1:2	Sr, Ti, Ni, Cr, I, Be	V, Ba	Zn, It, Si, Mg, Cu, Ca, Al	Sn, Pb
4	73,4	2,83	19,04	0,66	0,35	1:1,9	Ti, Sc, Ni, Cr, I, Be	Sr, V, Ba	Bi, Zn, It, Si, Mg, Cu, Ca, Al	Sn, Pb
5	73,5	6,97	12,89	0,89	0,42	1:2,1	Ni, Cr, I, Be	V, Ba	Zn, Si, Mg, Cu, Ca, Al	Sn, Pb
6	74,3	5,01	18,37	0,64	0,31	1:2	Ni, Cr, I, Be, Bi, Co	Sr, V, Ba	Sn, Si, Mg, Cu, Ca, Al	Pb
7	74,1	3,27	21,39	0,61	0,32	1:1,9	Ni, Cr, I, Sr, Ti, Sc, Be	Sr, V, Ba	It, Sn, Si, Mg, Cu, Ca, Al	
8	71,9	2,83	21,16	0,60	0,32	1:1,9	Ti, Sc, Bi, Ni, Cr, I, Be	Sr, V, Ba	Si, Mg, Cu, Ca, Al	Sn, Pb
9	72,4	6,76	15,56	0,69	0,29	1:2,4	Ag, Ni, Cr, I, Be	V, Ba	Bi, Zn, Sn, Si, Mg, Cu, Ca, Al	

Примечание. 1 — кварцевая жила мощностью 0,5 м, элементы залегания 243L58, 0—10 см от всякого контакта; 2 — то же, центральная часть жилы; 3 — то же, лежащий контакт; 4 — кварцевая жила с элементами залегания 246L62; 5 — прожилок с вольфрамитом, бериллом и калишлатом, элементы залегания 232L69; 6 — кварцевая жила с элементами залегания 270L78, 7 и 8 — кварцевая жила (пологая) с элементами залегания 230—240L6—30; 9 — секционные обособления.

WO₃, FeO, MnO определена химическим, Nb₂O₅ и Ta₂O₅ — рентгеноспектральным, элементы-примеси — полуколичественным спектральным методами. Аналитики М. Карпова, А. Смагунова, М. Сибрина, Иргиредмет.

его обычно призматическая, удлиненно-уплощенная; цвет белый, кремовый, желтый. Русселит встречается совместно с бисмутитом и количественно значительно ему уступает. Выделения его представлены плотными полупрозрачными агрегатами преимущественно желтого цвета.

Химическим анализом в бисмутите (с примесью русселита) определены следующие главные компоненты: Bi_2O_3 — 58,4%; WO_3 — 17,95%; CO_2 — 2,1%. Кроме того, спектральным анализом в них обнаружены: десятые доли процента свинца и урана; сотые доли — кремния, титана, серебра, алюминия, марганца, мышьяка,

Таблица 3

Содержание элементов-примесей в кварце

№ проб	Содержание BeO , %	Содержание, %				
		0,001	0,001—0,003	0,003—0,01	0,01—0,03	0,03—0,3
1	0,007	Ca, Ag, Cr	—	—	—	Mg, Fe, Al
2	0,0023	Ga, Ag, Cr	—	—	—	Mg, Fe, Al
3	0,003	Mo, V, Cr	Sn, Bi, Ba, Zr	Cu	Zn	Pb, Ti, Mn, Ca, Mg, Fe, Al
4	0,076	Ga, Ag, Cr	V	Nb, Ca	Pb, Bi, Cu	Ti, Mg, Fe, Al
5	0,023	Mo, Ag, Cr	Sn, Cu, Zr	Zn, Ca	Pb	Ti, Mg, Fe, Al
6	0,016	Ga, Ag, Cr	Nb, V	Pb, Cu, Mn, Ca	Ti	W, Mg, Fe, Al
7	0,027	Ga, Ag, Cr	Nb, V	Cu, Mn, Ca	W	Ti, Mg, Fe, Al
8	0,002	Ga, Ag, Cr	V	Pb, Nb, Cu, Ca	Mn	W, Ti, Mg, Fe, Al
9	0,015	Ga, Ag, Cr		Bi, Ti, Cu, Ca	Pb	Mn, Mg, Fe, Al
10	0,017	Mo, Ga, Ag, Cr	Bi, V	Pb, Nb, Mn	Ti, Cu	W, Ca, Mg, Fe, Al
11	0,002	Mo, V, Ga, Ag, Cr	Bi, Nb, Ba	Pb, Nb, Cu, Mn	W	Ti, Ca, Mg, Fe, Al
12	0,028	Mo, Ga, Ag, Cr	Ga, Bi, V	Nb, Cu, Ca	Pb, Mn	W, Ti, Mg, Fe, Al

Примечание. 1, 2 и 3 — кварцевая крутонаклонная жила, висячий контакт; центральная часть и лежащий контакт; 4, 5 и 6 — крутонаклонная жила; 7 и 8 — пологая жила; 9 и 10 — секреторные обособления; 11 — кварцево-микровклиновое тело; 12 — кварцевый прожилок в грейзене. BeO определен количественным, другие компоненты — полуколичественным спектральным анализом. Аналитики В. Анолицкий и М. Сибрина, Иргиредмет.

таллия; тысячные доли — магния, молибдена, меди, кальция, бора, хрома и циркония.

Из минералов олова обнаружен только касситерит. Он представлен кристаллами светло- и темно-коричневого цвета от 0,01 до 0,6 мм. Кристаллы имеют обычно неправильную форму, трещиноваты. Спектральным анализом в касситерите определено 2,2%

Таблица 4
Содержание некоторых компонентов в мусковите

№ проб	Содержание, %					
	Li ₂ O	Rb ₂ O	0,001	0,001—0,003	0,003—0,01	0,01—0,03
1	0,096	0,115	Ag, Cr, Iб	Zr, Be	Bi, V, Ba	Sn, Pb, Ti, Zn, Tl
2	0,063	0,135	Be	Ag, Ba	Ca, Bi, V	Sn, Ti, Zn, Tl
3	0,066	0,144	Pb, Cu, Cr	Ca	Ca, Sn, Ba, Be	Tl
4	0,037	0,11	Ag	Mo, Cu, Sr, Zr	Bi, Be	Sn
5	0,060	0,133	Bi, Mo, Ag	Cu, Ba, Be	Ca	Sn, Pb, W, Ga
6	0,039	0,19	Cu	Be	Ca, Pb, Zn	Ga, Ti, Ba
7	0,076	0,21	Be	Pb, Ba, Zr	Ca	Sn, W, Ga
8	0,051	0,195	Ag, Iб	Zr	Mg, Pb, V, Ba, Be	Ga
9	0,073	0,148	Ag	Cu, Sr, Zr	Bi, Mo, Be	Sn, Pb, Ga, Ba
10	0,073	0,135	Bi, Ag	Ba, Zr	V, Zn, Be	Sn, Ga, Mo
11	0,043	0,16		Pb, Cu	W, Zn, Ba, Be	Ga

Примечание. 1, 2 и 3 — мусковит из кварцевой жилы с вольфрамитом, висячий контакт, центральная часть и лежащий контакт; 4 и 5 — мусковит из крутонаклонных кварцевых жил с вольфрамитом; 6 и 7 — мусковит (зеленый, литневый) из контактовых частей жил; 8 — то же, для пологих жил; 9 и 10 — мусковит (зеленый, литневый) из секреторных обособлений, 11 — мусковит из кварц-микроклинного тела. Li₂O, Rb₂O определены фотометрическим методом (Cs₂O — не обнаружен), остальные — полуколичественным спектральным анализом. Аналитики Г. Шилинская и М. Сибрина, Ирпиредмет.

пятиокиси тантала и 3,65% пятиокиси ниобия; в количестве нескольких процентов — свинец, железо, титан и вольфрам; десятые доли процента — алюминия, марганца и висмута, сотые доли и следы — молибдена, кальция, магния, галлия, меди, серебра, хрома, индия, циркония и бериллия.

В перудных минералах, типичных для стадии грейзенизации, — кварце и мусковите — также отмечаются элементы-примеси, характерные для измененных гранитов — бериллий, вольфрам, висмут, олово, литий, серебро, свинец, цинк, марганец и другие (табл. 3 и 4). В кварце примеси элементов, содержание которых достигает сотых и десятых процента, вероятнее объяснить наличием тонких включений соответствующих минералов. Анализ слюд из приконтактных оторочек и секретонных обособлений показывает, что для них характерны повышенные содержания Li_2O , Rb_2O , BeO и ряда элементов-примесей.

ВЫВОДЫ

1. Редкометалльная минерализация метасоматически измененных гранитов формировалась при процессах их альбитизации и главным образом грейзенизации. С первым связано бериллиево-вольфрамовое, тантало-ниобиевое, висмутовое и оловянное оруденение. Для всех минералов, в том числе и жильных, возникших в стадию грейзенизации, характерно наличие типичных для нее элементов — вольфрама, тантала, ниобия, олова, висмута, лития и других. Берилл при грейзенизации переотлагается в секретонных обособлениях и кварцевых жилах.

2. Намечается две генерации вольфрамита. Одна связана с периодом формирования мусковит-кварцевых грейзенов и вольфрамит-кварцевых жил (группа грейзеновых кварцевых жил), вторая — с периодом образования существенно мусковитовых грейзенов, замещающих мусковит-кварцевые грейзены и налагающихся на кварцевые жилы с вольфрамитом.

3. Состав послемагматических растворов в течение всего периода грейзенизации существенно не менялся, как это можно заключить из рассмотрения примесей в главных минералах, образовавшихся в эту стадию.

4. Тесная временная связь целого ряда редких элементов на месторождении имеет большое практическое значение, так как позволяет комплексно оценивать руды. При этом в районе, кроме описанного, имеются и другие месторождения и рудопроявления, характеризующиеся преобладающей вольфрамовой, тантало-ниобиевой или оловянной минерализациями. В свете полученных результатов можно предполагать единый магматический источник для всех рудных образований района. Более детальные геохимические и структурные исследования позволят раскрыть главные причины разобщенности участков максимальных концентраций

того или иного рудного компонента в пределах всей зоны развития послемагматических процессов, связанных с одним магматическим очагом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин А. С. Калшипат-кварцевый жильный комплекс и некоторые вопросы рудогенезиса. Докл. АН СССР, т. 159, № 1, 1964.
2. Григорьев П. Ф. Грейзены, их минералогические типы и условия образования, БМОИП, отд. геол. № 1, 1953.
3. Григорьев И. Ф., Долганова Е. И. Мезозойские гранитоиды Забайкалья и связь с ними редкометаллического оруденения. Вопросы геологии Азии, т. II, Изд-во АН СССР, 1955.
4. Брус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. Изд-во АН СССР, 1960.
5. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Изд-во «Наука», 1964.

Ю. А. КАЗАЧЕНКО, А. С. КАЛИНИН

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В РУДАХ ОДНОГО МОЛИБДЕНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

За последние годы интерес к рассеянным элементам заметно возрос. Появился целый ряд сообщений об особенностях распределения рассеянных элементов в молибденовых и медно-молибденовых месторождениях. В нашу задачу не входят обзор и анализ приведенных результатов, поэтому мы остановимся лишь на одном из них — сообщении С. А. Аксеновой, В. Е. Рудакова, В. А. Суматохина «Некоторые закономерности распределения рения и селена в двух молибденовых месторождениях Забайкалья» [1]. Такой выбор обусловлен тем, что в течение ряда лет нами также проводилось изучение рения и селена в забайкальских молибденовых месторождениях, в связи с чем представляется возможность сопоставить полученные результаты по этому еще недостаточно исследованному на рассеянные элементы региону.

На основании проведенного изучения авторы указанного сообщения приходят к следующим выводам:

1. Основным концентратором рения и селена на обоих месторождениях является молибденит.
2. Между содержаниями рения и селена в молибденитах наблюдается прямая (но не прямолинейная) зависимость.
3. Содержание рения в молибдените зависит от крупности его чешуек: оно закономерно уменьшается от крупночешуйчатых разновидностей к тонкочешуйчатым и дисперсным.
4. Отмечается тенденция к увеличению концентрации рения в молибденитах богатых и гнездовых руд по сравнению с бедными прожилковыми и вкрапленными.
5. Намечается тенденция к увеличению содержания рения и селена в участках, обогащенных медью.

Прежде чем перейти к анализу выводов авторов рассмотрим результаты исследований, полученных нами при изучении элементов-примесей на одном штокерковом забайкальском молибденовом месторождении.

Рассматриваемое молибденовое месторождение расположено в северо-восточном Забайкалье в пределах золото-молибденового пояса, выделенного С. С. Смирновым. Оно залегает в гранитоидах умеренно кислого состава мезозойского возраста и генетически связано с верхнеюрскими дайками гранит-порфиров. Характерной особенностью месторождения является интенсивное проявление щелочного метасоматоза, выразившегося в широком развитии процесса калишпатизации, с которым связано молибденовое и медное оруденение. По классификации В. Т. Покалова [2] оно может быть отнесено к молибденит-микроклиновой формации. Рудное тело имеет довольно сложную форму, но в целом вытянуто в северо-западном направлении, согласно направлению рудоконтролирующего разлома.

Большая часть молибдена связана с вкрапленными рудами, меньше распространены прожилково-вкрапленные и прожилковые руды, развитые главным образом в периферических частях месторождения.

Комплекс рудных минералов довольно разнообразен: молибденит, пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, шеелит, блеклая руда, марказит, халькозин, энаргит, пирротин, борнит и др. Но распространенность отдельных минералов резко различна. На долю первых трех минералов, находящихся в рудах в примерно одинаковых количествах, приходится более 95% всех сульфидов. Остальные же минералы встречаются либо крайне редко, либо часто, но в ничтожных количествах. В целом руды месторождения малосульфидны, сумма всех сульфидов не превышает 1,0—1,5%.

Для выявления геохимических особенностей распределения рассеянных элементов отобрано 39 проб молибденита, пирита и халькопирита, которые были проанализированы на рений, селен и теллур.

Следует оговориться, что концентраторами рассеянных элементов могут быть не только ведущие рудогенные минералы, обусловившие промышленную ценность месторождения, но и второстепенные и даже редкие минералы. Однако удельный вес элементов-примесей, связанных с ними, не существует в балансе рассеянных элементов и они не представляют большой ценности. Поэтому пробы на рассеянные элементы отбирались только из наиболее распространенных рудных минералов, которые могут быть выделены в промышленных количествах при обогащении руд. Результаты анализов сведены в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что:

1. Единственным концентратором рения на месторождении является молибденит.

2. Накопление селена происходит преимущественно также в

Таблица 1

Распределение рения, селена и теллура в главных рудных минералах*

Минералы	Количество проб	Рений, ϵ/m		Селен, ϵ/m		Теллур, ϵ/m	
		Пределы содержания	Среднее содержание	Пределы содержания	Среднее содержание	Пределы содержания	Среднее содержание
Молибденит	25	30—163	76,0	60—146	95,0	5—20	12,0
Халькопирит	5	Не обнаружено	Не обнаружено	30—50	40,0	12—17	15,0
Пирит	9	Не обнаружено	Не обнаружено	20—60	37,0	9—20	13,0

* Анализы выполнялись в химической лаборатории ИрГпредмета, аналитики Г. Е. Федюкова и Е. Н. Приходько.

молибдените. Содержания селена в пирите и халькопирите практически одинаковы и примерно в 2,5 раза ниже, чем в молибдените.

3. Содержания теллура во всех главных рудных минералах крайне низки и находятся на одном уровне.

Для выяснения характера связи рения и селена в молибдените все пробы были сгруппированы по содержанию в них рения в три класса. Результаты такой группировки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержания рения и селена в молибденитах

Группировка по содержанию рения, ϵ/m	Количество проб	Среднее содержание, ϵ/m		Рений
		рения	селена	Селен
30—90	20	63,0	97,0	1:1,5
90—150	4	116,0	87,0	1:0,75
150—210	1	163,0	78,0	1:0,48
По месторождению	25	76,0	95,0	1:1,25

Полученные данные указывают на наличие обратной зависимости между содержаниями рения и селена в молибденитах месторождения. Не останавливаясь на причинах, обусловивших эту зависимость, так как они достаточно подробно рассмотрены нами при изучении других молибденовых месторождений [3], отметим лишь, что результаты, полученные на изучаемом месторождении, еще раз подтверждают выявленную ранее зависимость: на всех 11 ранее исследованных нами месторождениях в молибденитах с наиболее высоким содержанием рения наблюдается самое

низкое содержание селена, а в молибденитах с повышенной концентрацией селена рений присутствует в наименьших количествах.

Анализ приведенных в табл. 2 данных показывает, что изменение средних содержаний рения по группам происходит значительно сильнее, чем селена. Так, для рения они меняются в 2,5 раза, в то время как для селена всего на 20—25%. Эти данные увязываются и с результатами анализов отдельных проб (см. табл. 1). При более низком уровне (по сравнению с селеном) рениеносности молибденитов месторождения разница между минимальными и максимальными содержаниями рения достигает 550% (для селена она равна 250%). Такие значительные изменения содержаний рения в молибденитах (от 30 г/т до 163 г/т) могут быть объяснены различным временем и физико-химическими условиями образования минерала-концентратора. Для подтверждения этого на рассеянные элементы анализировался молибденит из различных типов руд. Распределение рения в молибденитах главных типов руд приведено в табл. 3.

Таблица 3

Распределение рения в молибденитах различных руд

Типы руд	Количество проб	Содержание, г/т		Рений
		рения	селена	Селен
Прожилковые	6	89,0	83,0	1:1
Вкрапленные	8	55,0	109,0	1:2

В результате анализа выяснилось, что молибденит прожилковых руд существенно обогащен рением (почти вдвое по сравнению с вкрапленными) и обеднен селеном. Принимая во внимание, что рений преимущественно накапливается в молибденитах раннего периода рудоотложения [4, 5], представляется возможным говорить о некотором опережении образования прожилковых руд по сравнению с вкрапленными, хотя отложение тех и других связано с единым процессом на месторождении — с процессом калишлатизации.

Более внимательное рассмотрение данных анализов показывает, что даже в одном типе руд — прожилковом — устанавливаются значительные колебания содержаний рения в молибдените от 130 г/т из биотит-молибденитового прожилка до 60 г/т из кварцевого прожилка с молибденитом и шеелитом. По-видимому, такая разница в содержании рения может быть объяснена разновозрастностью указанных прожилков.

Здесь уместно остановиться еще на одном вопросе. По мнению ряда исследователей, намечается тенденция к увеличению содержания рения в молибдените из руд, обогащенных медью [1,6 и др.]. Для выяснения характера зависимости между рением и

медью на изучаемом месторождении нами анализировался на рений основной медный минерал — халькопирит (см. табл. 1). В результате лишь в одной пробе обнаружены следы рения. Кроме этого все объединенные пробы по содержанию меди были разделены на три класса, по каждому из которых рассчитаны содержания рения (табл. 4).

Таблица 4

Распределение рения в молибденитах в зависимости от содержания меди в руде

Характеристика руд по содержанию в них меди	Интервал опробования, м	Среднее содержание	
		меди, %	рения, г/т
Бедные (менее 0,03%)	263	0,02	82,0
Рядовые (0,03—0,10%)	3271	0,06	81,0
Богатые (более 0,10%)	1178	0,18	83,0
По месторождению	4717	0,03	82,0

Приведенные в таблице данные показывают, что вне зависимости от изменения количества меди в руде содержание рения остается постоянным, т. е. какой-либо зависимости между ними не устанавливается. Это, по-видимому, может быть объяснено тем, что на нашем месторождении основное количество молибдена отложилось несколько раньше проявления максимума медного оруденения [7]. Медная минерализация в общем случае носит наложенный характер и поэтому вряд ли может оказать влияние на концентрацию рения в молибдените.

Для количественной оценки рения на месторождении и выявления особенностей его пространственного распределения было отобрано 65 объединенных проб. Материалом для них послужили дубликаты рядовых керновых проб, которые отбирались методом средневзвешенного по длине частных проб из расчета 50 г материала с 1 лог. м. Длина объединенной пробы предопределялась в основном содержанием в руде молибдена. Всего опробовано 28 скважин, суммарный интервал опробования составил 4717 м. Каждая объединенная проба подвергалась флотации с последующими пересчетками. Полученный молибденовый концентрат анализировался на молибден, медь, рений и селен. Зная, что единственным концентратом рения на месторождении является молибденит (см. таблицу 1), полученные результаты пересчитывали на содержание в минерале по формуле:

$$\text{содержание рения в молибдените} = \frac{C_{\text{Re}} \times 60}{C_{\text{Mo}}}, \text{ где}$$

C_{Re} — содержание рения в концентрате;

S_{Mo} — содержание молибдена в концентрате;

60 — содержание молибдена в молибдените, %.

Полученные расчетные данные, сгруппированные по горизонтам, участкам и в целом по месторождению, сведены в табл. 5, 6, 7.

Пространственное распределение рения на месторождении (по данным объединенных проб) является чрезвычайно сложным. Во-первых, содержание рения по объединенным пробам изменяются в таком же широком диапазоне, как и по отдельным мономинеральным пробам: от 21÷26 до 158÷165 г/т. Во-вторых, резкое изменение содержания рения устанавливается не только по отдельным пробам, но и по смежным выработкам и даже целиком по разрезам. Наряду с этим имеются случаи закономерного изменения содержания рения с глубиной по отдельным выработкам (табл. 5).

Таблица 5
Характер изменения содержания рения по скважине № 21

Горизонты, м	915	865	815	765	715	665	615
Интервалы опробования, м . . .	53	45	50	40	39	46	60
Содержание рения, г/т	82,0	74,0	72,0	70,0	69,0	60,0	58,0

Для выявления хотя бы общих тенденций пространственного распределения рения на месторождении нами была произведена группировка результатов анализов объединенных проб по участкам с учетом интервалов опробования, которые сведены в табл. 6.

Приведенные средние по участкам и горизонтам данные показывают, что в целом по месторождению распределение рения является довольно равномерным, хотя в молибденитах центрального участка и горизонтов 665 и 615 м отмечается некоторое понижение содержания рения. Совсем иная картина наблюдается при рассмотрении распределения рения по отдельным участкам. На центральном и северном участках устанавливается закономерное изменение содержания рения по вертикали. При этом на первом участке наблюдается закономерное уменьшение, а на втором — закономерное повышение содержания рения с глубиной. Южный же участок характеризуется несколько более повышенным содержанием рения и отсутствием какой-либо закономерности в его распределении по глубине.

Для выявления причинности указанного распределения рения по участкам рассмотрим распределение его по сортам руд (табл. 7).

Таблица 6

Распределение рения в молибденитах по участкам и горизонтам месторождения

Участки, горизонты, м	Южный		Центральный		Северный		По месторождению	
	L	C	L	C	L	C	L	C
915	—	—	103	93,0	304	70,0	407	76,0
865	539	85,0	157	86,0	641	88,0	1336	87,0
815	384	84,0	180	71,0	186	93,0	752	83,0
765	493	93,0	146	67,0	96	62,0	735	84,0
715	434	80,0	88	62,0	45	100,0	567	79,0
665	251	76,0	88	62,0	—	—	339	72,0
615	185	77,0	110	65,0	—	—	295	73,0
565	184	84,0	—	—	—	—	184	84,0
515	102	100,0	—	—	—	—	102	100,0
Итого . . .	2574	85,0	872	73,0	1272	83,0	4717	82,0

Примечание. L — длина опробованного интервала, м;
C — содержание рения в молибдените, г/т.

Таблица 7

Распределение рения в молибдените по сортам руд

Сорта руд	Количество проб, шт.	Интервал опробования, м	Среднее содержание		Количество рения, приходящееся на 1% молибдена, г/т
			молибдена в руде, %	рения в молибдените, г/т	
Забалансовые	12	1568	0,020	93,0	1,55
Рядовые	35	2318	0,059	79,0	1,32
Богатые	18	831	0,144	70,0	1,17
Итого . . .	65	4717	0,061	82,0	1,37

Оказывается, что рением обогащены молибдениты бедных (забалансовых) руд, содержание рения от бедных руд к богатым закономерно уменьшается.

Сравнивая полученные результаты с данными по распределению рения в молибденитах различных типов руд, видим, что повышенные количества рения характерны для молибденитов бедных и прожилковых (табл. 3) руд, а пониженные содержания — для богатых (табл. 7) и вкрапленных (см. таблицу 3). Этот вывод подтверждается данными геологической документации и результатами опробования, проведенными ГРП, на основании которых обедненные молибденом участки характеризуются преимущественным развитием прожилковых руд, а обогащенные представлены существенно вкрапленными рудами.

Установленная зависимость делает понятным наличие вертикальной зональности в распределении рения на центральном и северном участках месторождения и отсутствие ее на южном.

Подытоживая результаты проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Единственным концентратом рения на месторождении является молибденит, в котором содержание рения изменяется в широких пределах: от 21 до 165 г/т, составляя в среднем 82 г/т.

2. Накопление селена главным образом происходит также в молибдените, где его концентрация примерно в 2,5 раза выше чем в пирите и халькопирите. Содержание селена в молибдените изменяется в меньшем диапазоне, чем рения — от 60 до 146 г/т, составляя в среднем 95 г/т.

3. Теллур постоянно отмечается во всех основных рудных минералах — молибдените, пирите и халькопирите, но содержание его крайне низко, не превышает 20 г/т и находится практически на одном уровне — 12—15 г/т.

4. Между содержаниями рения и селена в молибденитах устанавливается обратная зависимость: в молибденитах с наиболее высоким содержанием рения наблюдаются минимальное содержание селена, а в молибденитах с повышенной концентрацией селена рений присутствует в наименьших количествах.

5. Молибдениты прожилковых руд месторождения характеризуются более высоким содержанием рения, чем молибдениты вкрапленных. В первых оно составляет 89 г/т, во вторых 55 г/т, т. е. ниже более чем на 60%. В отношении селена наблюдается обратная картина: селеноносность молибденитов вкрапленных руд выше на 25%, чем прожилковых.

Но даже в молибденитах прожилковых руд содержание рения меняется от 130 г/т (из биотит-молибденитовых прожилков) до 60 г/т (из кварцевых прожилков с молибденит-шеелитовой минерализацией).

6. Наличие меди в руде не оказывает никакого влияния на ренийносность молибденитов, так как минералы меди в своей основной массе отлагались позже молибденита.

7. Содержание рения в молибденитах различно по сортам руды: в бедных рудах оно наиболее высокое, а в богатых — минимальное. Это объясняется тем, что обогащенные молибденом участки представлены существенно вкрапленными рудами, а обедненные характеризуются развитием прожилковых руд, отличающихся повышенным содержанием рения.

8. В пространственном распределении рения на месторождении отмечается определенная закономерность: на центральном и северном участках наблюдается вертикальная зональность в распределении рения. Так, на центральном участке устанавливается закономерное уменьшение содержания рения в молибденитах с глубиной, а на северном — постепенное его увеличение. Природа указанных явлений обусловлена, по всей вероятности, первичной

вертикальной зональностью распределения прожилковых и вкрапленных руд и их количественными соотношениями на этих участках.

В заключение сопоставим данные, полученные по рассматриваемому и другим изучавшимся нами ранее молибденовым месторождениям Забайкалья, с результатами исследований С. А. Аксеновой и других по двум месторождениям того же района.

При сопоставлении выявляется ряд общих черт в распределении рассеянных элементов, по-видимому, присущих всем забайкальским молибденовым месторождениям:

1. Единственным минералом-концентратором рения является молибденит, в котором даже на одном месторождении содержание рения колеблется в широких пределах и зависит от физико-химических условий и времени образования молибденита.

2. Молибденит также является и концентратором селена. Теллур постоянно присутствует в главных рудных минералах, но по сравнению с селеном явно в подчиненных количествах.

3. Содержания рения даже в молибденитах одной генерации, стадии или этапа рудоотложения зависят от крупности кристаллов молибденита — оно закономерно уменьшается от крупночешуйчатых разновидностей к мелкочешуйчатым и дисперсным. Данные С. А. Аксеновой и других в этом отношении еще раз подтверждают эту выявленную нами ранее зависимость [4, 5].

4. Существует зависимость между содержанием рения в молибдените и морфологическими типами руд — прожилковым, вкрапленным, гнездовым и др. — при условии их разновозрастного образования.

Наряду с этим для каждого из месторождений имеется ряд специфических особенностей в распределении рассеянных элементов, обусловленных конкретными условиями рудоотложения. Например, С. А. Аксеновой и другими наблюдалось увеличение содержания рения в молибденитах из руд, обогащенных медью.

Лишь один вывод авторов о наличии прямой связи между рением и селеном в молибденитах, по нашему мнению, вызывает сомнение и нуждается, по-видимому, в дополнительном уточнении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенова С. А., Рудаков В. Е., Суматохин В. А. Некоторые закономерности распределения рения и селена в двух молибденовых месторождениях Забайкалья. Сб. «Вопросы геологии Прибайкалья и Забайкалья», вып. I (3), 1966.
2. Покалов В. Т. Условия образования эндогенных месторождений молибдена. Изд-во «Недра», 1964.
3. Казаченко Ю. А., Никонова Л. П. Рений и селен в молибденитах Восточной Сибири. Труды Иррипредмета, вып. 14, 1966.
4. Казаченко Ю. А. Опыт изучения рассеянных элементов в месторождениях цветных и редких металлов Забайкалья. Научные труды Иррипредмета, вып. 10. Госгортехиздат, 1961.

5. Казаченко Ю. А. О некоторых особенностях распределения рения в молибденовых месторождениях Восточного Забайкалья. Зап. Вост.-Сиб. отд. Всес. мин. об-ва, вып. 3, 1962.

6. Жиров К. К., Иванова Г. Ф. О распределении рения в молибденовых месторождениях ряда генетических типов. Геохимия, № 6, 1959.

7. Казаченко Ю. А., Калинин А. С. Гипогенное медное оруденение на одном молибденовом месторождении. Труды Ирриедмета, вып. 13, 1965.

А. И. ХОДЫРЕВА

О ВЕЩЕСТВЕННОМ СОСТАВЕ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ КАРБОНАТИТОВ

В последние годы все более возрастает интерес геологов к месторождениям коры выветривания карбонатитов, которые являются в настоящее время одним из важных источников ниобия, тантала, редких земель и фосфора [1—5]. Основные минералоготехнологические особенности руд коры выветривания освещены в работах Л. Б. Зубкова, Л. Б. Чистова [1] и Ю. И. Развозжаева, А. И. Ходыревой [2]. В работе Л. Б. Зубкова и Л. Б. Чистова рассматриваются характерные особенности вещественного состава руд коры выветривания редкометалльных месторождений различных типов — редкоземельных и тантало-ниобиевых карбонатитов, ниобий- и танталсодержащих гранитов, циркононосных щелочных сиенитов, на основании которых даны общие рекомендации, имеющие значения при разработке схем обогащения.

В настоящей статье приводится более конкретный материал по вещественному составу коры выветривания карбонатитов одного из месторождений с характеристикой гранулометрического состава руд и распределения полезных компонентов по составляющим руду минералам.

Кора выветривания широко развита в районе этого карбонатитового массива. Средняя мощность колеблется от 20 до 30 м [3]. Наиболее глубокие процессы экзогенного изменения характерны для карбонатитов с тантало-ниобиевым оруденением.

Рыхлая толща имеет весьма неоднородное строение как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях. В ней отчетливо наблюдается вертикальная зональность — выделяются три основных горизонта: аллювиальные отложения, зона окисления или собственно кора выветривания и зона дезинтеграции (сыпучка).

Горизонтальная неоднородность руд коры выветривания обусловлена неодинаковым первичным составом той части карбонатитового массива, которая была подвергнута процессам выветривания и выражается как в колебании средних содержаний основных полезных компонентов, так и в различии количественного минералогического состава руд разных участков. Так, в коре вы-

ветривания одни участки обогащены ниобием и танталом, другие — редкими землями.

Содержание тантало-ниобиевых минералов в зоне окисления в 2—2,5 раза выше, чем в неизмененных карбонатах, что обусловлено значительным выносом легко растворимых соединений [1, 3].

Изучение вещественного состава рыхлой толщи нами производилось на материале представительных технологических проб, характеризующих разные участки и горизонты. Выяснено, что руды аллювия, зоны окисления и сыпучки аналогичны по минералогическому составу, но резко различаются количественным соотношением порообразующих минералов (табл. 1).

Таблица 1

**Примерный минералогический состав продуктивной части
(класс $-1+0,074$ мм) коры выветривания**

Минералы	Содержание минералов в рудах, %		
	Аллювий	Зона окисления	Зона дезинтеграции (сыпучка)
Апатит	19,0	43,4	21,5
Карбонаты (кальцит, аккерит)	20,4	13,1	43,3
Кварц, полевые шпаты	22,0	5,2	0,8
Магнетит, маргит	4,3	19,3	15,0
Гематит, лимонит, лимонитизированный пирит	20,0	10,7	1,0
Флогопит, биотит, вермикулит	4,5	5,1	5,8
Амфиболы, пироксены	3,0	4,7	3,5
Ильменит	0,14	1,7	0,44

Кроме перечисленных в табл. 1 минералов, в рудах установлены в незначительных количествах гранат, рутил, флюорит, барит, минералы редких элементов — пирохлор, колумбит, циркон, монацит, паризит и бадделит.

Тантало-ниобиевая минерализация в рудах коры выветривания представлена в основном колумбитом и пирохлором. Незначительная часть этих элементов рассеяна в сопутствующих минералах, в которых они или изоморфно входят в кристаллическую решетку (ильменит, слюды), или присутствуют в виде мельчайших включений пирохлора и колумбита.

Форма зерен пирохлора в рудах коры выветривания, как и в первичных карбонатитовых рудах, преимущественно правильная, октаэдрическая (рис. 1). Кроме идиоморфных кристаллов, пирохлор встречается и в виде изометричных зерен или обломков их. Размер зерен пирохлора колеблется от тысячных долей мм до 1,5 мм.

Удельный вес пирохлора изменяется от 4,2 до 4,4 (в зависимости от содержания тантала). Под микроскопом минерал изотропный, показатель преломления 2,06.

По содержанию ниобия, тантала пирохлоры разных участков несколько отличаются между собой (табл. 2).



Рис. 1. Кристаллы пирохлора, ув. 10

Таблица 2
Содержание ниобия, тантала и урана в пирохлорах разных участков

Место взятия проб	Разновидности пирохлора	Содержание, %			Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅
		U	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	
Горизонт сыпучки	Желтый	0,70	63,60	1,98	32,0
Зона окисления (участок, обогащенный танталом)	Желтый	2,10	48,60	11,80	4,8
	Темно-желтый и медово-желтый	0,70	63,40	3,60	17,5
Первичные карбонатитовые руды	Гатчетолит	10,61	42,70	17,70	2,4

Примечание. Приведенные анализы, как и последующие, выполнены Б. М. Бурдейн в химико-аналитической лаборатории Ирриредмета.

Как видно из табл. 2, желтый пирохлор с участка, обогащенного танталом, по содержанию тантала и урана представляет со-

бою переходную разность от собственно пирохлора к гатчеттолиту. По данным рентгеноструктурного анализа все выделенные разновидности относятся к пирохлору.

Пирохлор в рудах коры выветривания повсеместно подвергается процессу колумбитизации [4]. Степень замещения пирохлора колумбитом различна. В одних зернах наблюдается замещение пирохлора колумбитом только в краевых частях (рис. 2), в других — минерал почти нацело замещен колумбитом. Наличие тре-

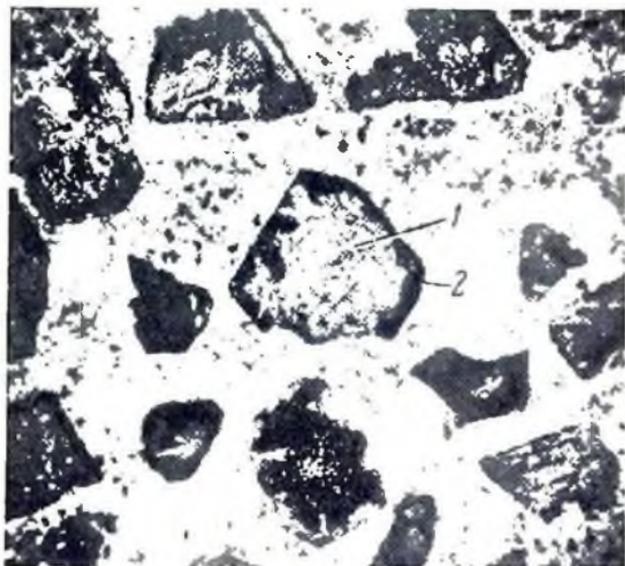


Рис. 2. Замещение пирохлора (1) колумбитом (2). Брикетный шлиф, школи 11, ув. 60

щин отдельности в пирохлоре способствует его колумбитизации. Выделить в отдельную фракцию полные псевдоморфозы колумбита по пирохлору практически невозможно, поэтому в таблицах анализов в колумбит включены и частично колумбитизированные пирохлоры.

Колумбит полностью сохраняет октаэдрическую форму пирохлора (рис. 3). Окраска его черная или темно-серая, поверхность зерен шероховатая, удельный вес 4,9—5,2. Минерал анизотропный. Показатель преломления 2,41. Химический состав пирохлора и колумбита приведен в табл. 3.

Магнитные свойства пирохлора и колумбита различны. Пирохлор практически немагнитен. Магнитная восприимчивость колумбита колеблется в пределах $51,03 \times 10^{-6}$ — $78,40 \times 10^{-6}$ см³/г.

Колумбит, как и пирохлор, находится в сростании с анатитом (рис. 4), кальцитом, анкеритом и другими минералами. Распре-



Рис. 3. Кристаллы колумбита. Ув. 10

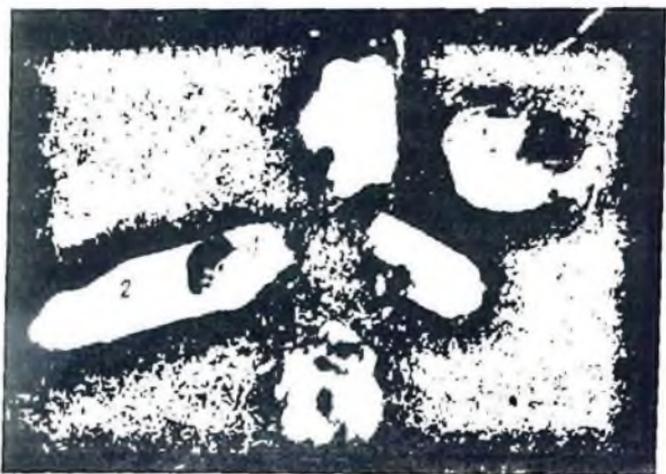


Рис. 4. Сростки колумбита (1) с апатитом (2). Ув. 20

Химический состав пирохлора и колумбита

Оксиды	Содержание, %	
	Пирохлор	Колумбит
Nb ₂ O ₅	48,31—65,87	70,2—73,1
Ta ₂ O ₅	0,2—11,80	0,7—1,6
и (метал.)	0,07—2,10	0,075—0,15
ThO ₂	0,08—2,40	0,11—0,52
TiO ₂	1,35—3,6	3,2—3,4
TR ₂ O ₃	0,15—0,90	0,20—0,40
Fe ₂ O ₃	0,37—1,46	1,8—2,1
FeO	4,8—4,7	17,9—13,2
CaO	11,36—18,37	0,4—3,0
Na ₂ O	0,82—3,40	0—0,20
MnO	0,03—0,33	1,2—1,43
MgO	0,05—0,96	0,1—0,75
H ₂ O	0,15—2,10	0,2—1,40

деление колумбита и пирохлора по классам приведено в табл. 4 и 5.

Как видно из таблиц, распределение тантало-ниобиевых минералов по классам весьма неравномерное и незакономерное. Для зоны окисления и дезинтеграции характерен большой выход клас-

Таблица 4

Распределение колумбита и пирохлора по классам в рудах различных горизонтов коры выветривания

Классы, мм	Зона окисления и аллювиальных отложений			Горизонты сыпучки		
	Выход класса, %	Содержание колумбита, пирохлора в относительных, %		Выход класса, %	Содержание колумбита, пирохлора в относительных, %	
		Всего	В том числе в сростках		Всего	В том числе в сростках
+8	13,70	1,20	100,00	15,70	3,80	100,00
+4	2,80	1,10	100,00	4,20	1,20	100,00
+2	3,50	0,70	100,00	8,30	4,10	100,00
+1	4,20	1,00	100,00	9,00	7,20	100,00
+0,5	2,60	1,80	34,00	7,00	11,40	22,40
+0,25	6,70	10,20	34,00	20,14	29,80	14,30
+0,15	3,50	6,66	9,70	3,90	5,50	8,70
+0,10	6,00	12,17	3,10	6,86	7,80	Нет
+0,074	11,60	19,87	Нет	12,70	17,70	Нет
-0,074	45,20	45,20	Нет	12,40	11,50	Нет
Всего	100,0	100,0	26,20	100,0	100,0	31,9

Таблица 5

Распределение колумбита и пирохлора по классам в рудах различных горизонтов коры выветривания (участки, обогащенные ниобием и танталом)

Класс, мг	Зона окисления и дезинтеграции (участок, обогащенный ниобием)			Зона окисления (участок, обогащенный танталом)			
	Выход класса, %	Содержание колумбита, пирохлора в относительных %		Классы, мг	Выход класса, %	Содержание колумбита, пирохлора в относительных %	
		Всего	В том числе в сростках			Всего	В том числе в сростках
+5	13,47	4,0	100,00	+2	11,90	0,50	100,00
+1,25	6,09	8,50	25,00	+0,5	13,50	12,60	46,50
+0,8	3,26	12,60	20,00	+0,25	7,80	9,60	14,50
+0,4	6,44	10,70	15,20	+0,074	24,90	23,40	5,90
+0,2	8,11	12,60	8,00	-0,074	42,00	43,90	Нет
+0,1	10,85	12,00	2,00	—	—	—	—
-0,074	4,94	5,00	Нет	—	—	—	—
-0,074	46,84	34,60	Нет	—	—	—	—
Всего . . .	100,0	100,0	17,4	—	100,0	100,0	20,4

са $-0,074$ мг (42—46), с которым связана почти половина всего количества колумбита и пирохлора. Материал класса $-0,074$ мг, как правило, в два-три раза богаче танталом, чем исходная руда. Это объясняется тем обстоятельством, что наиболее обогащенные танталом и ураном разновидности пирохлора более хрупки и менее устойчивы, поэтому быстро разрушаются и концентрируются в классе $-0,074$ мг. Это подтверждается и другими работами [1, 2].

Пирохлор и колумбит содержатся в виде включений в других минералах: апатите, кальците, магнетите, цирконе, ильмените, слюдах, гематите, лимоните, амфиболах.

Апатит является основным минералом зоны окисления, с ним связано $\sim 8\%$ Nb_2O_5 и $0,7—1,3\%$ Ta_2O_5 за счет мельчайших включений ($0,001—0,01$ мг) колумбита и пирохлора. Химическим анализом в апатите определены следующие окислы: $P_2O_5—39,2\%$, $CaO—59,8\%$; $\Sigma TR—0,91\%$; $Nb_2O_5—0,031\%$; $Ta_2O_5—0,001\%$.

Кальцит и анкерит — основные породообразующие минералы карбонатитов, содержат Nb_2O_5 от $0,008$ до $0,027\%$ и Ta_2O_5 от 0 до $0,004\%$ так же за счет включений колумбита и пирохлора.

Магнетит наиболее распространен в зоне окисления. В магнетите, как правило, содержатся включения апатита, кальцита, пирохлора и колумбита. Количество ниобия и тантала в магнетите непостоянно и зависит от количества включенного в него пирохлора, а также от содержания этих элементов в самом пирохлоре. После обработки магнитной фракции, разбавленной $1:3$ соляной кислотой, в нерастворимом остатке обнаружены зерна пирохлора

и колумбита размером от 0,008 до 0,1 мм. Включения тантало-ниобневых минералов в магнетите наблюдались и в брикетных полированных и прозрачных шлифах.

Ильменит, как и магнетит, в несколько большем количестве отмечается в зоне окисления. Содержание Nb_2O_5 в минерале разных горизонтов почти одинаково (2,60—2,87%), тантал же присутствует только в ильменитах обогащенных им участков, содержащих Ta_2O_5 0,15%. Ниобий и тантал содержатся за счет включений колумбита и пирохлора размером 0,001—0,06 мм и как изоморфная примесь.

Циркон в коре выветривания распространен незначительно и представлен хорошо образованными кристаллами дипирамидального облика (преобладают грани основной дипирамиды). В цирконе химическим анализом определены ZrO_2 63,0%, SiO_2 31,9%, Nb_2O_5 3,85%. Nb_2O_5 присутствует за счет включений пирохлора и, возможно, как изоморфная примесь. Спектральным анализом в цирконе установлены десятые доли процента гафния, титана, олова, сотые доли процента алюминия, иттрия, тантала.

Распределение ниобия и тантала по минералам для разных горизонтов коры выветривания приведено в табл. 6, 7. Это распределение меняется в довольно широких пределах и зависит от содержания этих элементов в минералах и содержания самих минералов в руде. Так, в зоне аллювиальных отложений и окисления с собственно тантало-ниобневыми минералами связано 83% Nb, с апатитом 8,1% и ильменитом 6,52%; в зоне дезинтеграции с пирохлором и колумбитом связано 70,6%, с апатитом — 8,2%, магнетитом — 7,9% ниобия.

Т а б л и ц а 6

Распределение Nb_2O_5 по минералам в рудах с различных горизонтов коры выветривания

Минералы	Зона аллювиальных отложений и окисления		Зона дезинтеграции (сыпучка)	
	Содержание Nb_2O_5 в минерале, %	Распределение Nb_2O_5 в относительных %	Содержание Nb_2O_5 в минерале, %	Распределение Nb_2O_5 в относительных %
Колумбит	77,5	77,00	78,1	60,20
Пирохлор	63,0	6,52	63,7	16,70
Ильменит	2,81	2,74	2,6	2,12
Апатит	0,13	8,10	0,21	8,20
Магнетит	0,19	1,03	0,30	7,60
Лимонит	0,33	1,35	0,36	0,71
Гематит	0,54	1,35	0,42	1,70
Слюда	0,04	0,41	0,15	1,40
Амфиболы	0,04	1,35	0,03	0,17
Кальцит, анкерит	0,008	0,10	0,02	1,20
Итого	—	100,00	—	100,00

Распределение Nb_2O_5 и Ta_2O_5 по минералам в рудах различных горизонтов и участков коры выветривания

Минералы	Зона окисления и дезинтеграции (участок, обогащенный танталом)				Зона окисления (участок, обогащенный ниобием)			
	Содержание Nb_2O_5 в минерале, %	Распределение Nb_2O_5 в относительных %	Содержание Ta_2O_5 в минерале, %	Распределение Ta_2O_5 в относительных %	Содержание Nb_2O_5 в минерале, %	Распределение Nb_2O_5 в относительных %	Содержание Ta_2O_5 в минерале, %	Распределение Ta_2O_5 в относительных %
Пирохлор, колумбит	62,7	84,50	2,98	74,00	69,0	94,00	0,72	83,0
Апатит	0,031	1,50	0,001	0,70	0,14	2,10	0,001	1,3
Монацит	0,13	5,80	0,003	6,10	0,19	1,40	0,01	6,7
Ниобит	2,84	6,40	0,152	6,10	—	—	—	—
Лимонит, лимонитизированный пирит	0,47	0,89	0,014	6,30	0,32	0,3	0,01	6,7
Кальцит, анкерит	0,021	0,75	0,001	0,60	0,027	2,10	0,001	1,1
Слюда	0,035	0,16	0,003	0,20	0,06	0,10	0,02	1,2
Итого . . .		100,0		100,0		100,0		100,0

* Анализировалось все количество пирохлора и колумбита, содержащееся в средней пробе.

На участке, обогащенном танталом, с собственно тантало-ниобиевыми минералами связано 84,5% ниобия и 74,0% тантала; на участке, обогащенном ниобием, с пирохлором и колумбитом связано 94% ниобия и 83% тантала. Остальная часть этих элементов рассеяна, как уже было отмечено выше, в сопутствующих минералах и является практически неизвлекаемой при обогащении.

Редкоземельное оруденение в рудах коры выветривания связано с наличием собственно редкоземельных минералов — монацита и паризита и минералов, содержащих редкие земли в виде изоморфных примесей: апатита, кальцита, пирохлора. Характеристика этих минералов и характер распределения их в коре выветривания приведены в работе Л. Б. Чистова [5]. Наши работы также подтверждают основные данные по физическим свойствам и химическому составу минералов и по распределению в них редких земель.

В заключение следует отметить, что для руд коры выветривания характерен сложный и непостоянный в количественном отношении состав: так, в зоне окисления наиболее распространен апатит, а в зоне дезинтеграции — кальцит.

Основными носителями ниобия и тантала в рудах являются колумбит и пирохлор. Пирохлор составляет 5—10% от общего

количества тантало-ниобиевых минералов в рудах. С колумбитом и пирохлором связано 76,6—94% ниобия и 74—83% тантала, остальная часть их рассеяна в сопутствующих минералах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубков Л. Б., Чистов Л. Б. Некоторые минералого-технологические особенности руд коры выветривания редкометаллических месторождений. Изв. вузов, «Цветная металлургия», Изд. Северокавказского горнометаллургического института (СГМИ), № 5, 1965.
2. Развозжаев Ю. И., Ходырева А. И. Технологические свойства пирохлорсодержащих шламов одного из карбонатитовых месторождений. Иргиредмет, «Научные труды», Госгортехиздат, вып. 14, 1965.
3. Зверева Е. А., Гуреев В. Ф., Егоров И. И. Геологическое строение и некоторые вопросы формирования коры выветривания карбонатитового массива Восточной Сибири. Тр. ин-та ЦНИГРИ, вып. 57, 1963.
4. Геология месторождений редких элементов. Вып. 17, Госгеолтехиздат, 1962.
5. Чистов Л. Б. Особенности редкоземельной минерализации руд коры выветривания карбонатитовых месторождений Восточной Сибири. Геология рудных месторождений, том VII, Изд-во «Наука», 1965.

А. М. ГЛОТОВ

К МЕТОДИКЕ ОТБОРА ПРЕДСТАВИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ НА ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

По характеру деятельности Иркутский Государственный институт редких металлов, занимается изучением технологических свойств руд цветных, редких и других металлов, разрабатывает промышленные технологические схемы их обогащения. Значительный удельный вес в этих исследованиях падает на разработку технологии обогащения руд золота. Накопившийся материал по исследованию технологических проб различного назначения, опыт по отбору их и проработка литературного материала позволяют осветить некоторые вопросы методики отбора и требования, которым должны удовлетворять технологические пробы с золоторудных месторождений. По ним изучаются технологические свойства руд и осуществляется выбор уже известных или разработка новых, более эффективных методов и технологических схем извлечения золота и сопутствующих ему полезных компонентов. Такие исследования, учитывая их важность, должны проводиться на представительных технологических пробах, отображающих средний состав руд месторождения в целом, отдельных его участков или типов руд.

В зависимости от степени разведки, технологическое опробование преследует различные цели и к технологическим пробам соответственно предъявляются различные требования. Как пра-

вило, месторождения изучаются в три, последовательно сменяющиеся друг друга стадии: предварительную, детальную и эксплуатационную.

В стадии предварительной разведки рудные тела вскрыты редкой сетью выработок, дающих возможность быстро и с минимальными затратами составить представление о всем месторождении. При этом устанавливаются общие размеры его, условия залегания руд, дается приближенная характеристика их качества и выделяются наиболее перспективные участки для детальной разведки. Характеристика качества руд выявляется в результате лабораторных исследований малых технологических проб. Они предназначаются для определения качественного и количественного минерального состава руд, а также для выяснения принципиальной возможности извлечения золота и других полезных компонентов. Для решения этих вопросов малые технологические пробы обычно берут весом 250—300 кг, при этом допускается отклонения содержания золота в них от среднего содержания его в рудах до 20 и более процентов.

В стадии детальной разведки изучаются более тщательно геологическое строение месторождения, форма рудных тел, качество и распределение отдельных сортов и типов руд, геологические, гидрогеологические и горнотехнические условия ведения эксплуатационных работ и производится подсчет запасов. В этот период разведки отбираются большие технологические пробы, по которым уточняются ранее проведенные лабораторные исследования с получением количественных показателей и проводятся полужаводские испытания. Для этих исследований пробы берутся весом 2—5 т и более, в зависимости от сложности технологического процесса обогащения, разработанного при лабораторных исследованиях и производительности полужаводской установки, на которой отрабатывается технология. На этой стадии исследования материалы, полученные при лабораторных испытаниях, дополняются данными, необходимыми для проектирования фабрик, заводов, расчета стоимости переработки 1 т руды и являются основанием для определения постоянных кондиций и составления ТЭДа.

Необходимость получения качественных и особенно количественных показателей переработки руд повышает требования к представительности больших технологических проб. Содержание золота и других компонентов в пробе не должно отличаться от среднего содержания их в опробуемой массе руды более чем на 10—15% [1].

Пробы для заводских испытаний отбираются в заключительный этап детальной разведки или в процессе подготовки месторождений к разработке. Вес проб определяется из расчета необходимого времени непрерывной работы и производительности обогатительной фабрики, на которой будет исследоваться руда. Содержание золота в пробе может отличаться от среднего содер-

жания его в опробуемой руде не более чем на 5—10%. Заводские исследования проводятся с целью проверки в производственных условиях схемы обогащения, разработанной на больших технологических пробах, качественных и количественных показателей, переработки руды и по времени нередко приурочиваются к периоду пробной эксплуатации месторождения.

Как видно из задач, которые решаются исследованием технологических проб, последние должны обладать определенной представительностью, т. е. отражать средний состав исследуемых руд с допустимой погрешностью.

При отборе технологических проб геологи прежде всего испытывают затруднения в определении:

- а) количества проб;
- б) необходимого начального веса каждой пробы;
- в) необходимого количества мест опробования, т. е. точек отбора проб.

От решения этих вопросов зависит представительность проб, а следовательно, и соответствие технологических показателей, полученных при исследовании пробы, показателям, которые будут получаться при эксплуатации месторождения.

Количество технологических проб

Вопрос о количестве проб решается в зависимости от распределения различных типов руд в пространстве и возможности их раздельной отработки. Изучение пространственного распределения оруденения производится непрерывно в процессе поисково-разведочных, разведочных и эксплуатационных работ. При этом в первую очередь изучается минеральный состав руд, содержание золота и формы его нахождения. Наличие на месторождении руд, отличающихся по составу и пространственно разобщенных, позволяющих вести раздельную их отработку, указывает на необходимость брать пробу по каждому типу руд. В случае, если руды месторождения однотипны, берется одна проба, представляющая руды всего месторождения.

В начальные периоды технологического изучения необходимо брать малые лабораторные пробы по каждой минералогической разновидности руды. Исследование их на обогатимость позволит выделить на месторождении возможные технологические типы руды или, если технологический процесс для всех минералогических разновидностей будет идентичен, объединить их в один технологический тип руды. Такой подход к определению количества проб рекомендован М. А. Эйгелесом [2] для редкометальных месторождений и оправдывает себя на золоторудных месторождениях Мурун-Тау и Кокпатасс.

Необходимый начальный вес технологической пробы и количество точек отбора

Вес руды, необходимый для проведения определенного комплекса технологических исследований, задается обычно технологами. Подход к определению начального веса технологических проб и количества точек отбора, обеспечивающих необходимую представительность, у исследователей различен. Так, Г. О. Четотт рекомендует брать большие пробы, достигающие нескольких сотен тонн, которые затем сокращаются до 1—3 т, т. е. до веса, необходимого для исследования [3]. В. А. Глазковский рекомендует брать технологические пробы меньшего начального веса, составляя их из порций, отобранных из нескольких точек, соответственно распределенных по месторождению [4, 5]. Однако в примерах В. А. Глазковский указывает на большой начальный вес проб (Ононское месторождение — 40 т, Карлушинское месторождение — 77 т). К. Л. Пожарицкий считает, что незачем иметь большое исходное количество руды в технологической пробе. Он рекомендует отбирать необходимое количество руды в 5—10 точках, без последующего сокращения [6]. Такого же мнения придерживается П. А. Каллистов [1], рекомендуя брать пробы такого веса, который необходим для исследований. Если нужен дубликат, то начальный вес рудного материала удваивается. Пробу рекомендуется брать в 4—10 точках.

Кроме начального веса пробы на ее представительность, по-видимому, значительное, если не основное, влияние оказывает количество точек, из которых отбирается рудный материал в пробу, и места их расположения. Однако рекомендаций, когда и при каких условиях какое количество точек отбора следует применять, чтобы проба была представительной, мы в литературе не находим. Отсутствие четкого обоснования начального веса технологических проб и особенно количества точек отбора в практике иногда приводит к излишне большим затратам, возникающим по следующим причинам:

1. Методически неверно отобранные пробы оказываются не представительными (частными), что ведет за собой повторное, а иногда многократное технологическое опробование.

2. Пробы берутся излишне большого начального веса («Подлунный голец»: начальный вес пробы 110 т, конечный вес 3,5 т; «Пильное»: начальный вес пробы 114,5 т, конечный вес 6,6 т). Это требует значительных затрат при отборе и не гарантирует их представительность.

Нам представляется, что вопросам обоснования количества точек отбора технологической пробы и ее начального веса геологи должны уделять большее внимание. Ниже излагаются некоторые наши представления о возможном подходе к определению количества точек отбора технологической пробы и ее начального веса, обеспечивающих требуемую представительность.

При выборе методики отбора технологических проб за основу принимаются данные разведки: наличие определенного типа выработок, степень изученности вещественного состава руд, данные разведочного опробования горных выработок и т. д. Исходя из этого, методика разведки и разведочного опробования, по-видимому, определяет и методику отбора технологических проб. Вопросы разведочного опробования золоторудных месторождений разработаны к настоящему времени с достаточной полнотой [1, 3, 6, 7 и др.]. Остановимся на некоторых из них, представляющих интерес для обоснования методики отбора технологических проб.

К. Л. Пожарицкий [6] на основании экспериментальных данных опробования делает вывод, что борозда даже большого сечения характеризует содержание золота в руде только приближенно, с большой погрешностью. В месторождениях с неравномерным распределением ценных компонентов увеличение размера борозды, следовательно, и веса проб, не дает основания распространять результаты, полученные по частным пробам, на значительный объем руд. Поэтому при определении среднего содержания золота целесообразно увеличивать не размеры борозды, а число мест опробования.

Интересные данные получены Е. П. Зайцевым, проводившим экспериментальные работы по опробованию месторождений цветных металлов и золота, которые сводятся к следующему:

1. Вес проб или размер борозды не является решающим фактором для получения надежных и точных результатов опробования. Каждая отдельная проба независимо от ее веса является неточной и непредставительной. Точными и представительными являются средние значения содержания или содержания объединенных проб.

2. Точность и представительность средних значений тем выше, чем равномернее распределен компонент в руде и чем большее число проб участвовало в расчете среднего. Достаточное количество рудного материала с одного погонного метра борозды или же со всей площади забоя должно определяться не точностью и представительностью частной пробы, а весом пробы, необходимым для анализа и дубликата [7].

При отборе проб для технологических исследований, когда проба должна характеризовать тип, сорт руды или в целом руду месторождения, мы можем рассматривать точки отбора, из которых поступают определенные порции руды для получения представительной пробы, как отдельные частные пробы. Чем большее число порций, определенным порядком распределенных в опробуемом рудном теле, войдет в состав технологической пробы, тем она будет представительнее. Причем вес пробы не должен влиять на ее представительность. Каждая частная разведочная проба характеризует определенный интервал опробуемого рудного тела, следовательно, чем больше общий интервал по рудному телу опробован, т. е. чем больше проб участвует в расчете, тем точнее

будет определено среднее содержание золота в руде. По аналогии можно сделать вывод, что представительность технологической пробы также зависит от размера интервала, по которому взята проба (погонного метража), т. е. прямо пропорциональна интервалу опробования.

Исходя из этого, при разработке методики отбора представительной технологической пробы необходимо ориентироваться не столько на ее начальный вес, сколько на размеры интервала, по которому она берется. Интервал опробования в каждом конкретном случае будет определяться в зависимости от изменчивости (неравномерности) оруденения: чем выше степень изменчивости оруденения, тем больше интервал опробования при взятии технологической пробы. Изменчивость минерального состава, вредно влияющих на технологию компонентов, формы нахождения, распределения и особенно содержания золота, даже в пределах одного технологического типа руды, остается весьма высокой. Представительная технологическая проба должна отражать средний состав руды и, в случае правильно выбранной методики отбора, содержание золота в ней будет соответствовать среднему его содержанию в руде с допустимой погрешностью. Но так как содержание золота более изменчиво, чем минеральный состав, то естественно, если содержание золота в пробе отвечает среднему содержанию его в руде (с заданной погрешностью), то и другие компоненты должны отражать средний состав руды.

Таким образом, обосновывая методику отбора пробы с позиции получения среднего содержания золота в ней с заданной погрешностью, мы тем самым обеспечиваем представительность пробы по всем компонентам, составляющим руду.

Изменчивостью содержания золота при определении интервала опробования можно воспользоваться только в том случае, если она будет выражаться какой-то числовой характеристикой.

Нами в качестве числовой характеристики степени изменчивости содержания золота использовался коэффициент вариации v .

Расчет минимально необходимого интервала опробования про извлеклся по формуле

$$L = ln, \quad (1)$$

где L — минимально необходимый интервал опробования для данного типа руды;

l — длина разведочной пробы, принятая при опробовании руд месторождения;

n — минимально необходимое количество проб для получения технологической пробы с допустимой погрешностью.

Минимально необходимое количество проб рассчитывалось по известной в статистике формуле

$$n = \frac{(tv)^2}{\mu^2}, \quad (2)$$

- де v — коэффициент вариации содержания золота в рудах опробуемого участка;
 μ — относительная допустимая погрешность содержания золота в технологической пробе;
 t — множитель, характеризующий вероятность того, что погрешность не будет больше допустимой величины.

Подставляя в формулу (1) значение n из формулы (2), получим для расчета минимально необходимого интервала опробования уравнение следующего вида:

$$L = t \frac{(tv)^2}{\mu^2}.$$

При нормальном распределении значений признака по закону Гаусса каждому значению t соответствует определенная величина вероятности [8]. Эта характеристика служит критерием надежности расчетов. В практике разведочного дела статистическое распределение содержаний золота на месторождениях в большинстве случаев не следует закону нормального распределения. Это не позволяет непосредственно использовать существующие формулы и таблицы нормального закона распределения. Так, коэффициент вариации в качестве меры изменчивости содержания обычно дает завышенные числовые характеристики изменчивости признака [9].

Рассматривая возможность использования коэффициента вариации для определения минимально необходимого интервала опробования, нужно иметь в виду, что величина интервала опробования получается несколько завышенной.

Однако поскольку увеличение интервала опробования ведет в нашем случае к повышению представительности технологических проб, что весьма желательно, то коэффициент вариации может служить, по нашему мнению, надежным критерием изменчивости оруденения. Множитель t принимался равным единице.

Основываясь на этом, нами отобраны представительные технологические пробы по рудам месторождений Бақырчик и Мурун-Тау.

В результате анализа разведочных данных установлено, что руды месторождения Бақырчик по вещественному составу являются однотипными. Поэтому для разработки технологии обогащения бралась одна проба, характеризующая руду месторождения в целом. На месторождении Мурун-Тау руды по нерудному комплексу минералов различны (сланцы, кварцевые жилы), но предварительные исследования лабораторных проб показали идентичность поведения их в технологическом процессе, и это дало основание ориентироваться на отбор одной большой технологической пробы.

Для руд каждого месторождения был рассчитан коэффициент вариации и по предлагаемой формуле определен минимально необходимый интервал опробования. Вес проб, необходимый для исследования, по месторождению Бақырчик был задан 500 кг, по месторождению Мурун-Тау — 3000 кг.

Далее на геологических планах и разрезах намечались места отбора проб. При выборе мест отбора исходили из следующего:

- а) общий интервал опробования не должен быть меньше расчетного;
- б) выбранные для опробования сечения должны располагаться более или менее равномерно по рудному телу;
- в) каждое сечение опробуется на полную мощность;
- г) среднее расчетное содержание по всем опробуемым сечениям должно быть близко к среднему по рудному телу, т. е. для отбора пробы не нужно планировать только обогащенные или только обедненные участки.

Взятие проб проводилось бороздой, причем размер ее рассчитывался таким образом, чтобы получить в результате отбора пробу весом, обеспечивающим проведение технологических исследований.

Результаты расчета и фактические данные по отбору технологических проб приводятся в таблице.

Сопоставление расчетных данных с фактическими по отбору технологических проб

Месторождение	Характер данных	Коэффициент вариации	Допустимая относительная погрешность, %	Интервал опробования, м	Количество пересеченный рудного тела	Вес технологической пробы, кг
		Использовано количество проб для его расчета		сечение борозды, см		
Бакырчик	Расчетные	$\frac{80}{1195}$	12,0	$\frac{41}{5 \times 10}$	—	500
	Фактические		10,0	$\frac{44}{5 \times 10}$	3	570
Мурун-Тау	Расчетные	$\frac{170}{4697}$	12,0	$\frac{200}{6 \times 10}$	—	3000
	Фактические		6,6	$\frac{363}{3 \times 10}$	4	3070

* При отборе пробы из руд месторождения Мурун-Тау, включающего три мощные рудные зоны, для того чтобы руды всех зон в пробе были представлены пропорционально их запасам, авторам пришлось значительно увеличить интервал опробования против расчетного.

Сопоставляя расчетные данные с полученными фактически, следует констатировать, что основное требование к представительности проб выдержано: полученное в пробах содержание золота отклоняется от среднего по месторождению в допустимых пределах.

Опыты проведенные технологами по обогащению руд на этих пробах, показали, что по содержанию других компонентов пробы соответствуют ранее исследовавшимся.

В заключение следует отметить, что предлагаемый подход к разработке методики отбора технологических проб позволяет в зависимости от степени изменчивости оруденения отбирать пробы с допустимой погрешностью. Примененная нами методика безусловно не является единственно правильной, но она может помочь в практике отбора представительных технологических проб на конкретных золоторудных месторождениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по методам разведки и подсчету запасов золоторудных месторождений. Отдел технич. информ. НИГРИЗолото, 1956.
2. Эйгелес М. А. Требования к технологическим пробам берилловых, сподуменовых и тантало-колумбитовых руд. «Разведка и охрана недр», 1958, № 7.
3. Чечотт Г. О. Опробование и испытание полезных ископаемых. Госгеолнефтеиздат, 1932.
4. Глазковский В. А. Техническое опробование месторождений полезных ископаемых. Георазведиздат, 1932.
5. Глазковский В. А., Соловьев П. П. К вопросу о техническом опробовании. «Горнообогатительное дело», 1932, № 7.
6. Пожарицкий К. Л. Опробование месторождений цветных металлов и золота. Металлургиздат, 1947.
7. Зайцев Е. П. Опробование коренных месторождений и добытых рудных масс пробами малого веса ЦИИН цветной металлургии, 1958.
8. Смирнов Н. В., Дупин - Барковский И. В. Курс теории вероятностей и математической статистики. «Наука», 1965.
9. Каллистов П. Л. Изменчивость оруденения и плотность наблюдений при разведке и опробовании. «Советская геология», 1956, № 53.

С. И. ХРАМЧЕНКО, А. Ф. ЛИ, А. А. АНИСИМОВА.

ЗОЛОТО В КОНГЛОМЕРАТАХ ВОСТОЧНОГО САЯНА

На территории Советского Союза золотоносные конгломераты имеются в Читинской области, Прибайкалье, Северном Кавказе и других районах [1—5]. Они представляют большой практический интерес, с одной стороны, как первоисточники россыпного золота, с другой — как объекты самостоятельной добычи золота [1].

Большие геологические и поисковые работы, проведенные Иркутским геологическим управлением за последние годы на территории Иркутской области, выявили золотоносные конгломераты в толщах пород нижнего кембрия в Восточном Саяне. В Иргиредмет были направлены две валовые пробы весом 965 и 940 кг для исследования с целью выявления возможности извлечения металла.

Конгломераты представляют собой смесь галечника и обломков пород, представленных кварцем, сланцами, песчаниками, гранитами и реже диабазами. В состав цемента входят кварц, полевые шпаты, слюды, гидроокислы железа, глинистые минералы, кальцит.

Гранулометрический анализ конгломератов показал, что крупноглыбовый материал (размером свыше 250 мм) составляет около 1/4 от веса проб. Общее количество гальки +2 мм колеблется от 44 до 63%. Золото содержится как в гальке, так и в цементе. В гальке весовое содержание золота установлено только в кварцевой (до 1 г/т). Золото преимущественно мелкое с размером золотинок менее 0,1 мм, каплевидной реже пластинчатой формы, со слабым зеленоватым оттенком.

В цементе концентрируется до 85—95% золота при содержании от 2,5 до 18,7 г/т. По размерам преобладает золото макроскопическое 0,1—0,2 мм, реже встречается более крупное до +0,5 мм. Микроскопическое золото составляет около 2—5% от исходных содержаний в пробах. Форма золота преимущественно пластинчатая или листочковидная. Встречаются золотишки неправильной формы — сильно уплощенные, дендритовидные, крючковатые. Золотишки пластинчатой формы с ровными краями слабо деформированы, изогнуты.

Поверхность тонкогубчатая, у деформированных зерен — мелкоячеистая и ямчатая. Часть золотинок полностью или частично покрыта легкими опаловидными корочками, пленками гидроокислов железа и марганца. Имеются зерна со следами скольжения на поверхности и с царапинами.

Довольно часты сростки пластинчатого золота с кварцем и лимонитом. Интересно, что кварц в сростках с золотом представлен зернами и грубоугловатой формы и окатанной.

Цвет золота золотисто-желтый со слабой красноватой побелостью. Проба по двум определениям — 953. Плотность 17,2 г/см³.

Из элементов-примесей по данным спектрального анализа, выполненного в лаборатории физических методов исследования Е. С. Костюковой, основными являются медь, серебро и мышьяк (в сумме до 3%). Железо, кремний, магний, титан, кальций и марганец содержатся в количествах менее 0,01%.

Структурное травление цианидом (время травления 15 мин, 1 ч, 18 ч) и царской водкой (1 ч, 16 ч) не выявило каких-либо особенностей структуры.

Рентгеноструктурный анализ золота, проведенный в лаборатории физических методов исследования Е. Б. Сельдишевой, установил наряду с поликристаллическим строением наличие и монокристаллов, с параметром решетки $a = 4,069 \text{ \AA}$.

В. И. Вернадский [6] считает, что все следы срастаний в пластинчатом золоте могут исчезнуть, если плоскости срастаний и плоскости двойникования параллельны плоскости пластины.

Среди микроскопических выделений золота наблюдаются кристаллы в виде комбинации октаэдра с кубом, на которых октаэдрические формы замещены поверхностями, близкими или соответствующими граням ромбододекаэдра. Встречаются кристаллы, вытянутые вдоль одной из осей 3-го порядка, пластинчатые, таблитчатые, представляющие октаэдры с сильно усеченными вершинами.

Прямые острые ребра в большинстве кристаллов отсутствуют, обычно они притуплены. Поверхность чистая, гладкая без скульптурных узоров. Иногда наблюдаются сдвоенные кристаллы и их сростки.

По морфологии частиц, их окатанности, размеру, количеству сростков и внутренней структуре можно предположить, что коренной источник, питавший золотоносные струи, располагался сравнительно недалеко. Об этом свидетельствует слабый изгиб золотки с краев, сростки золота с угловатыми обломками кварца и наличие в конгломератах крупновалунного, галечного материала.

Монолитное строение золотки при отсутствии явлений электрохимической коррозии и перекристаллизации внутри золотки (низкоробное легко корродируется) и свидетельствуют о том, что отложенное золото находилось в относительно спокойной обстановке.

По различному характеру золота из кварцевой галли и из цемента, по наличию в последнем тонкокристаллических образований можно полагать, что коренными источниками были не одни только кварцевые жилы, а целый ряд различных минерализованных и метаморфизованных пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивсенен Ю. Л., Степанов А. А., Чайковский В. К. К проблеме золотоносных конгломератов. «Разведка и охрана недр», 1963, № 2.
2. Крежделев Ф. П. Перспективы поисков древних металлоносных конгломератов в Сибири. «Геология и геофизика», 1965, № 3.
3. Фосе Г. В. Золото (типы месторождений, методы добычи, сырьевые базы). Госгеолтехиздат, 1963.
4. Малых В. С. К вопросу о золотоносности кембрийских конгломератов Ленского района. Материалы по геологии и полезным ископаемым Восточной Сибири. Вып. V (XXVI). Иркутск, 1959.
5. Володин В. П. Докембрийские золотоносные конгломераты СССР. «Советская геология», 1965, № 12.
6. Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. II. Изд-во АН СССР, 1955.

С. И. ХРАМЧЕНКО, И. К. СКОБЕВ, А. Г. КУДРЯВЦЕВА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОТХОДАХ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В процессе аффинажа золота и серебра наряду с чистыми металлами получают различные отходы с высоким содержанием благородных металлов. Отходы образуются из весьма разнородных по своему составу материалов, объединяемых общим термином «сора». Благородные металлы, аккумулярованные в разнородных отходах, находятся в виде крупных включений, в дисперсном состоянии и в форме солей. По этим причинам отходы являются упорным материалом для извлечения из него золота и серебра классическими

методами, применяемыми для переработки золотосодержащих руд. До последнего времени указанные отходы перерабатываются на медеплавильных заводах, что связано с длительностью сроков реализации благородных металлов и большими их потерями в процессе многочисленных огневых переделов.

Указанные недостатки в значительной степени устраняются при извлечении основной массы благородных металлов из отходов на месте их получения. Сравнительно небогатые хвосты первичной переработки могут передаваться на медеплавильные заводы. Законченный цикл переработки отходов на месте их получения является довольно сложным.

Для выяснения условий первичной переработки отходов на месте их получения проведено исследование вещественного состава отходов, форм нахождения и распределения в них благородных металлов, а также технологическое опробование их с целью извлечения указанных металлов.

Виды отходов и распределение в них благородных металлов

Отходы аффинажного производства в зависимости от источников их образования подразделяются на три группы: 1) сора технологического происхождения, 2) керамиковый и фарфоровый бой и 3) строительные сора.

Первая группа соров занимает доминирующее положение и включает шесть видов отходов аффинажного производства: бой графитовых изделий (непригодные для дальнейшего употребления тигли и крышки), шлаки всех видов плавов; сплески, сметки, зачистки ванны электропечей и разливочных тиглей; выломки печных агрегатов, образующиеся в результате ремонта футеровок печей, поди, горнов и т. п.; пробирные сора (отработанные капелли, шерберы, шамотовые тигли); пыль электрофильтров, улавливаемая при очистке запыленных газов электропечей, высокочастотных печей и других плавильных агрегатов.

Вторая группа соров включает различную керамику, которая в процессе аффинажа имела непосредственное соприкосновение с благородными металлами: бой фарфорового и керамикового оборудования, плитка от футеровки емкостей и плитка пола.

В третьей группе объединяются строительные сора, получающиеся при ремонте производственных помещений. Эти сора состоят в основном из штукатурки производственных помещений, боя кирпича и различного строительного сора.

В табл. I приведены данные по распределению благородных металлов в перечисленных выше отходах аффинажного производства. Вторая группа соров, сравнительно небольшая по объему, но наиболее богатая по содержанию золота. Строительные сора также имеют сравнительно высокое содержание золота и серебра. Пыль электрофильтров имеет наиболее высокое содержание серебра.

Т а б л и ц а 1

Распределение благородных металлов в отходах аффинажного производства

Вид отходов	Относительные количества отходов по видам, %	Распределение %	
		Золото	Серебро
1-я группа (технологический сор):			
бой графитовых изделий (тигли и крышки)	12,8	12,7	6,9
шлаки плавки, включая сплески сметки, зачистки	38,3	10,7	12,6
выломки печных агрегатов (отработавшая футеровка)	12,8	9,3	8,9
пробирные сора (капли, шерберы, шамотовые тигли)	5,2	2,3	1,2
цементная медь при цементации меди из растворов железным скрапом	7,7	1,2	2,7
пыль электрофильтров	6,5	8,8	25,9
Итого	83,3	45,0	58,2
2-я группа (технологический сор):			
бой керамических и фарфоровых изделий	1,3	21,9	3,9
3-я группа — стронтевый сор			
	15,4	33,1	37,9
Итого	26,7	55,0	41,8
Всего	100,0	100,0	100,0

Отходы аффинажного производства поступают в соровое отделение, где их дробят с рассевом до -2 мм, опробуют и затаривают для отправки на медеплавильный завод.

Первичные шлаки всех видов плавки являются очень богатыми по содержанию благородных металлов, поэтому их подвергают двойной переплавке с флюсами (сода, бура, стекло, плавиковый шпат) с добавкой цементной меди в качестве коллектора благородных металлов и древесного угля (восстановитель). Шлаки после вторичной плавки также поступают в соровое отделение, где их дробят до 5 мм, опробуют и вместе с другими отходами отправляют на медеплавильный завод.

Методика исследования

Схема исследования вещественного состава отходов представлена на рис. 1.

При изучении отдельных видов соров применяли обычные методы минералогического анализа: микроскопическое изучение полированных шлифов и выделение мономинеральных фракций [1]. Следует отметить, что выделение относительно чистых фракций при

различных степенях измельчения, начиная от 0,25 и кончая 0,01 мм, с помощью жидкости с плотностью 4,2 г/см³ сопряжено с большими трудностями. Дело в том, что исследуемые продукты характеризуются наличием металла в тонкодисперсном состоянии и в виде солей. Утяжеленные дисперсным золотом и серебром частицы материала плохо делятся по плотностям и обычно легкие фракции оказываются очень богатыми.

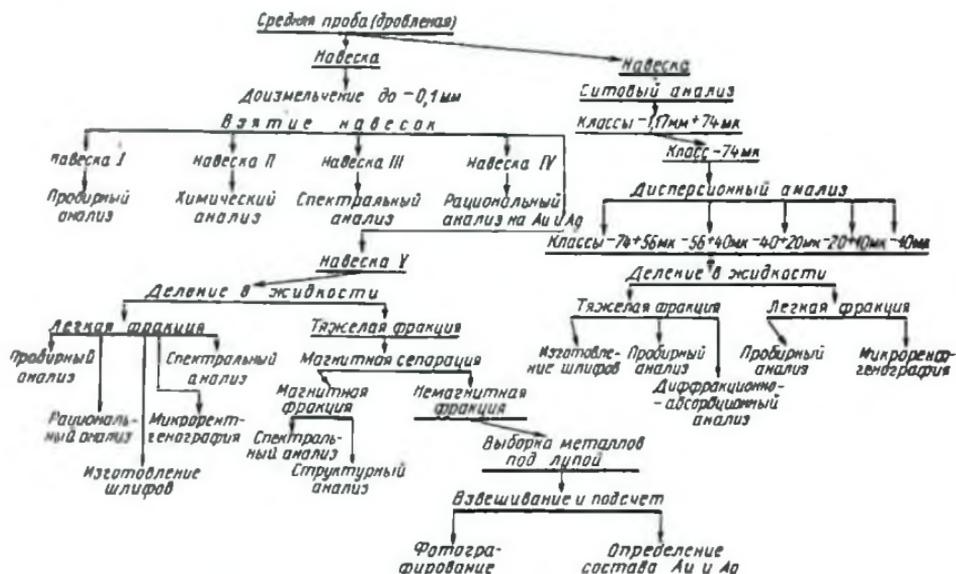


Рис. 1. Схема исследования вещественного состава отходов

При подготовке проб для анализа широко использовали комбинированные методы: магнитную сепарацию, последовательное деление в жидкостях, изготовление прессованных шлифов преимущественно из легких фракций. Тяжелые фракции, особенно из продуктов дисперсионного анализа, также изучались в шлифах и в иммерсии при максимальных увеличениях микроскопа.

Для установления характера и количества растворимых солей благородных металлов применяли рациональный анализ исходного материала и отдельно легких фракций. Путем избирательного растворения и деления в жидкостях получены количественные характеристики распределения металлов в пробах по классам в пределах $\pm 0,074$ м.м.

С помощью физических методов изучен состав отходов. Рентгеноструктурным анализом определяли некоторые фазы в сложных продуктах шлаков, шамота, пыли и т. д. Метод контактной микрорентгенографии использовали для изучения формы и размера тонких металлических включений в легких фракциях шамота, строительного сора и плитки с пола.

Химический состав отходов аффинажного производства

Наименование отхода	Содержание компонентов, %																		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cu	Zn	Pb	S	Se	Te	п. н. н.	Au	Ag
Графит	37,36	15,63	2,84	0,6	0,62	0,77	0,003	0,012	0,61	0,77	0,03	0,07	0,01	0,008	0,001	0,002	41,0	0,66	2,4
Шлаки	13,64	2,72	11,99	5,39	4,19	32,4	Нет	1,6	0,23	Нет	8,4	0,46	1,25	0,26	0,036	0,45	Н/о	0,18	1,4
Выломки печей	55,2	26,3	4,73	4,02	1,64	0,1	0,01	1,45	1,13	0,42	0,09	0,1	0,31	0,05	0,003	0,001	1,94	4,8	3,1
Капелли и шерберы	33,3	14,4	4,42	23,54	6,23	4,05	Н/о	0,14	0,56	0,64	0,12	0,06	7,7	0,003	0,002	0,001	4,32	0,3	1,03
Цементная медь	0,3	0,11	10,65	0,03	0,26	Н/о	0,02	0,36	0,11	Н/о	61,0	Нет	2,0	0,3	0,014	0,015	Н/о	0,1	1,5
Пыль электро-фильтров	0,37	0,71	10,8	0,23	0,48	23,2	0,05	0,28	Н/о	Н/о	1,4	2,3	8,3	Н/о	1,18	0,76	Н/о	0,91	18,2
Плитка с пола	55,64	19,54	6,31	2,02	3,05	1,7	0,06	0,2	0,73	1,95	0,41	0,17	0,32	Нет	0,024	0,011	6,7	10,1	13,6
Строительный сор	56,74	16,4	7,73	2,2	6,0	1,35	0,07	0,23	0,69	1,48	0,42	0,13	0,36	0,12	0,035	0,037	7,83	1,4	11,0

Примечание. Н/о — не обнаружено.

С помощью рентгеновского дифракционно-абсорбционного метода изучали тяжелые фракции в ходе дисперсионного анализа классов $-0,074 + 0,01$ м. Путем сравнения полученных дифрактограмм с дифрактограммой эталона золота установлено наличие в тонких фракциях именно металлической формы золота.

Определение золота и серебра в пробах и отдельных фракциях производили пробирным анализом. Шлаки и пыль анализировали комбинированным путем: пробирная плавка на веркблей, растворение веркблея в азотной кислоте, анализ раствора на серебро и нерастворимого остатка на золото.

Характеристика отходов и формы содержания в них благородных металлов

Отдельные виды отходов представлены разнородным материалом и существенно отличаются друг от друга по своему химическому составу (табл. 2) и по формам содержания в них благородных металлов. **Бой графитовых изделий.** Материал состоит в основном из крупных чешуек минерального графита и боя графитовых тиглей, представляющих собой плотную скрытокристаллическую однородную массу. Некоторую часть составляют ошлакованные, стекловатые новообразования, возникающие на графитовых изделиях в течение срока их службы. Минералогически установлены кварц, мусковит,

каолин и полевые шпаты; редко — пирит, магнетит. Среди новообразований в ошлакованных участках отмечаются стекло, тридимит иногда корунд.

Золото и серебро находятся преимущественно в элементарном состоянии и в виде сплавов. Золото в крупных классах (крупнее 0,5 мм) не обнаружено, так как оно отделяется от тиглей на предпрятии. В классах $-0,25+0,16$ мм и $-0,16+0,074$ мм золото распределяется в виде мелкой сыпи (рис. 2) и зернистых агрегатов на

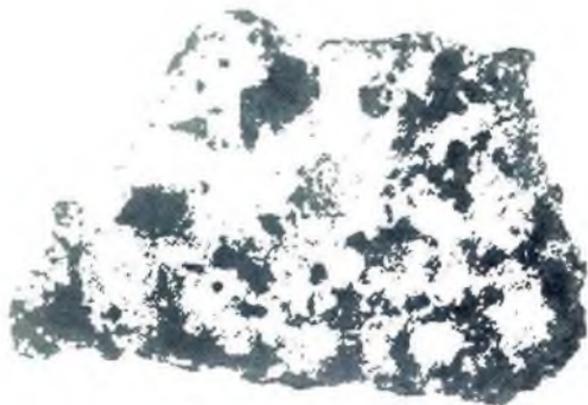


Рис. 2 Золотая сыпь (белое) на обломке графита, ув. 50

обломках ошлакованного графита. В тонких классах ($-0,074+0,01$ и $-0,01$ мм) золото содержится в тонкодиспергированном металлическом состоянии, что подтверждается рентгеновским дифракционно-абсорбционным анализом и микраграфическим (рис. 3).

Серебро в крупных классах находится в виде кристаллов, выросших на поверхностях обломков графита. В средних и мелких классах серебро присутствует в виде кристаллов, и встречается в форме королек, как включения в стекловатых участках графита.

Помимо металлического серебра по данным рационального анализа в пробе графитового боя содержатся хлористое серебро (до 20% от общего содержания), возможно присутствие карбониллов серебра и окислов, хотя эти соединения и неустойчивы [2].

Шлаки. Исследованию были подвергнуты три разновидности шлаков по цвету: зеленовато-серые, черные и светло-серые.

В составе шлаков установлены: стекло 60—90%, пироксены и оливины 10—30%, магнетит до 5% и металлическая фаза 3—5%.

В проходящем свете шлаки представляют собой нераскристаллизованную стекловатую массу желто-бурого цвета, среди которой более или менее равномерно распределяются зерна алюмосилика-

ов, магнетита и корольки сульфидов. Сульфидно-металлические корольки, концентрирующие благородные металлы, имеют различные цвета и состав. Чаще всего встречаются желтовато-коричневые, оловянные, похожие по цвету на пирротин или кубанит, сероватые, медно-красные. В составе их отмечены железо, медь, золото и серебро. Структурными анализами установлены халькозин, орнит, пирротин.

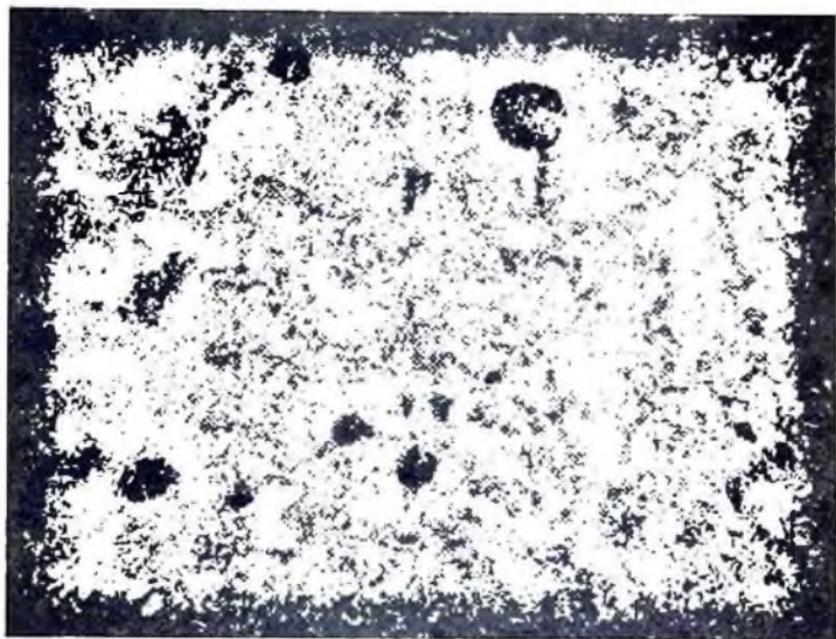


Рис. 3. Включения золота (белое) в графите. Полированный шлиф, ув. 1180

Золото и серебро в металлическом состоянии обнаружены в виде отдельных редких глобул лишь в классе $-0,16 \pm 0,074$ мм. В основном же золото и серебро концентрируются в металлизированных корольках, величина выделений которых для различных шлаков различна [3]. В шлаках черного цвета (основных) преобладают корольки величиной $-0,16 \pm 0,74$ мм. Крупные классы $+0,5 - 0,5 \pm 0,25$ мм свободных корольков не содержат.

Выломки печных агрегатов. Материал состоит из обломков кирпича неизмененного и кирпича черного, обожженного и оплавленного. Встречаются обломки остеклованные и фарфоровидные с внешними переходами к защитной зоне шамота.

Минеральный состав шамота и магнезита многокомпонентный, сложный. В составе их определены несколько модификаций окиси кремния (тридимит, кристобалит), окиси алюминия α -, β -, γ -гли-

позем, алюмокремневые ангидриды, периклаз, форстерит, фаялит и др. Среди новообразований в остеклованном и ошлакованном слое кирпича встречается шпинель, иногда хромсодержащая, магнетитоферрит, перовскит [4].

При эксплуатации печи, при плавке благородные металлы частично возгоняются и выкристаллизовываются в порах шамотной футеровки.

Золото характеризуется неправильной, дендритовидной и корольковой формой. Поверхность золотин шероховатая, иногда по



Рис. 4. Заполнение золотом (белое) пористого участка в шамоте. Полированный шлиф, ув. 180

крытая мучиноподобными палочками белого цвета. Корольки золота имеют гладкую блестящую поверхность.

Цвет также разный: зеленоватый, золотисто-желтый, красноватый. Золото с размерами частиц крупнее 0,25 мкм не обнаружено. Около 50% золота находится в классах $-0,25 + 0,074$ мкм и 50% в классах $-0,074$ мкм.

В классах $-0,074$ мкм, начиная с 0,056 и кончая 0,01 мкм, все золото находится в металлическом тонкодиспергированном состоянии, о чем свидетельствуют наличие металлических включений в шлифах, изготовленных из тяжелых фракций отдельных классов при дисперсионном анализе, и микрорентгенограммы легких фракций, которые остаются богатыми (Au 140 г/г, Ag 1030 г/г) за счет глубокого проникновения металлов в поры и пустоты (рис. 4 и 5).

Серебро в крупных классах присутствует в основном в виде пластинчатых форм, неправильных, разного рода кристаллов и друз (рис. 6). Встречается серебро в виде одиночных корольков или их агрегатов. В тонких классах серебро находится в металлическом состоянии.

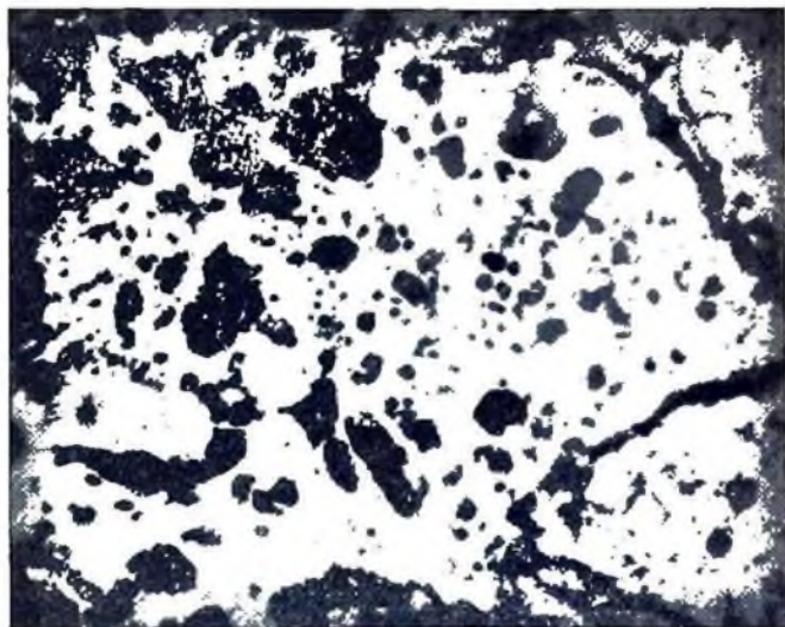


Рис. 5. Включения серебра (белое) в одном из участков шамотной массы. Полированный шлиф, ув. 180

Бой капелей и шерберов. Материал капелей представлен обломками магнезита с примесью стекла, шлака и шамота.

Золото и серебро в капелях находятся в основном в элементарном состоянии и частично в виде сплавов со свинцом. Частицы их крупнее 0,5 мм не обнаружены.

Золото в крупных классах встречается в виде почковатых форм и в виде корольков (рис. 7), поверхность золотин чистая, цвет желтый. В тонких классах золото в основном находится в виде мельчайших корольков.

Серебро, как и золото, имеет корольковую форму, но наряду с этим встречается и неправильная. $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ часть серебра находится в сплаве со свинцом, который заполняет верхние части капилляров и пор капелей (рис. 8) [5].

Цементная медь представлена неоднородным по крупности агрегатом, окрашенным медной зеленью. В составе обнаружены барит, слюды, сульфиды, сульфаты свинца, остатки кремнезема и железной стружки, на которой высаживаются вместе с медью бла-

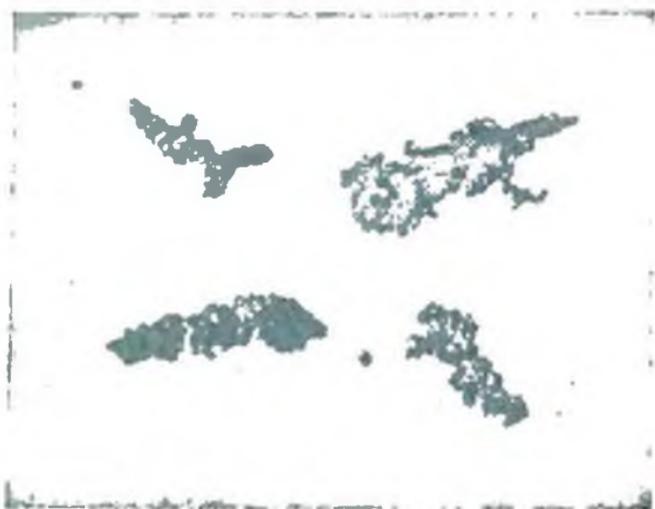


Рис. 6. Друзы серебра, ув. 50



Рис. 7. Корольковое золото, ув. 50

городные металлы. Иногда встречаются корольки золота величиной до 0,01 мм, видимо, как механическая примесь.

Пыль электрофильтров. Материал состоит из тонкозернистой порошковой массы темно-бурого цвета. С помощью рентгено-структурных анализов в пыли установлены гематит, магнетит и пирит, хлориды калия, натрия, серебра и, возможно, других металлов, оставшихся нерасшифрованными. Имеются окислы металлов, сульфаты и сульфиды (пирит), но в основной массе все металлы находятся в элементарном состоянии. ¹



Рис. 8. Характер распределения металлической фазы в капле. Полированный шиф, ув. 300

Золото в пылях находится преимущественно в субмикроскопическом состоянии. Именно это золото с величиной частиц 0,1—0,0001 мк установлено дифракционно-абсорбционным рентгеновским анализом в классе минус 0,01 мм; золото крупнее 0,074 мм присутствует в количестве 1—3% и, видимо, является механически захваченным потоком газов. Форма частиц корольковая и чешуйчатая. Хлористое золото составляет 0,2% от всего количества золота.

Серебро в пылях содержится в виде AgNO_3 (10%), AgCl (15%) и металлического королькового, свободно амальгамирующегося (13%). Остальное находится в субмикроскопическом состоянии. Структурным анализом установлено наличие Ag_2O .

Бой керамических изделий, плитка с пола. Материал состоит из плотной керамической плитки и в минералогическом отношении

представлен многофазными сложными системами с тридимитом, периклазом, муллитом, шпинелью и др.

Золото встречается в виде крупных почковатых образований, с дельных пластин, часто сросшихся, приплавленных к плитке, тонкой золотой пыли на плоских острых обломках керамики, в виде тонких непрочных, легко расплающихся ажурных пленок и зернистых агрегатов, легкой позолоты. В тонких классах приплавленная зо-

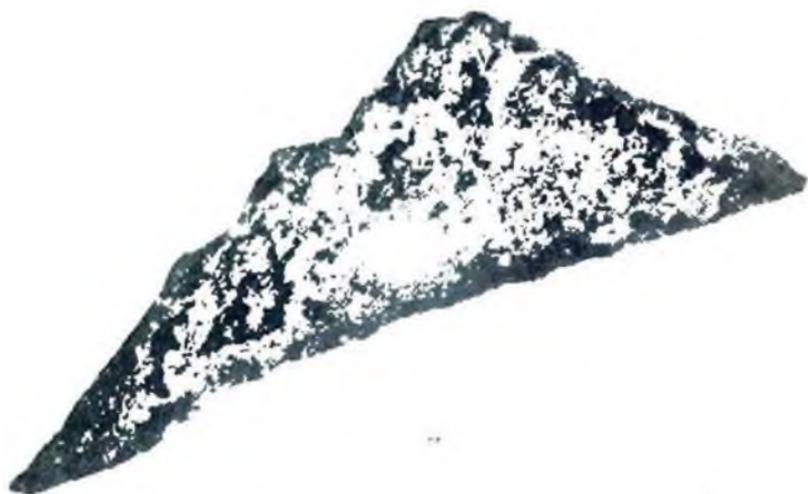


Рис. 9. Обломок керамики с золотой сырьем, ув. 50

тая пыль неотделима от общей массы керамики, потому при разделении проб в тяжелых жидкостях легкие фракции остаются богатыми по содержанию золота (кирпично-красная керамика до 4 кг/т, желтая до 6,155 кг/т).

Характер распределения тонкого золота в керамике изучался методом микрорентгенографии. На рис. 9 помещена фотография обломка керамики величиной 0,1 мм с тонкими включениями золота.

Около половины всего серебра, содержащегося в пробе, присутствует в виде хлорида. Последний отчетливо фиксируется во всех фракциях, выделенных по плотности.

Металлическое серебро наблюдается в виде отдельных пластинок почерненных сверху сернистым серебром. Формы самые разнообразные, большей частью неправильные. Встречаются частицы, представляющие собой мелкозернистый моховидный агрегат мелких кристалликов серебра серовато-черного цвета. Наблюдаются уплощенные образования очень ажурные, дырчатые, состоящие из

мелких кристалликов ослепительно белого или розоватого металлического серебра. Хрупкие, они легко распадаются на мелкие зёрнышки и концентрируются в толких классах. Содержание серебра в классе минус 0,01 мм достигает 9,8 кг/т.

Строительные сора. Проба соров включала фарфор (25%), шамотные выломки (20%), керамику (15%), штукатурку (20%), стекло, графит (15%), цемент, известь, железную стружку, шену, куски шлаков, капелей и др. (5%).



Рис. 10. Почковатое золото, ув. 50.

Золото почти все находится в сорах в металлическом состоянии. В крупных классах преобладает почковатое (рис. 10), губчатое, золотисто-желтое и красноватое, в виде корольков и пластинчатых образований, тонкозернистых, механически непрочных агрегатов, тонкой пыли, налетов, пленок на керамике и фарфоре, отдельных кристаллов на обломках шамота. В тонких классах золото тонкокристаллическое, тонкодисперсное, как и в шамоте, капелях, графите.

Серебро лишь наполовину находится в металлическом состоянии, остальная часть его связана в хлористые соединения и незначительная, видимо, входит в сплав золото-серебро.

Металлическое серебро в крупных классах находится в виде плотных пластин и дендритов, в виде проволочных образований и окатышей. С поверхности все покрыто черными налетами сернистого серебра. Хлористое серебро, как и в керамике, распределяется почти равномерно по отдельным фракциям и по классам.

В тонких и мелких классах серебро, как и золото, находится в дисперсном состоянии. Особенности распределения и формы нахождения благородных металлов в отходах аффинажного производства представлены в табл. 3.

Формы благородных металлов и их распределение в отходах аффинажного производства

Вид отходов	Распределение металлов, %						Прочие формы	
	В металлической форме				В виде солей			
	класс + 0,074 м.м		класс - 0,074 м.м		AuCl	AgNO ₃		AgCl
	Au	Ag	Au	Ag				
Бой графитовых изделий	37	25	63	55	—	—	20	Сплавы, карбонилы
Шлаки	Редкие зерна				0,5	—	—	Металлизированные корольки
Выломки печей	50	40	50	60	0,06	—	—	—
Капелли и шерберы	57	25	38—40	50—55	—	—	—	Сплав Au — Pb 5—10% Сплав Ag — Pb 20—25%
Цементная медь	Редкие зерна				—	—	—	Субмикроскопическое состояние
Пыль электрофильтров	1—3	10	—	—	0,2	10,0	15	Субмикроскопическое состояние
Плитка с пола	50	10	50	47	0,5	—	43	—
Строительный сор	45	7	55	43	Следы	—	50	—

Приведенные выше результаты исследования показывают, что отходы аффинажного производства являются весьма разнородными по своему вещественному составу и формам проявления в них благородных металлов. Золото и серебро в отходах находятся в свободном состоянии и в виде сплавов, солей и других соединений. Для золота характерна преимущественно металлическая форма, для серебра — металлическая и хлоридная. В среднем свыше 50% золота и металлического серебра сосредоточено в тонких классах ($-0,074$ мм). Причем в отдельных видах отходов (цементная медь, пыль электрофильтров) основная масса золота находится в субмикроскопическом, тонкодисперсном состоянии.

Вопросы переработки отходов

В процессе пирометаллургической переработки отходов благородные металлы проходят сложный путь. На медеплавильном заводе при плавке в отражательной печи благородные металлы концентрируются в штейне, затем при бессемеровании штейла коллектируются черновой медью. Последняя подвергается огневому и электролитическому рафинированию. В процессе электролиза золота и серебро переходят в шлак, который подвергается специальной переработке. После извлечения из шлама селена и теллура остаток переплавляют на серебряно-золотой сплав, который возвращается на аффинаж.

Несмотря на сравнительно невысокую стоимость попутной переработки отходов на медеплавильных заводах, этот вариант имеет существенные недостатки.

Отходы аффинажного производства являются очень богатыми по содержанию благородных металлов по сравнению с шихтами, переплавляемыми на медеплавильных заводах. Поэтому совместная плавка неизбежно сопровождается разубоживанием благородных металлов и значительными их потерями (пылеунос, угар, шлаки и т. п.). Общее извлечение золота в конечный сплав в результате перечисленных выше операций находится в пределах 90—92%, что совершенно недостаточно при переработке отходов аффинажного производства с высоким содержанием золота и серебра.

Пирометаллургическая переработка соров непосредственно на месте их получения также имеет ряд недостатков: высокая стоимость пирометаллургических переделов, трудности подбора чистого коллектора и неизбежный возврат в процесс примесей, вредных для аффинажа благородных металлов.

Извлечение золота и серебра из указанных отходов может существенно повысить и сократить сроки реализации благородных металлов при условии, если значительную часть их извлечь в богатый продукт путем обогащения отходов на месте, а хвосты первичной переработки передать на медеплавильный завод. В связи с этим значительный интерес представляет изыскание наиболее рациональ-

ного способа первичной переработки соров аффинажного производства.

Сравнительно высокое содержание металлического золота и серебра в большей части отходов на первый взгляд создает предпосылки для переплавки на месте. Однако возможности применения механических методов обогащения отходов осложняются тем, что сравнительно крупные частицы золота и серебра в отходах (керамический бой, строительный сор и др.) большей частью хрупки. Они представлены мелкозернистыми непрочными агрегатами, легко распадающимися при механическом воздействии и переходящими в шлам. Кроме того, в отдельных видах отходов благородные металлы находятся в связанном состоянии (шлаки), а в других в виде субмикроскопической коллоидной дисперсии (цементная медь, пыль электрофильтров). Эти особенности форм нахождения благородных металлов в отходах являются неблагоприятными для применения механических методов обогащения.

Проводились исследования с целью выяснения возможности извлечения золота и серебра из отходов простейшими методами, приемлемыми для первичной переработки их на месте.

Опыты по гравитационному обогащению отходов показали, что этот способ является неподходящим, так как не обеспечивает получение богатого концентрата, пригодного для переработки на лигатурный сплав. Концентрация протекает неэффективно вследствие дисперсного состояния золота и серебра. Хвосты гравитационного обогащения отходят с высоким содержанием благородных металлов при большом выходе концентрата.

Более эффективна для извлечения золота из отдельных видов отходов амальгамация. Опыты показали, что амальгамацию можно рекомендовать для первичной переработки шамотных (выломки печей) и графитовых отходов, а также керамического боя и плитки с пола: в обычных условиях в амальгаму извлекается 50—70% золота и около 50% серебра. При этом не наблюдается значительного пемзования ртути и процесс амальгамации протекает вполне удовлетворительно. При амальгамации других видов отходов (цементная медь, пыль электрофильтров) не были получены удовлетворительные результаты: процесс амальгамации сильно осложняется наличием в сорах вредных примесей (медь, цинк, селен, свинец), а также дисперсным состоянием золота и серебра и высоким содержанием тонких шламов.

Заслуживает внимания применение электросепарации для первичного извлечения благородных металлов из отдельных видов отходов. Показатели по извлечению золота электросепарацией из отдельных видов отходов приведены в табл. 4.

При электросепарации шлаков в концентрат и промпродукт извлекается 67,8% золота и 58,2% серебра при выходе обогащенных продуктов 5,0%. Эти продукты вполне пригодны для переплавки. Значительное извлечение золота в сравнительно богатые про-

Таблица 4

Показатели электросепарации некоторых видов соров

Виды отходов	Продукты	Выход, %	Извлечение, %	
			золота	серебра
Шлаки	Концентрат	3,0	46,0	45,0
	Промпродукт	2,6	21,8	13,2
	Хвосты	73,6	24,4	27,3
	Ила	20,8	7,8	14,5
Магнезит	Концентрат	7,3	48,7	28,0
	Промпродукт	5,5	12,0	19,7
	Хвосты	66,5	15,1	19,5
	Ила	20,7	24,2	32,8
Шамот	Концентрат	4,8	32,4	23,3
	Промпродукт	1,4	16,5	23,9
	Хвосты	79,8	31,9	39,6
	Ила	14,0	19,5	13,2
Строитель- ный сор	Концентрат	5,5	30,0	25,0
	Промпродукт	1,4	5,4	7,3
	Хвосты	70,1	23,6	30,0
	Ила	23,0	36,0	37,7
Капели	Концентрат	1,2	21,0	6,5
	Промпродукт	0,5	3,3	6,0
	Хвосты	73,4	42,0	85,1
	Ила	24,9	33,7	2,4

дукты достигается при электросепарации магнезита, шамота и строительных соров.

Наиболее упорными в смысле возможности первичного извлечения благородных металлов являются цементная медь и пыль электрофильтров. Однако с этими отходами связано лишь около 10% благородных металлов от общего их количества, аккумулируемого сорами.

Большое разнообразие вещественного состава отдельных видов отходов и весьма различные формы содержания в них благородных металлов затрудняют применение унифицированной схемы для их переработки.

Применение амальгамации и электросепарации для первичной переработки отдельных видов соров позволяет существенно повысить общее извлечение благородных металлов и сократить сроки их реализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Храмченко С. И. Методы изучения вещественного состава технологических проб золотосодержащих руд. Научн. труды, вып. 13. Ирриредмет. Госгортехиздат, 1965.
2. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Металлургиядат, 1952.
3. Уткин Н. И., Пыжов С. С. Способ переработки железистых шлаков аффинажного производства, содержащих благородные металлы. «Цветная металлургия», 1965, № 7.
4. Беляцкий Д. Е. Избранные труды, т. I. Изд. АН СССР, 1958.
5. Фридман И. Д. Исследование причин больших потерь серебра и золота в капелях. Вопросы анализа благородных металлов. Новосибирск, 1963.

И. Ф. ГОРЮНОВА

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЦИАНИСТЫХ И ТИОМОЧЕВИННЫХ РАСТВОРАХ

Несмотря на то, что в опубликованной литературе описаны методы определения золота в различных как богатых, так и бедных материалах [1, 2], анализу малых количеств золота в цианистых и тиомочевинных растворах уделено мало внимания. Поэтому в нашей лаборатории была поставлена задача: освоить и разработать метод определения золота в технологических растворах в количестве от десятых долей до 10 мг/л. Объем растворов для анализа был ограничен 25—1 мл. В процессе цианирования руд вместе с золотом в раствор могут переходить медь, цинк, железо и другие элементы в количествах несколько больших, чем золото. Все это затрудняло выбор метода.

Самыми перспективными для определения малых количеств элементов являются фотометрические методы анализа (колориметрия, флуориметрия), к главным достоинствам их относятся: большая чувствительность, позволяющая определять 0,1—0,001 мг/л, специфичность реагентов и простота определения. Был выбран метод И. А. Блюма и И. А. Ульяновой, предложенный для определения золота в рудах [3]. Метод основан на извлечении толуолом хлористого комплекса трехвалентного золота с кристаллическим фиолетовым и фотометрировании окрашенного комплекса. Золото от таллия, железа и других мешающих элементов отделяют путем осаждения его гидразинном и хлористым оловом на коллекторе теллуре. Метод прост в выполнении и обладает достаточной точностью.

С целью выявления возможностей метода, проверки и уточнения его применительно к указанным растворам нужно было проверить ряд факторов, влияющих на определение золота: зависимость от количества красителя, разбавления толуолом, влияние цианистых соединений меди, цинка, железа и др., а также разра-

ботать условия подготовки растворов к анализу, определить точность и чувствительность.

Опыты проводились со стандартным раствором, содержащим 5 мкг/мл золота. Этот раствор применялся при построении калибровочной кривой и при проверке влияния красителя и разбавления толуолом. При уточнении влияния мешающих элементов и при разработке условий подготовки проб к анализу использовались технологические растворы: 1) раствор, содержащий 5,8 мкг/мл золота и 0,03% NaCN; 2) раствор, содержащий 5 мкг/мл золота и 2—3% тиомочевины.

Последовательной экспериментальной проверкой перечисленных факторов было установлено, что для образования окрашенного комплекса золота достаточно прибавлять 1 мл красителя (с содержанием 2 мг/мл) в интервале количества золота 1—15 мкг в колориметрируемом растворе. Если содержание золота выше 15 мкг, нужно повторить определение из меньшей aliquотной части основного раствора. Если же при колориметрировании окраска комплекса золота с кристаллическим фиолетовым остается интенсивной, проводят разбавление его толуолом в соотношении 1:1; 1:5; 1:10. Такое разбавление не сказывается на результатах определения золота.

Как известно, самыми устойчивыми комплексами золота являются цианистые и тиомочевинные. Для полного их разрушения и перевода в хлориды существует ряд способов [4, 5]. Наиболее удобно и надежно разрушение цианида проводить под действием царской водки при нагревании (90—100°С) и выпаривании досуха. Тиомочевинные растворы следует обрабатывать равным объемом царской водки на холоде, после прекращения реакции выпаривать 2—3 раза на водяной бане досуха с той же кислотой. Кроме этого можно разрушать тиомочевину действием азотной и серной кислот, азотной кислотой и перекисью водорода и др.

Надежность предлагаемых способов разрушения проверяли на технологических цианистых и тиомочевинных растворах. Полученные результаты определения золота приведены в табл. 1 в сопоставлении с данными спектрально-оптического метода и полностью подтверждают правильность выбранных способов разрушения цианистых и тиомочевинных растворов.

Влияние цианистых соединений цинка, меди и железа при определении золота проверялось на чистых солях с содержанием цинка 30—150 мкг/мл; меди 40—210 мкг/мл; железа 90—180 мкг/мл и золота 5,8 мкг/мл (табл. 2).

Данные показывают, что увеличение концентрации солей меди, цинка и железа понижает результаты определения золота. При больших концентрациях указанных элементов целесообразно золото отделять путем соосаждения его с теллуридом из солянокислой среды в присутствии восстановителей гидразина и хлористого олова [3].

После уточнения всех интересующих вопросов методика определения золота в цианистых и тиомочевинных растворах проверялась на точность и чувствительность [6, 7].

Таблица 1
Результаты определения золота

№ пробы	Содержание золота, мг/л	
	Химический	Спектрально-оптический
Цианистые растворы		
1	0,03; 0,06	0,05
2	2,9; 2,9; 3,0	3,4
3	0,68; 0,77	0,7
4	4,2; 4,4	4,7
5	5,75; 5,81	5,75
6	6,5; 6,35	6,4
7	3,1; 3,3	3,5
8	0,24; 0,26	0,23
9	2,5; 2,8	2,6
10	7,1; 6,89	7,2

Тиомочевинные растворы

11	1,7; 1,6	1,8
12	3,0; 3,15	2,7
13	0,5; 0,48	0,58
14	0,4; 0,45	0,4
15	0,5; 0,55	0,59
16	1,5; 1,6	1,6
17	0,4; 0,38	0,31
18	0,2; 0,19	0,2
19	2,1; 1,96	1,9
20	0,3; 0,32	0,3

Рис 1. Зависимость относительной квадратичной ошибки v определения золота от концентрации его в растворе

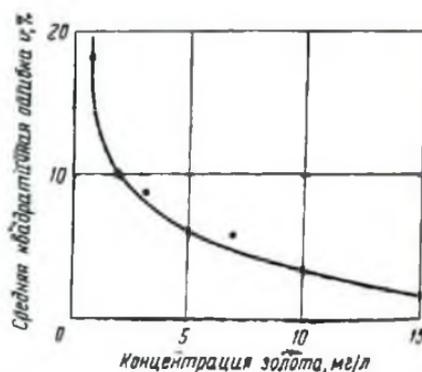
Точность методики устанавливали с помощью стандартных растворов. Результаты, приведенные в табл. 3 и на рис. 1, показывают, что относительная квадратичная ошибка (коэффициент вариации v) зависит от концентрации золота и уменьшается от 17,7% при концентрации 1 мг/л до 1,57% при концентрации 15 мг/л.

Вычисленный из опытных данных коэффициент вариации включает в себя ошибку пробоотбора, а также ошибки, возника-

Таблица 2
Определение золота в присутствии мешающих элементов

Au	Введено, мкг/мл			Найдено, мкг/мл
	Cu	Zn	Fe	
5,8	—	—	—	5,78
5,8	42	—	—	5,69
5,8	—	30	—	5,66
5,8	—	—	90	5,72
5,8	42	30	30	5,7
5,8	210	—	—	5,56
5,8	—	150	—	5,41
5,8	—	—	180	5,62
5,8	210	150	180	5,43
5,8	210	150	180	5,75*
5,8	210	150	180	5,78*

* Золото осаждено с теллуридом.



още при разрушении тиомочевины, циан-иона, выпаривания раствора, растворения, фотоколориметрирования и ряд других.

Чувствительность определения рассчитывалась по результатам серии «холостых» опытов и оказалась равной 0,05 мг/л.

Для повышения производительности труда аналитика реко-

Таблица 3

Точность определения золота по предлагаемой методике с кристаллическим фиолетовым

Взято золота, мг	Найдено золота, мг	Относительная квадратичная ошибка, %
1	0,92; 0,7; 1,2; 1,05; 1,0; 0,78; 1,0	17,7
2	2,07; 2,0; 1,9; 2,4; 2,25; 2,15; 2,25; 1,9; 1,95	10,1
3	3,5; 3,35; 3,17; 2,97; 3,3; 3,0; 2,96; 3,0	8,8
5	4,76; 5,4; 4,6; 5,25; 5,0; 5,25; 4,7; 5,28	6,2
7	6,95; 6,75; 7,75; 6,85; 7,3; 7,25; 7,0; 7,57	5,7
10	10; 9,9; 10,6; 10,4; 9,87; 9,95; 10,3; 10,3	3,2
15	14,8; 15; 14,89; 14,5; 15,2; 15,2; 15,15; 14; 14,9	1,57

мендуем проводить экстракцию в 8—10 цилиндрах с притертыми пробками емкостью 55 мл при одновременном встряхивании вместо предложенных И. А. Блюмом двух делительных воронок. Количество применяемых реактивов при этом может быть сокращено в два раза.

Рекомендуется следующий ход анализа:

Взятие навески (аликвота) из раствора*.

Ожидаемое количество золота, мг/л	Аликвотная часть, мл
0,07	25
0,25—1	10
1—2	5
2—5	1
10 и выше	Аликвот исходного раствора доводят водой до объема 25—50 мл и после перемешивания берут определенную часть раствора.

* Цианистые растворы берут пипеткой с грушей.

Взятую аликвотную часть помещают в стакан емкостью 50 мл для тиомочевинных растворов 100 мл), прибавляют 5 мл свежеприготовленной царской водки и упаривают на водяной бане осуха. К тиомочевинным прибавляют царскую водку в количестве, равном объему исследуемого раствора. После прекращения урной реакции помещают на водяную баню и 2—3 раза упаривают досуха с той же кислотой.

Сухой остаток смачивают 4 каплями царской водки (1:1), обавляют 1 мл FeCl₃ (смесь 50 мл концентрированной соляной

кислоты с 50 мл 5%-ного раствора FeCl_3 и 1 каплю H_2O_2 . стакан помещают на водяную баню и упаривают до половины объема. Затем из бюретки (или пипетки) добавляют 1,25 мл HCl 1:1, 3—4 капли H_2O_2 и переносят содержимое в цилиндр с притертой пробкой емкостью на 55 мл, доводят водой до 20 мл (метка на цилиндре), прибавляют 1 мл кристаллического фиолетового (0,2% водный раствор), сразу же 12,5 мл толуола и экстрагируют 1 мин. Как только жидкости расслоятся, сухой пипеткой с

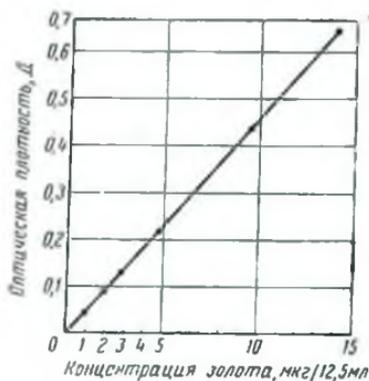


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации золота (краситель кристаллический фиолетовый)

грушей оттягивают толуольную вытяжку в сухую пробирку емкостью 10 мл с пробкой. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность на ФЭКМ с зеленым светофильтром или на ФЭК-Н-57 со светофильтром № 5 в кювете 20 мм на левом барабане. Раствором сравнения служит толуол. Для построения калибровочной кривой готовят основной стандартный раствор: 0,1040 г золота 96 пробы помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 мл царской водки, после растворения золота доводят до метки водой. 1 мл раствора содержит 1 мг золота. Последовательным разбавлением основного раствора получают рабочий раствор с содержанием 5 мкг/мл. Далее в стаканчики емкостью 50 мл отбирают пипеткой рабочий раствор в количествах 0; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 1,4; 2,0; 3,0; 4,0 мл с содержанием золота 0; 1; 2; 3; 5; 7; 10; 15; 20 мкг, выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в 4 каплях царской водки 1:1, добавляют 1 мл FeCl_3 , 1 каплю H_2O_2 и далее поступают как при анализе проб. Кривая зависимости оптической плотности от концентрации золота показана на рис. 2.

Расчет производят по формуле:

$$Au \text{ мкг/л} = \frac{\gamma \cdot 1000 \cdot 1030}{10^6 a}$$

где γ — количество мкг золота, найденное по калибровочной кривой,

a — аликвотная часть основного раствора, мл.

В случае разведения числитель умножают на объем и делят на 12,5 мл (колориметрируемый объем толуола).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. Изд-во «Наука», 1965.

2. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд-во «Мир», 1960.

3. Блюм И. А., Ульянова И. А. Фотометрический метод определения золота с кристаллическим фиолетовым в рудах. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 7. Госгеолтехиздат, 1963

4. Судилловская Е. М. «Заводская лаборатория», 16, 1312, 1950.

5. Агеев В. Г. и Петренко В. М. Новые способы определения золота в цианистых растворах. Отраслевое бюро технической информации, вып. 44—45, 1955.

6. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960

7. Doeffel K. Z. anal. chem., 185, 1962.

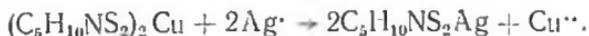
И. Ф. ГОРЮНОВА

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ

Для определения малых количеств серебра в технологических цианистых растворах, содержащих золото в соотношениях $Ag : Au = 1 : 1; 1 : 2; 2 : 1$ и другие цветные металлы (Fe, Cu, Zn и т. д.) потребовался быстрый и достаточно точный метод.

В связи с этим была поставлена задача освоить и разработать метод определения серебра в количестве от десятых долей до 30 мг/л в объеме 25—1 мл технологического раствора.

Из методов, предложенных различными авторами [1—3] для определения серебра, привлек внимание метод Красильниковой Л. Н. и др. [1], основанный на реакции обесцвечивания диэтилдитиокарбонатного (ДИЭ)* комплекса меди под действием ионов серебра в ацетатном буферном растворе (рН=4):



Метод достаточно специфичный и чувствительный был использован для определения серебра в технологических цианистых растворах.

С целью выяснения возможностей метода, а также проверки и уточнения его было предпринято настоящее исследование применительно к анализу цианистых растворов.

На основании эксперимента удалось сократить длительность анализа путем введения в существующую методику некоторых изменений:

1. Для экстракции вместо делительной воронки [1] предложены пробирки с притертыми пробками емкостью 55 мл. Одновременно можно обрабатывать 8—10 проб. Количество реактивов при этом сокращается в два раза.

2. Экстрагент четыреххлористый углерод вследствие его ядовитости и быстрого испарения заменен толуолом. Такая замена

* ДИЭ — диэтилдитиокарбамат.

не отражается на результатах анализа и упрощает работу. Для экстракции использовался раствор смеси, состоящий из 185 мл толуола и 15 мл диэтилдитиокарбамата меди.

3. Для подсчета содержания в пробах была построена кривая в диапазоне концентраций от 3,7 до 60 мкг/мл серебра вместо рекомендуемых двух калибровочных кривых в интервале концентраций от 4 до 20 мкг и от 10 до 70 мкг.

4. При анализе обезметаленных цианистых растворов с содержанием серебра 2 мг/л и меньше использован метод добавок (см. табл. 4). С этой целью в исходные растворы и «холостую пробу» введено определенное количество стандартного раствора серебра (добавка) и проведен анализ, как указано в методике. Истинное содержание серебра рассчитано по разности полученных результатов: (проба + стандарт) — (холостая проба + стандарт).

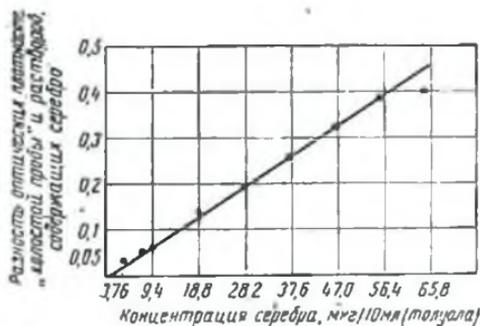


Рис. 1. Калибровочная кривая для определения серебра

Определение серебра проведено на фотоколориметре ФЭК-Н-57 при светофильтре № 3 (453 мкм), в кювете 20 мм.

Параллельно определению серебра в исходных растворах проводится анализ холостой пробы. В растворе холостой пробы серебро отсутствует и добавленная к ней толуольная смесь в таком же количестве, как и к исследуемым растворам, оказывается наиболее интенсивно окрашенной в желтый цвет.

Чтобы получить в этом случае калибровочную кривую обычного вида, ее построили в координатах: разность оптических плотностей холостой пробы и исследуемого раствора — концентрация серебра (рис. 1). Соответствующие данные для построения калибровочной кривой приведены в табл. 1.

При колориметрировании в левый и правый кюветодержатели поставлены кюветы с толуолом. Оптическими клиньями стрелку гальванометра привели к 0. Затем в левом кюветодержателе заменили толуол испытуемым раствором и снова привели стрелку гальванометра к 0 при помощи барабана. Так же измеряли оптическую плотность холостой пробы. Отсчет производили по шкале левого барабана.

Не располагая стандартными образцами с серебром, опробование методики проведено с помощью типовых растворов:

а) для построения калибровочной кривой и при установлении точности определения применен раствор азотиокислого серебра, содержащий 9,4 мкг/мл (титр установлен весовым методом);

Таблица 1

Данные для построения калибровочной кривой при определении серебра

Введено серебра, мкг	Разность оптических плотностей холостой пробы и стандартных растворов*			Среднее значение разностей оптических плотностей
	1	2	3	
3,76	30	28	27	28
7,52	55	49	52	52
9,40	68	60	63	63
18,80	128	126	129	129
28,20	191	189	189	189
37,60	254	249	253	252
47,00	313	314	314	314
56,40	376	373	374	374

* Определение серебра проведено в разные дни.

б) при определении условий подготовки проб к анализу и установлении воспроизводимости использован технологический цианистый раствор, содержащий 16 мкг/мл серебра и 0,14% NaCN;

в) при уточнении влияния золота на определение серебра использованы растворы, содержащие серебро и золото в соотношениях 16 : 15; 16 : 30; 16 : 7,5 мкг/мл и 0,03% NaCN.

Известно, что цианистые соединения серебра при действии щелочных кислот разлагаются с выделением HCN [5]. Поэтому было проведено сравнение двух способов разрушения цианиона:

1. Обработка азотной кислотой при нагревании и упаривание до 1 мл.

2. Обработка азотной, а затем серной кислотой 1:1 при нагревании и упаривании до 0,5—1 мл.

В табл. 2 приведены сравнительные данные, полученные с применением двух способов разложения.

Таблица 2

Результаты определения серебра после разрушения цианиона

Взято серебра, мкг/мл	Найдено серебра, мкг/мл	
	Способ разложения	
	HNO ₃	HNO ₃ + H ₂ SO ₄ (1:1)
16	14,7; 12,2; 15,23; 14,35; 13,75	15,75; 16,13; 15,9; 16,06; 15,69
реднее	14,04	15,9

Приведенные в табл. 2 результаты определения серебра показывают, что более полное разрушение цианиона происходит при

обработке азотной и серной кислотами. Если исходные растворы содержат тиомочевину, обработку их проводят так же, соблюдая осторожность при окислении.

Определению серебра по этому методу мешают катионы, вытесняющие медь из ее комплекса диэтилдитиокарбамата при $pH = 3,7$. Так, большие количества меди затрудняют реакцию до полного ее прекращения. Влияние меди устраняют добавлением комплексона III из расчета 8 г комплексона III на 1 г меди. Кобальт, никель, железо, свинец, цинк в количестве до 120 мг не мешают колориметрированию. Ионы золота и палладия в условиях опыта также вытесняют медь и образуют при этом соединения, окрашенные в слабо желтый цвет [2].

В табл. 3 даны результаты определения серебра предлагаемым методом в технологических цианистых растворах, содержащих золото.

Таблица 3

Результаты фотоколориметрического определения серебра в технологических цианистых растворах, содержащих золото

Взято, мкг/л		Соотношение Ag/Au	Число определений	Найдено Ag, мкг/л	
Ag	Au			Интервал концентраций	Среднее арифметическое
16	7,5	2:1	5	15,46—16,4	15,93
16	15	1:1	5	15,43—16,12	15,87
16	30	1:2	5	15,80—17,10	16,30

Приведенные в табл. 3 результаты показывают, что серебро можно определять при наличии золота в указанных соотношениях металлов, применяя обработку проб растворами азотной и серной кислот.

Предложенный метод определения серебра в технологических цианистых растворах оценен путем сопоставления результатов, полученных химическим и спектрально-оптическим методами (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что расхождения в результатах, полученных двумя различными методами, в большинстве случаев невелики.

Точность и воспроизводимость предлагаемой методики определения серебра в цианистых растворах проверялись на типовых растворах. Точность методики выражалась относительной средней квадратичной ошибкой определения [4], которая рассчитывалась по формуле

$$S = \frac{\sigma_x \cdot 100}{x}, \quad (1)$$

Сравнительные результаты определения серебра различными методами

№ пробы	Содержание Ag, мг/л		№ пробы	Содержание Ag, мг/л	
	1	2		1	2
1	0,13; 0,17	0,08; 0,10	10	0,77; 0,76	0,80
2	0,23; 0,29	0,3; 0,36	12	1; 0,99; 1,03	1; 0,92
3	0,13; 0,09	0,12; 0,12	13	0,42; 0,40	0,4; 0,4
4	0,13; 0,13	0,1; 0,11	14	1,19	1,07
5	0,30	0,34; 0,33	15	1,36	1,22
6	0,59; 0,55	0,48	16	0,84; 0,86	0,90
7	0,52; 0,58	0,5; 0,6	17	1,34; 1,35	1,25
8	0,89; 0,80	0,74	18	0,23	0,22
9	1,3; 1,33	1,48	19	2,23; 2,10	—
10	2,1; 2,01	2,2; 2,4			

Примечание. 1—данные химического анализа; 2—данные спектрально-оптического метода.

где S — относительная средняя квадратичная ошибка, %;
 \bar{X} — среднее (или истинное) значение определяемой величины;
 σ_x — дисперсия — величина наиболее вероятного отклонения определяемой величины от истинного ее значения.

Дисперсия вычислялась на основе серии опытов по определению серебра в цианистых растворах. Вычисление произведено по формуле

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \quad (2)$$

где x_i — результат данного измерения;

n — число измерений.

Так как относительная квадратичная ошибка зависит от концентрации определяемого элемента, она рассчитывалась отдельно для нескольких значений концентраций, затем строился график зависимости (рис. 2). Используя такой график, можно заранее предвидеть, какова будет ошибка определения при той или иной концентрации.

Данные, помещенные в табл. 5 и рис. 2, показывают, что относительная квадратичная ошибка определения зависит от концентрации серебра и уменьшается от 5% до 1,4% при изменении концентрации от 4 до 56 мг/л.

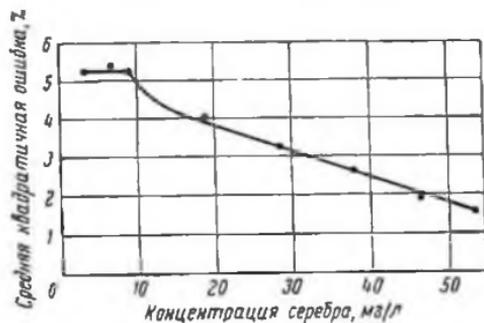


Рис. 2. Зависимость средней квадратичной ошибки определения от концентрации серебра в растворе

Величина случайных ошибок, т. е. воспроизводимость оценивается путем многократного определения серебра из одной и той же пробы. Мерой воспроизводимости служит относительная квадратичная ошибка. В табл. 6 показаны результаты определе-

Таблица 5

Точность методики определения серебра с диэтилдитиокарбаматом меди

Взято серебра, мг/л	Найдено серебра, мг	Относительная квадратичная ошибка, %
3,76	4,14; 3,76; 3,76; 4,14; 3,57; 3,58; 3,57	5,1
7,52	7,42; 7,9; 7,33; 7,9; 6,90; 7,33; 7,05	5,2
9,40	9,4; 9,96; 9,21; 9,96; 10,15; 9,05	5,1
18,80	18,8; 18,05; 17,85; 18,99; 17,95; 19,5; 18,05	3,91
23,20	23,2; 28,2; 23,1; 28,1; 26,5; 27,2; 27,2	3,2
37,60	37,6; 37,8; 37,6; 37,79; 35,4; 37,69	2,6
47,0	46,2; 47; 46,2; 46,9; 45,5; 47,7	1,9
56,40	55,46; 56,12; 56,4; 55,46; 55,46; 55,8	1,39

ния серебра из 20 параллельных навесок, взятых из раствора, содержащего 16 мг/л серебра.

Таблица 6

Воспроизводимость по результатам многократного определения серебра в одной пробе

Взято серебра, мг/л	Найдено серебра, мг/л	Дисперсия и ошибка
16	16,17; 16,17; 15,98; 16,07; 16,07; 15,98 16,35; 14,85; 16,35; 15,79; 15,79; 16,35; 16,35 17,46; 14,5; 14,9; 17,1; 15,98; 15,4; 16,13	$\sigma_x = 0,65$ $S = 4,1\%$

Помимо технологических цианистых растворов предложенная методика была с успехом использована при определении серебра в сплавах золотого-серебра и в минералах (галенитах).

На основании проведенных исследований предлагается следующая методика фотоколориметрического определения серебра в технологических цианистых растворах.

Ход анализа

Взятие навески (аликвота) из раствора (пользуются пипеткой с грушей)

Ожидаемое количество серебра, мг/л

Аликвотная часть, мл

Меньше 2

Определяют методом добавок

2

10

2—5

5

5—10

2

10—30

1

Более 30 мг/л

Берут аликвот исходного раствора, доводят водой до объема 25—50 мл и после перемешивания берут определенную часть раствора

Взятую аликвотную часть помещают в стакан емкостью 100 мл (без царяпин), прибавляют равный объем азотной кислоты без ионов хлора и оксидов азота и нагревают на плите (умеренного нагрева) до уменьшения объема до 2 мл. Затем прибавляют 6—10 мл серной кислоты (1:1) и упаривают до объема 0,5—1 мл. Выпаривать досуха ни с азотной, ни с серной кислотами не рекомендуется, так как результаты анализа получаются заниженные. После охлаждения очень тонкой струей воды обмывают стенки стакана (общий объем 5—7 мл), прибавляют 1 каплю метилоранжа и нейтрализуют 50%-ным раствором ацетата натрия (из капельницы) до перехода окраски из розово-красной в оранжево-желтую ($\text{pH}=4$). Нейтрализованный раствор переводят в пробирку с притертой пробкой емкостью 55 мл, стакан обмывают буферным раствором с $\text{pH}=4$ (11,5 мл ледяной уксусной кислоты и 5,44 г уксуснокислого натрия в 1 л раствора) и им же доводят до 20 мл (метка на пробирке). Затем приливают 10 мл смеси (15 мл основного раствора диэтилдитиокарбамата меди* и 185 мл толуола) и встряхивают 2 мин. Дают отстояться. Толуоловый слой отгивают сухой пипеткой (10—15 мл) с грушей в сухую пробирку с притертой пробкой емкостью 10 мл. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность.

Одновременно с пробой экстрагируют 20 мл буферного раствора с 10 мл разбавленного раствора диэтилдитиокарбамата меди. Находят разницу светопоглощения холостой пробы и исследуемого раствора по калибровочной кривой (см. рис. 1), определяют количество серебра в растворе. Для калибровочной кривой берут 3,8—60 мкг серебра (в виде азотнокислого серебра) в стаканчики емкостью 50—100 мл, прибавляют одну каплю метилоранжа, разбавляют водой до 5—7 мл, нейтрализуют 50%-ным раствором уксуснокислого натрия до $\text{pH}=4$ и переводят в пробирки с притертыми пробками (одновременно можно производить экстракцию в 8—10) и далее поступают так же, как при анализе проб.

* Основной раствор диэтилдитиокарбамата меди. Берут навеску 40 мг CuSO_4 в стаканчик емкостью 50 мл, растворяют в 40 мл воды, прибавляют аммиак 1:3 до $\text{pH}=9$ и переливают в делительную воронку на 250 мл, в нее же прибавляют 1,5 мл 10%-ного раствора ДНЭ натрия и экстрагируют толуолом частями по 20 мл. После расслаивания водный слой сливают в другую делительную воронку на 250 мл, а толуольный слой — в делительную воронку на 500 мл. Экстракцию ведут до тех пор, пока толуоловый слой не будет прозрачным. Собранные толуоловые экстракты два раза промывают водой по 20 мл, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и до метки доливают толуолом. Хорошо перемешивают и сливают в склянку из темного стекла. Хранить в темном прохладном месте. Для работы готовят разбавленный раствор (15 мл диэтилдитиокарбамата меди + 185 мл толуола) в день определения серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красильникова Л. Н., Ефимова М. Г., Пономарева Л. С. Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии. Сб. научных трудов, № 9 ВНИИцветмета. Изд-во «Металлургия», 1965.
2. Креймер С. Е., Ломехов А. С., Стогова А. В. ЖАХ, № 6, 1962.
3. Сеидел Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949.
4. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе веществ. Физматгиз, 1960.
5. Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов. Metallurgizdat, 1943.

И. Ф. ГОРЮНОВА

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ

В литературе известно несколько колориметрических методов определения алюминия [1—6]. Из реагентов особого внимания заслуживают стильбазо [2, 3] и алюминнон [4—6]. Стыльбазо с алюминием при $\text{pH}=5,2-5,6$ образует соединение розово-красного цвета. Колориметрическое определение алюминия с алюминноном основано на образовании соединения, окрашенного в ярко красный цвет, в ацетатном буфере при $\text{pH}=5,1-5,3$ после предварительного отделения мешающих элементов — железа, титана, ванадия, кремния, бериллия, а также фторидов, тартратов, фосфатов и значительных количеств сульфатов. Железо и титан отделяют путем осаждения фенилларсоновой кислотой при строгом соблюдении кислотности раствора ($\text{pH}=1,5-1,7$). В качестве индикатора применяют пентаметоксинкрасный. Отделение основной массы марганца производят осаждением аммиака из солянокислых растворов.

Апробирование методики с применением стильбазо на типовых растворах не дало положительных результатов.

Удовлетворительные данные были получены на типовых растворах и стандартных образцах при освоении метода определения алюминия с алюминноном, рекомендуемого группой авторов Кавказского института минерального сырья [4]. Метод обладает хорошей чувствительностью и воспроизводимостью, но слишком трудоемок. С целью повышения его экспрессности исследована возможность замены фенилларсоновой кислоты едким натром для отделения железа, титана и других элементов от алюминия. При этом алюминий переходит в раствор в виде алюмината. Такой способ более удобен и прост.

Для определения алюминия, перед добавлением алюминнона, в щелочном растворе устанавливалась кислотность ($\text{pH}=5,1-5,3$) путем выпаривания досуха аликвотной части, предварительно нейтрализовав ее кислотой.



При реакции нейтрализации образующийся хлористый натрий не влияет на определение алюминия. Так, в 50 мл раствора, содержащего 10 мкг Al_2O_3 , обнаружено 9,89 мкг его.

Полученный сухой остаток растворяли в соляной кислоте, как указано в прописи. Следы железа связывали аскорбиновой кислотой.

Надежность предлагаемого способа проверялась на стандартных образцах различного состава, содержащих большие количества кремния, железа, титана, цинка, кальция, меди и некоторых других металлов. Данные помещены в таблице и представляют средний результат из пяти параллельных определений.

Результаты определения алюминия по предлагаемой методике

Стандартный образец	Марка	Содержание Al_2O_3 , %		Отклонение, %	
		в образце	найдено	абсолютное	относительное
Известняк	59a	0,1	0,037	-0,003	3
Мартеновский шлак	80a	2,95	2,95	± 0	0
Доломит	60a	1,03	1,08	+0,05	4,85
Марганцевая руда	44a	1,29	1,40	+0,11	8,52
Железная руда	36	1,28	1,32	+0,04	3,1
Железная руда	16	1,11	1,17	+0,06	5,4
Динас	56a	0,63	0,63	± 0	0
Титано-магнетитовая руда	154	2,82	2,80	-0,02	0,7

Как показывают данные таблицы, полученные результаты вполне согласуются с содержанием алюминия в стандартных образцах.

Ниже приводится описание видоизмененной методики определения алюминия с алюминоновым лаком.

Ход анализа

Алюминий можно определять по двум вариантам. При определении в общем ходе анализа раствор, полученный после полного разложения навески 0,1—1 г общепринятыми методами*

* Железные и карбонатные руды обрабатывают соляной кислотой. Отфильтрованный нерастворимый остаток озоляют, обрабатывают плавиковой и серной кислотами. Сухой остаток сплавляют с пиросульфатом калия и растворяют в соляной кислоте. Солянокислый фильтрат и раствор переносят в мерную колбу и доливают до метки водой.

Силикатные и титаномагнетитовые руды разлагают плавиковой и серной кислотами, сухой остаток сплавляют с содой или пиросульфатом калия. Плав растворяют в соляной кислоте, переносят в мерную колбу и доливают до метки.

(полностью или aliquотную часть его в зависимости от ожидаемого содержания алюминия), осторожно при помешивании вливают в стакан (без царянки), содержащий 100 мл кипящего 3%-ного раствора щелочи. Смесь кипятят 5—10 мин.

Для определения алюминия из отдельной навески производят сплавление 0,1—1 г пробы в железных тиглях с 3 г едкого натра (в случае трудно разлагаемых руд сплавление проводят со смесью 3 г NaOH + 2 г Na₂O₂). Сплав выщелачивают горячей водой, кипятят 5—10 мин.

Охлажденный щелочной раствор переводят в мерную колбу емкостью 200 мл и доводят до метки водой. После перемешивания (концентрация в растворе должна быть ~1—1,5% NaOH) осадок гидроокиси отфильтровывают через сухой фильтр «белая лента» в сухую колбу. Из фильтрата берут aliquотную часть в количестве 1—5 мл в стаканчик емкостью 50 мл. Содержимое в стаканчике нейтрализуют соляной кислотой и выпаривают на водяной бане досуха.

Сухой остаток растворяют в 1,5 мл 0,2 н. соляной кислоты, приливают 20 мл горячей воды при температуре 70—80°C, 1 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты, закрывают часовым стеклом и помещают в круто кипящую ванну на 5 мин. Затем стакан вынимают и в горячий раствор при помешивании быстро приливают из бюретки (или цилиндра) 7,5 мл раствора алюмининового лака. Целесообразно работать одновременно не более чем с 12—15 растворами, чтобы не допускать охлаждения перед добавлением алюминина, строго соблюдать последовательность приливания реактивов.

Для усиления окраски комплекса стакан точно на 3 мин помещают в кипящую ванну (контроль — песочные часы), после чего быстро охлаждают, так как при медленном охлаждении интенсивность окраски уменьшается; переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

Оптическая плотность лака, полученного в указанных условиях, пропорциональна концентрации алюминия и не изменяется в течение 2 ч, если в 50 мл раствора содержится от 5 до 50 мкг Al₂O₃. При более высоком содержании алюминия устойчивость окраски резко уменьшается.

Оптическую плотность раствора измеряют с помощью фотокolorиметра ФЭК-Н-57 с зеленым светофильтром (№ 4) в кювете с рабочей длиной 20 мм. Фотометрирование производят на левом барабане.

Для этого в кюветодержатели в левой и правой части ставят кюветы с раствором сравнения и приводят оптическими клиньями стрелку гальванометра к 0. Затем в левый кюветодержатель ставят вместо раствора сравнения испытуемый раствор и снова приводят стрелку гальванометра к 0 при помощи левого барабана. Процентное содержание алюминия рассчитывают по калибровочной кривой. Параллельно определению ведут холостую пробу с

всеми реактивами, полученную оптическую плотность вычитают из плотности раствора пробы.

Раствор сравнения, применяемый при фотоколориметрировании, как при анализе проб, так и при построении калибровочной кривой готовят так же, как эталонные растворы, только без добавления алюминия.

Для построения калибровочной кривой в стаканы емкостью 50 мл вносят 0,5; 1; 2; 3; 5; 7; 10 мл типового раствора, содержащего 10 мг Al_2O_3 в 1 мл и выпаривают. Сухой остаток растворяют в 1,5—0,2 н соляной

кислоте, прибавляют 20 мл горячей воды ($t = 70-80^\circ C$) и дальше поступают так же, как описано в ходе анализа.

Зависимость оптической плотности окрашенных растворов от концентрации алюминия показана на рис. 1.

Расчет содержания алюминия в пробе

$$\% Al_2O_3 = \frac{\gamma V 100}{10^{-6} H a}$$

где γ — количество мг, найдено по кривой;

V — общий объем, мл;

H — навеска, г;

a — аликвотная часть раствора, мл.

Приготовление реактивов производится по прописи [4].

Раствор алюминия в ацетатном буфере (лак) готовят, растворяя 500 г ацетата аммония в литре теплой дистиллированной воды. К раствору добавляют 80 мл ледяной уксусной кислоты, перемешивают и фильтруют в мерную колбу емкостью 2 л. Отдельно растворяют 1 г алюминия в 50 мл дистиллированной воды, содержащей 2—3 капли аммиака (1:20) и вливают в ту же колбу. Затем растворяют 2 г бензойной кислоты в 20 мл метилового спирта и вливают в буферный раствор, доливают водой до метки и тщательно перемешивают (раствор А). Берут 10 г желатин (х. ч.), растворяют при помешивании в 300 мл воды при температуре не выше $55^\circ C$ и фильтруют через складчатый фильтр в мерную колбу емкостью 1 л. Для лучшего фильтрования стакан с желатиной помещают в воду, нагретую до $50-55^\circ C$. Фильтр промывают 1—2 раза теплой водой. Раствор в колбе доводят до метки водой и хорошо перемешивают (раствор Б).

Раствор А переносят в 3-литровую посуду из темного стекла, обернутую черной бумагой, и туда же приливают при помешивании раствор Б. Температура смешения растворов должна быть

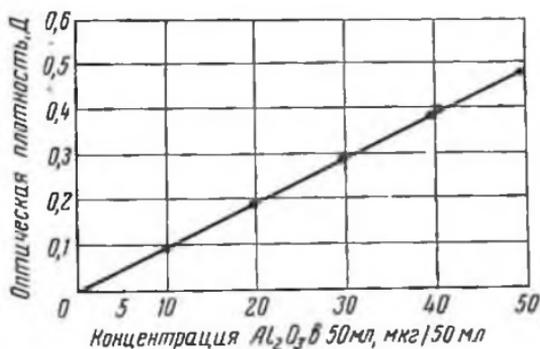


Рис. 1. Калибровочная кривая для определения алюминия с алюмином.

не ниже 25°С. Закрытую колбу хранят в темном месте. Через три дня раствор годен для употребления. При соблюдении указанных правил лак устойчив в течение 3—4 месяцев.

Для типового раствора алюминия (запасного) 0,0529 г металлического алюминия (99,99%) растворяют в 10 мл концентрированной соляной кислоты и упаривают до влажных солей. К остатку приливают 10 мл той же кислоты, 50—60 мл воды, кипятят 1—2 мин, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают до метки водой. 1 мл запасного раствора содержит 100 мкг Al_2O_3 . Рабочий раствор готовят следующим образом: 10 мл запасного раствора переносят в мерную колбу емкостью на 100 мл и доливают до метки соляной кислотой (1:100). 1 мл раствора содержит 10 мкг Al_2O_3 .

Хорошее совпадение между результатами параллельных определений алюминия при содержании его в пределах 0,1—3% было получено при анализе большого количества проб разного состава и в продуктах обогащения, а также при фазовом анализе кремнеалюминиевых сплавов.

За один рабочий день можно выполнить 25—30 определений алюминия.

Применение едкого натра вместо фенолкарбоновой кислоты для отделения железа, титана и других элементов значительно упростило методику, сократило время выполнения анализа.

Метод внедрен в практику работы лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд-во «Мир», 1964.
2. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. Сб. научных трудов ГИИЦВЕТМЕТА № 12. Metallurgizdat, 1956.
3. Бабко А. К., Филипенко А. Т. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951.
4. Долаберидзе Л. Д., Политова Ю. В., Гвелесиани Т. Л., Джапашвили А. Г. «Заводская лаборатория», 1964, № 12.
5. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1954.
6. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1959.

С. В. ЛОНЦИХ, Я. Д. РАЙХБАУМ

МЕТОДИКА ПРЯМОГО СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Fe, Al, Mg, Si, Ca, Pb и Bi В МОЛИБДЕНИТАХ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Молибденит высокой чистоты (природный дисульфид молибдена MoS_2) получают в результате очистки молибденовых концентратов.

В связи с широким использованием молибденита в технике,

В последнее время значительно возросли требования к чистоте этого материала. Химический состав дисульфида молибдена высокой чистоты должен соответствовать нормам, указанным в табл. 1.

Таблица 1

Предельные нормы содержания основного компонента и примесей в молибденидах высокой чистоты, по техническим условиям

MoS ₂	Содержание примесей не более							
	SiO ₂		CaO		MgO		R ₂ O ₃ *	
	%	% расхождения, абс.	%	% расхождения, абс.	%	% расхождения, абс.	%	% расхождения, абс.
Не ниже 99,5	0,1	0,01	0,1	0,01	0,05	0,005	0,25	0,03

* R₂O₃ — сумма окислов Fe₂O₃, Al₂O₃, PbO₂, Bi₂O₃.

Таким образом, допустимая погрешность при определении примесей лежит в пределах от 10 до 20% (относительная ошибка).

Методы химического анализа молибденидов высокой чистоты весьма трудоемки и не удовлетворяют требованиям производства из-за их длительности и недостаточной точности. В связи с этим перед лабораторией физических методов анализа Ирригационного института была поставлена задача: разработать методику прямого спектрографического определения указанных примесей в молибденидах.

В литературе не встречается сведений о методиках, разработанных для прямого спектрографического определения примесей в природном дисульфиде молибдена. В то же время имеется ряд работ, связанных с определением некоторых элементов в сплавах на молибденовой основе, в металлическом молибдене и других материалах [1—3 и др.].

Сложный спектр молибдена создает затруднения при разработке методики определения малых количеств примесей, которые можно преодолеть, создав при анализе условия, способствующие ослаблению интенсивности линий молибдена. Последнее достигается за счет введения в рабочую смесь угольного порошка, способствующего образованию труднолетучих карбидов молибдена.

В то же время использование только одного угольного порошка для разведения молибденидов при анализе, не позволяло добиться удовлетворительной воспроизводимости определений элементов примесей. Поэтому в графитовый порошок нами добавлялись окислы и другие соединения элементов, имеющих невысокий потенциал ионизации.

Были испытаны соединения CaO , Na_2CO_3 , NaCl , Ga_2O_3 . Сравнение их действия на интенсивность спектральных линий показало, что введение в пробы 2% Ga_2O_3 позволяет получить удовлетворительные по чувствительности и точности результаты определений. Как было показано Е. С. Костюковой [5], при меньших концентрациях галлия эффект от введения буфера является недостаточным. В присутствии галлия горение дуги происходит бо

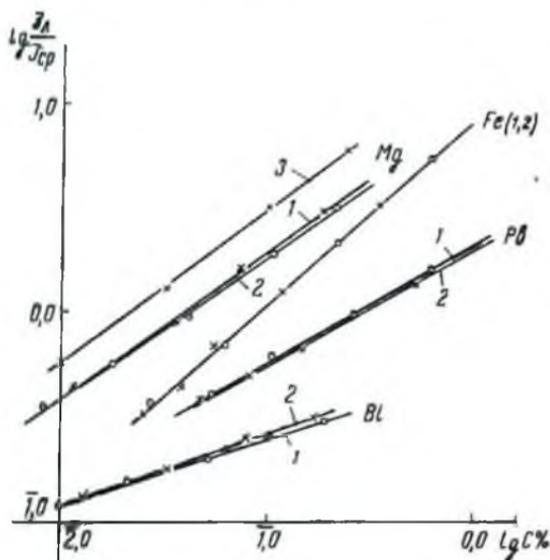


Рис. 1. Градуировочные графики для определения Bi , Pb , Mg и Fe , построенные по трем сериям эталонов:

1 — I серия А, 2 — II серия Б, 3 — III серия В

1. Се
- Изд-во «М
2. Ант
- трудов ГИ
3. Ба т
- дат, 1951.
4. Дс
- Д ж а л и
5. Г

по неор
6. Ре стабильно в течение 40—50 сек, т. е. времени, необходимого для испарения галлия из образца. Таким образом, в итоге проведенных испытаний была выбрана рабочая смесь, состоящая из 97,5% чистого угольного порошка и 2,5% окиси галлия.

Одной из основных задач, которую пришлось решать при разработке методики анализа, явилось испытание пригодности различного типа эталонов.

При выполнении настоящей работы использованы три способа приготовления эталонов. Первый из них заключался в выборе в качестве головного образца и разбавителя таких материалов, которые по общему химическому составу и физическим свойствам полностью соответствовали анализируемым пробам. С этой целью для эталонирования выбирались молибдениты различной чистоты, поступающие на анализ в лабораторию (эталон типа А).

Второй прием (Б) заключался в приготовлении синтетических

эталон, при этом в качестве основы выбирался молибденит высокой чистоты с наименьшим содержанием примесей. Эталонируемые элементы вводились в него в виде соответствующих окислов. Учет содержания примесей в основе производился с помощью способа добавок.

Третий способ (В) также заключался в приготовлении синтетических эталонов, но при этом в качестве основы использовался молибденовый ангидрид.

Основные затруднения, связанные с применением первого способа, заключаются в том, что установление «истинного» содержания эталонируемых элементов, требует участия в проведении химических определений нескольких лабораторий.

Второй и третий приемы приготовления эталонов просты в исполнении, но влияние химической связи элементов на интенсивность спектральных линий может приводить к значительным методическим ошибкам.

На рис. 1 и 2 проведено сравнение градуировочных сравнительных графиков для трех серий эталонов. Сравнение градуировочных графиков позволяет сделать заключение, что при анализе молибденитов высокой чистоты могут быть использованы как эталоны типа А, так и эталоны типа Б.

Эталоны, приготовленные введением окислов элементов в молибденовый ангидрид (тип В), не могут быть использованы при анализе. Смещение градуировочных графиков, построенных по указанным эталонам, связано, по-видимому, с различными формами соединений молибдена, составляющего основу для приготовления эталонов.

Краткое описание методики анализа

Методика основана на измерении относительной интенсивности спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения — молибдена и учете фона.

Рекомендуемые пары аналитических линий и условия анализа приведены в табл. 2.

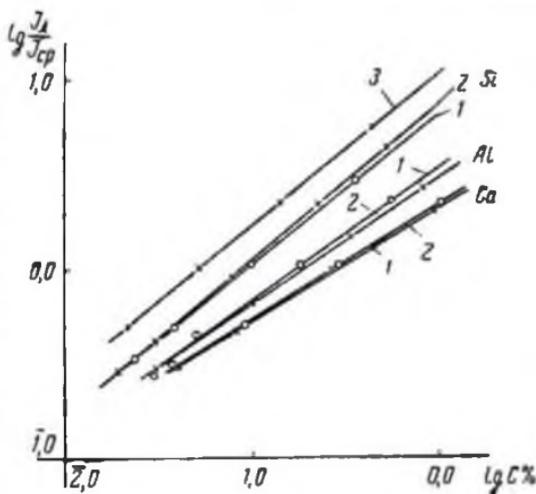


Рис. 2. Градуировочные графики для определения Si, Al и Ca, построенные по трем сериям эталонов:

1 — I серия А; 2 — II серия Б; 3 — III серия В

Аналитические линии примесей, определяемые в молибдените высокой чистоты, и условия анализа

Элемент	Длины волн.	Длины волн.	Условия анализа
	А	А	
Si	2881,59	2879,05	Область концентрации: от 0,001 до 0,3%. Разведение рабочей смесью 1:4, т. е. берется одна часть пробы (эталоны) и четыре части рабочей смеси.
Ca	3179,33	3163,90	
Mg	2795,54 2852,13	2974,57	Спектрограф ДФС-8, фотографирование во втором порядке (установка барабана 590). Фотопластинки: спектральные тип. П, чувствительностью 16—22 ед. ГОСТа.
Al	3082,16 2652,49	3079,88	
Fe	3020,64	3031,21	Свечение щели трехлинзовое, ширина щели 0,15 мм.
Pb	2833,07	2879,05	Источник возбуждения спектра—дуга постоянного тока $I=12$ а, электрод с пробой служит анодом.
Bi	3067,72 2897,93	3074,88	Время экспозиции 60 сек. Электроды стандартной формы (3,5×4 мм) с толщиной стенок 0,75 мм. Проявитель: метолгидрохиноновый.

Уменьшение распыления материала и выбрасывания его из канала электрода достигается за счет того, что у дна канала электрода высверливается отверстие диаметром 1 мм.

Перемешивание и истирание проб производится в ступке из полиэтилена или плексигласа. При подготовке пробы, фотографировании спектров и других операциях необходимо обращать особое внимание на возможность загрязнения. Поэтому при проведении операций, связанных с анализом молибденитов высокой чистоты, должны выполняться все требования, предъявляемые к лаборатории, имеющей дело с чистыми материалами.

В табл. 3 приведены результаты сравнения спектральных и химических определений на указанные примеси.

Так как Al, Fe, Pb, Bi при химическом анализе в лаборатории завода отдельно не определялись, то сопоставление производилось для сумм окислов этих элементов.

Не имело смысла, ввиду затруднений, связанных с химическим методом анализа, проводить количественную оценку расхождений между спектральными и химическими определениями.

О правильности полученных результатов можно судить в основном по совпадению аналитических графиков для серий эталонов, приготовленных из стандартного образца 180, полученного от лаборатории, и эталонов, приготовленных посредством введения окислов примесей в молибденит высокой чистоты.

Случайные ошибки, связанные с нестабильностью и недоста-

Сравнение результатов химического и спектрального отремеления примесей в молибдените высокой чистоты*

Пробы	Спектральный анализ					Химический анализ			SiO ₂		MgO		CaO	
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₃	Σ	Σ	PbO ₂	Bi ₂ O ₃	Спектральный анализ	Химический анализ	Спектральный анализ	Химический анализ	Спектральный анализ	Химический анализ
6	0,042	0,06	0,003	0,025	0,12	0,10	—	—	0,05	0,05	0,039	0,01	0,093	0,17
12	0,09	0,057	0,006	0,03	0,18	0,15	—	—	0,037	0,07	0,033	0,05	0,13	0,14
15	0,12	0,08	0,001	0,02	0,23	0,21	—	—	0,05	0,03	0,055	0,06	0,039	0,21
16	0,02	0,04	0,001	0,025	0,10	0,12	—	—	0,04	0,05	0,014	0,01	0,076	0,13
22	0,056	0,14	0,003	0,02	0,22	0,20	—	—	0,052	0,04	0,076	0,18	0,35	0,10
23	0,10	0,10	0,01	0,02	0,23	0,19	—	—	0,072	0,04	0,09	0,13	0,16	0,20
16	0,20	0,03	0,005	0,03	0,31	0,31	—	—	0,04	0,07	0,03	0,02	0,03	0,13
22	0,15	0,063	0,004	0,01	0,22	0,22	—	0,007	0,04	—	0,03	0,04	0,043	0,12
23	0,20	0,06	0,005	0,016	0,23	0,30	—	0,011	0,053	0,06	0,024	—	0,076	0,11
24	0,17	0,095	0,003	0,01	0,23	0,27	—	0,016	0,058	0,05	0,032	—	0,16	0,15
33	0,039	0,06	0,004	0,025	0,12	0,10	—	0,04	0,045	—	0,007	0,04	0,066	0,06
51	0,043	0,07	0,003	0,03	0,15	0,13	0,01	—	0,05	0,04	0,06	0,05	0,07	0,07
63	0,07	0,08	0,003	0,016	0,17	0,16	0,01	0,02	0,045	0,05	—	—	—	—

* Химические анализы были проведены в лаборатории завода «Скопинцветмет» Стукаловой Т. С.

точной воспроизводимостью условий анализа, оценивались путем многократного фотографирования спектров проб с известной концентрацией элементов примесей.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика прямого спектрографического определения Са, Mg, Si, Fe, Al, Pb и Bi в молибденидах высокой чистоты. Точность определений характеризуется коэффициентом вариации, лежащим в пределах 7—16%, в зависимости от определяемого элемента и удовлетворяет техническим условиям. Без существенных изменений методика может быть распространена на более высокие концентрации элементов.

2. Методика позволяет одному аналитику проводить определения указанных примесей в пяти пробах за 7-часовой рабочий день, в то время как для этих же определений, проводимых с помощью химического анализа, потребовалось бы 3—4 дня.

3. Испытания методики в спектральной лаборатории завода «Скопцветмет» позволяют заключить, что способ спектрографического определения примесей в молибденидах имеет существенные преимущества как в экспрессности, так и в точности анализа.

4. По-видимому, представляется целесообразным предусмотреть утверждение спектрального метода в технических условиях, разрабатываемых в настоящее время при производстве молибденидов высокой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брицке М. Э., Бронштейн А. Н. и др. Сб. «Материалы 2-го Всесоюзного совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии», НТО ЦМ, 1957.

2. Карабаш А. Т., Самсонова З. Н. и др. Сб. «Методы определения примесей в чистых металлах». Тр. комиссии по аналитической химии. Иркут. АН СССР, 1960, т. XII.

3. Фришберг А. А. Труды института металлургии им. А. А. Байкова. 1964.

4. Шаевич А. Б., Шубина С. Б. Промышленные методы спектрального анализа. Изд-во «Металлургия», 1966.

5. Костюкова Е. С. Диссертация. Иркутск, 1966.

А. И. КУЗНЕЦОВА, Я. Д. РАЙХБАУМ

ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

При разработке и совершенствовании методик спектрального анализа часто возникает необходимость в оценке чувствительности анализа или границы обнаружения элемента. Так же как и при определении точности анализа, в этом случае следует применять единые и достаточно обоснованные приемы [1—6].

Проводя спектральный анализ, о концентрации элемента судят по величине аналитического сигнала интенсивности соответственно выбранной линии этого элемента. При измерениях интенсивности линии учитывают интенсивность фона и для повышения точности определяют относительную величину сигнала, используя для сравнения фон или гомологичную линию другого элемента. Величину сигнала находят по формулам:

$$x = \frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I_{ф}} \quad (1)$$

или

$$x = \frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I'_{л+ф} - I'_{ф}}, \quad (2)$$

где $I_{л+ф}$, $I'_{л+ф}$ — интенсивности аналитической линии и линии сравнения;

$I_{ф}$ и $I'_{ф}$ — интенсивности фона вблизи этих линий.

Концентрация элемента связана с величиной сигнала градуировочным графиком $c = f(x)$, получаемым эмпирически с помощью эталонов. Во многих случаях для нужного интервала концентраций график в логарифмических координатах представляет прямую линию и его можно выразить соотношениями:

$$\lg x = \lg a + b \lg c, \quad (3)$$

и

$$\lg c = \frac{\lg x - \lg a}{b}. \quad (4)$$

Параметры a и b находят из опыта и величина их определяется прежде всего процессами в источнике возбуждения спектра. Увеличение a связано с возрастанием мощности аналитического сигнала, параметр b характеризует изменение этой мощности с концентрацией элемента.

$$x = ac^b.$$

Предельная концентрация элемента, соответствующая границе его обнаружения для данной методики, может быть найдена из уравнения (4) с учетом условия распознавания аналитического сигнала среди ложных сигналов, возникающих вследствие различного рода помех и флуктуаций, имеющих место при выполнении анализа. Это условие заключается в том, что величина сигнала должна в определенное число раз превосходить стандартное отклонение $S_{ф}$ для флуктуаций.

$$x \geq kS_{ф}. \quad (5)$$

Выбор коэффициента k в известной мере условен и зависит от величины статистической уверенности, с которой предполагают установить границу обнаружения. В большинстве случаев [1—3] k принимают равным 3 (статистическая уверенность 0,997). Ми-

нимальная мощность сигнала, удовлетворяющая условию (5), точнее всего оценивается путем статистической обработки результатов «холостого» опыта. Для проведения опыта используют пробу, «не содержащую» определяемого элемента. Выбор такой пробы может представить известные затруднения, но практически достаточно, чтобы при многократном анализе в спектре ее не обнаруживалось линий элемента. Пробу готовят к анализу в соответствии с требованиями методики и спектр ее фотографируют не менее 20 раз. На полученных спектрограммах производят измерение интенсивности согласно уравнениям (1) и (2) и находят среднее значение сигнала для «холостого» опыта:

$$\bar{x}_{\text{хол}} = \frac{I_{\text{хол}} - I_{\phi}}{I_{\phi}} \quad (6)$$

или

$$\bar{x}_{\text{хол}} = \frac{I_{\text{хол}} - I_{\phi}}{I_{\lambda + \phi} - I'_{\phi}}, \quad (7)$$

причем $I_{\text{хол}}$ интенсивность спектра для длины волны аналитической линии. Место измерения $I_{\text{хол}}$ устанавливают с помощью реперной линии или применения при фотографировании спектров ступенчатую диафрагму. Вместе с $\bar{x}_{\text{хол}}$ вычисляют среднее квадратичное $S_{\text{хол}}$ для $\bar{x}_{\text{хол}}$ и по уравнению (5) определяют предельную величину сигнала

$$\underline{x} = \bar{x} + 3S_{\text{хол}} \quad (8)$$

Перед вычислением $S_{\text{хол}}$ следует провести проверку нормальности распределения флуктуаций сигнала для холодного опыта, пользуясь применяемыми для этого способами [7, 8]. При существенных отклонениях распределения от нормального может быть произведено логарифмическое преобразование величины сигнала.

Концентрация элемента, соответствующая границе обнаружения, находится по градуировочному графику с помощью установленного значения \underline{x} . Так как для построения графика применяют эталоны, в которых концентрация элемента больше предельной, график экстраполируют в область низких концентраций к границе обнаружения. Эта операция должна производиться достаточно обоснованно. Более уверенно ее можно производить, когда график линейен и выражается соотношениями (3) и (4). Тогда предельная концентрация \underline{c} находится из формулы

$$\lg \underline{c} = \frac{1}{b} [\lg (\bar{x}_{\text{хол}} + 3S_{\text{хол}}) - \lg a]. \quad (9)$$

Согласно Кайзеру и Спеккеру [2] за меру чувствительности удобнее принимать величину

$$P = \frac{100}{\underline{c}}, \quad (10)$$

возрастающую по мере снижения границы обнаружения. Концентрация \underline{c} в уравнении (10) выражается в процентах. Учитывая уравнение (9), получим расчетную формулу для оценки чувствительности методики

$$\lg \Pi = \frac{1}{b} [\lg a - \lg (\bar{x}_{x_{0.1}} + 3S_{x_{0.1}})]. \quad (11)$$

Формула позволяет не только вычислять и сравнивать чувствительности методик анализа и их вариантов, но и устанавливать основные причины изменения этой чувствительности. Они могут быть связаны как с изменениями уровня помех, так и с вариациями параметров градуировочного графика a и b , т.е. мощности самого сигнала.

Описанный способ был использован авторами для оценки чувствительности спектрографического определения таллия и вольфрама в горных породах. Условия определения таллия характеризовались следующими данными:

спектрограф ДФС-13, решетка 600 *штрих/мм*, первый порядок, ширина щели спектрографа 30 *мк*;

освещение щели спектрографа с помощью трехлинзовой системы с промежуточной диафрагмой;

источник света — дуга постоянного тока, 5 *а*;

электроды угольные, диаметр канала 3,5 *мм*, глубина канала 5 *мм*, толщина стенок 0,75 *мм*. Проба помещается в канал нижнего анодного электрода;

фотопластинки спектральные, тип 3, чувствительность 5,5 ед. ГОСТ;

время экспозиции 1 *мин*;

пробы перед анализом разбавляются в отношении 2:1 угольным порошком, содержащим 0,05% Bi_2O_3 ;

аналитическая линия $\text{Tl } 2767,9\text{А}$;

линия сравнения $\text{Bi } 2897,9\text{А}$.

Определение таллия производилось в пробах четырех типов: гранитах, слюдах, пиритах и галенитах. Для исключения влияния состава для каждого типа проб готовились свои эталоны и строились отдельные графики. После выбора проб для холостого опыта по результатам опыта и формулам (8) и (11) устанавливались граница обнаружения таллия в пробах каждого типа. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты холостого опыта, проведенного для слюды. Полученные характеристики чувствительности для всех типов проб представлены в табл. 2. Эти данные позволяют сделать выводы о причинах изменения чувствительности определения таллия в пробах различного состава. При анализе пиритов уровень помех $S_{\text{хол}}$ сравнительно низкий и снижение чувствительности обусловлено в основном уменьшением параметра a , т.е. снижением мощности аналитического сигнала относительной интенсивности линии таллия. Для слюд и гранитов эта интенсивность возрастает, но одновременное

усиление флуктуаций ограничивает чувствительность. Наиболее благоприятные условия имеют место при анализе галенитов (a велико и b мало) и величина Π возрастает почти на порядок. Наклон графика (параметр b) в данном случае мало меняется с изменением химического состава проб и не оказывает существенного влияния на границу обнаружения.

Таблица 1
Расчет результатов «холостого» опыта при определении таллия в слюде

$I_{Tl+\Phi} - I_{\Phi}$	$I_{Wl+\Phi} - I_{\Phi}$	$x = \frac{I_{Tl+\Phi} - I_{\Phi}}{I_{Wl+\Phi} - I_{\Phi}}$	$I_{Tl+\Phi} - I_{\Phi}$	$I_{Wl+\Phi} - I_{\Phi}$	$x = \frac{I_{Tl+\Phi} - I_{\Phi}}{I_{Wl+\Phi} - I_{\Phi}}$
+0,2	6,50	+0,031	0	3,83	0
+0,2	9,12	+0,022	0	3,57	0
+0,3	4,73	+0,064	+0,1	4,01	+0,025
+0,4	5,62	+0,071	+0,3	4,71	+0,064
+0,5	5,28	+0,095	+0,2	3,61	+0,055
+0,2	6,08	+0,033	+0,2	4,94	+0,041
-0,4	5,45	-0,074	+0,2	4,16	+0,048
-0,4	5,25	-0,074	+0,1	3,43	+0,029
+0,3	4,53	+0,067	+0,3	3,48	+0,087
0	3,85	0	0	2,54	0

$$\bar{x} = 0,029 \quad S_{хол} = 0,046 \quad x = 0,167$$

Таблица 2
Граница обнаружения для таллия в пробах различного состава

Проба	Параметры графика		$\bar{x}_{хол}$	$S_{хол}$	x	$\epsilon 10^4 \%$	$\Pi 10^{-5}$
	I_{ca}	b					
Пирит	1,85	0,93	0,034	0,017	0,085	7	1
Слюда	2,22	0,84	0,029	0,046	0,167	2,6	4
Гранит	2,22	0,77	0,17	0,042	0,296	2,5	4
Галенит	2,31	0,89	-0,003	0,012	0,033	0,6	20

Определяя вольфрам в горных породах, была использована методика, описанная Павленко [9]. Согласно этой методике испарение проб производится из канала анодного электрода. Проведенная оценка границы обнаружения показала, что чувствительность определений возрастает, если пробу испарять из катодного электрода (табл. 3). Карбидизация вольфрама в этом случае происходит в меньшей мере и он отгоняется в форме бо-

лее летучей окиси. При фракционированном испарении вольфрама наложение посторонних линий меньше сказывается и величина $\bar{x}_{хол}$ уменьшается в несколько раз. Снижение неучитываемых наложений одновременно приводит к возрастанию эффективного значения b . В соответствии с уравнением (10) действие этих факторов определяет повышение чувствительности примерно в два раза.

Т а б л и ц а 3

Чувствительность определения вольфрама в горных породах при различной полярности и глубине электрода

Порода	Полярность и сила тока	Размеры электрода, мм	Параметры графика		$\bar{x}_{хол}$	$S_{хол}$	$\frac{x}{\bar{x}}$	$\epsilon 10^4 \%$	$\eta 10^{-8}$
			lga	b					
Гранодиорит	Анод, 10А	3,5×4,5	1,03	0,44	0,21	0,066	0,41	6	1,7
	Катод, 10А	3,5×4,5	1,98	0,75	0,11	0,045	0,24	3	3,3
Биотитовый Гранит	Катод, 10А	3,5×4,5	2,34	0,95	0,033	0,030	0,12	3,9	2,6
	Катод, 10А	3,5×10	2,28	0,86	0,051	0,029	0,14	2,1	4,8

Рассмотренные примеры показывают, что способ оценки границы обнаружения может быть эффективно использован при проведении методических исследований в области спектрального анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaiser H. Spectrochimica Acta, 3, 40, 1947.
2. Kaiser H., Spekker H. Zr. Anal. Chemie, 149, 46, 1956.
3. Kaiser H. Zr. Anal. Chemie, 209, 1, 1965.
4. Kaiser H. Zr. Anal. Chemie, 210, 1965.
5. Недлер В. В. Автореферат докторской диссертации. Геохим. 1966.
6. Недлер В. В., Бурмистров М. И. ЖАХ, т. XX, вып. 10, 1965.
7. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества.
8. Урбаж В. Ю. Биометрические методы, 1964.
9. Павленко Л. И. ЖАХ, т. XV, вып. 4, 1964.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

В. Г. Гладков, А. А. Глущенко, А. С. Калинин. Рудная минерализация стадиИ грейзенизации на примере одного гранитного массива Забайкалья	3
Ю. А. Казаченко, А. С. Калинин. Рассеянные элементы в рудах одного молибденового месторождения	13
А. И. Ходырева. О вещественном составе коры выветривания карбонатитов	22
А. М. Глозов. К методике отбора представительных технологических проб на золоторудных месторождениях	31
С. И. Храмченко, А. Ф. Ли, А. А. Анисимова. Золото в конгломератах Восточного Саяна	39
С. И. Храмченко, И. К. Скобеев, А. Г. Кудрявцева. Распределение благородных металлов в отходах аффинажного производства	41
И. Ф. Горюнова. Фотоколориметрическое определение золота в технологических цианистых и тиомочевинных растворах	58
И. Ф. Горюнова. Фотоколориметрическое определение серебра в технологических цианистых растворах	63
И. Ф. Горюнова. Фотоколориметрический метод определения алюминия в рудах и продуктах обогащения	70
С. В. Лончих, Я. Д. Райхбаум. Методика прямого спектрографического определения Fe, Al, Mg, Si, Ca, Pb и Bi в молибденитах высокой чистоты	74
А. И. Кузнецова, Я. Д. Райхбаум. Оценка чувствительности спектрального анализа	80

Иргиредмет. Выпуск 17

ВОПРОСЫ ГЕОЛОГИИ И ИЗУЧЕНИЕ
ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РУД

Редактор изд-ва *Е. А. Микрушина*

Техн редактор *Л. И. Ломилина*

Корректор *М. П. Курмылева*

Сдано в набор 30/XI 1967 г.

Подписано в печать 5/III 1968 г.

Формат 60×90¹/₁₆ Бум. № 1. Печ. л. 5,5

Уч.-изд. л. 5,62 Т-01064 Тираж 500 экз

Зак. 802/9788-11 Индекс 3-4-1 Цена 39 к.

Издательство «Недра»

Москва, К-12, Третьяковский пр., 1/19

Московская типография № 6 Главполиграфпрома

Комитета по печати при Совете Министров СССР

Москва, Ж-88, 1-й Южно-портовый пр., 17

Цена 39 коп.