

Ю. Г. КОСОВЕЦ
О. Д. СТАВРОВ

ЛОКАЛЬНЫЙ
СПЕКТРАЛЬНЫЙ
ЛАЗЕРНЫЙ
АНАЛИЗ
В ГЕОЛОГИИ

Ю. Г. КОСОВЕЦ
О. Д. СТАВРОВ

ЛОКАЛЬНЫЙ
СПЕКТРАЛЬНЫЙ
ЛАЗЕРНЫЙ
АНАЛИЗ
В ГЕОЛОГИИ



МОСКВА «НЕДРА» 1983



3945

Косовец Ю. Г., Ставров О. Д. Локальный спектральный лазерный анализ в геологии. М., Недра, 1983, 104 с.

Изложены основы одного из новых методов исследования минералов — локального эмиссионного спектрального анализа с использованием лазеров. Дана краткая характеристика применяемых установок. Рассмотрены качественные и количественные методы локального спектрального анализа. Приведены примеры его использования для решения геологических задач (диагностика минералов, определение элементов-примесей в минералах, выявление особенностей распределения элементов и др.).

Для работников спектральных лабораторий, а также для всех специалистов, связанных с практическим использованием результатов спектрального анализа в области минералогии, геохимии и поисков месторождений полезных ископаемых.

Табл. 34, ил. 23, список лит. — 39 назв.

Рецензент — канд. геол.-мин. наук *Н. Г. Кореннова* (ЦНИГРИ)

ПРЕДИСЛОВИЕ

В «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года», утвержденных XXVI съездом КПСС, поставлены задачи более быстрыми темпами развивать прогрессивные виды геофизических и геохимических исследований недр, обеспечить дальнейшее техническое перевооружение геологоразведочных организаций, оснащение их высокоэффективным оборудованием, аппаратурой.

В свете этих задач актуальным является совершенствование аналитических методов исследования элементного состава геологических материалов. Особое место в таких исследованиях занимает локальный спектральный лазерный анализ, при котором возможно получение информации о содержании и распределении химических элементов по участку исследуемого объекта, непосредственно наблюдаемому под микроскопом.

В опубликованных работах, посвященных данному методу анализа [19, 22 и др.], описаны устройство лазерных установок и методы проведения анализа в основном применительно к металлургии. Природные минералы являются более сложными объектами для проведения таких исследований, что потребовало усовершенствования аппаратуры для локального спектрального лазерного анализа и разработки специальных методических приемов изучения элементного состава минералов.

В настоящей работе приведено описание установки для локального спектрального лазерного анализа геологических материалов, позволяющей проводить исследования как в стационарных, так и в полевых условиях, и изложена методика работы на ней. На конкретных практических примерах показаны высокая эффективность данного вида анализа и возможности его применения для решения различных геологических задач.

ЛАЗЕРНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Установки, применяемые для локального спектрального эмиссионного анализа минералов, содержат импульсные твердотельные оптические квантовые генераторы (ОКГ) — лазеры, рабочим или активным элементом которых являются рубин, активированный ионами хрома, или стекло с добавкой неодима.

Излучение ОКГ характеризуется рядом уникальных свойств: большой интенсивностью (мощностью) потока электромагнитной энергии, высокой монохроматичностью, значительной степенью временной и пространственной когерентности. Вследствие этого лазерное излучение отличается от других источников электромагнитной энергии очень узкой направленностью своего распространения.

Обычно лазеры считают источниками монохроматического излучения, так как их излучение имеет достаточно узкий спектральный интервал, который можно характеризовать одной частотой или длиной волны. Высокая монохроматичность излучения ОКГ позволяет использовать их при исследованиях атмосферы, в спектроскопии, изучении явлений фотолюминесценции и фотоэффекта, при создании эталонов частоты, управления химическими реакциями и др. Монохроматичность тесно связана с одним из основных свойств лазерного излучения — его когерентностью, пространственной и временной. Когерентность связана с корреляцией характеристик поля излучения, образованного в одно и то же время пространственно различными источниками (пространственная когерентность) или одним источником, но в разные моменты времени (временная когерентность).

Высокая степень временной когерентности излучения ОКГ позволяет использовать его для решения различных научных и технических задач, связанных с интерференцией, измерением длин, линейных и угловых скоростей, малых перемещений, для передачи информации на оптических частотах и т. д.

Пространственная когерентность обуславливает высокую направленность излучения ОКГ и возможность фокусирования его на площадке малых размеров. Минимальный размер пятна, который может быть получен на поверхности образца, равен радиусу центрального пятна дифракционной картины r_f , определяемой с помощью соотношения

$$r_f = \theta F,$$

где F — фокусное расстояние линзы, θ — угол расходимости потока излучения, ограниченный дифракцией.

Для уровня половинной мощности $\theta = \theta_{0,5}$ [10]

$$rf = 1,22 \frac{\lambda F}{D},$$

где D — диаметр потока излучения; λ — длина волны излучения.

Например, при отношении $D/F=0,3$ для рубинового ОКГ $rf=3$ мкм. Если мощность излучения ОКГ 10^6 Вт, то плотность потока в центре пятна составит $\sim 10^{13}$ Вт/см².

Концентрация выделяемой ОКГ энергии на малой площадке позволяет использовать лазеры для сварки, плавления и испарения практически всех веществ.

Основную роль в создании зоны нагрева играют следующие энергетические параметры: энергия, мощность, плотность энергии, длительность импульса, пространственная и временная структура излучения, пространственное распределение плотности мощности излучения в пятне фокусировки, условия фокусировки, а также физические свойства минерала (или другого материала), в том числе отражательная способность, теплофизические свойства, температура плавления и т. д. Физическая сущность ОКГ и свойства лазерного излучения подробно рассматриваются в специальной литературе [8, 12].

Малое время воздействия и огромная плотность энергии в пятне фокусировки позволяют использовать импульсные лазеры для мгновенного испарения вещества практически только из зоны фокусировки излучения, т. е. из жестко локализованного микрообъема. Это и определило специфику метода — локальный спектральный лазерный анализ.

Основу работы лазерных установок для локального анализа составляет испарение вещества с помощью ОКГ, довозбуждение образовавшихся паров импульсным высоковольтным разрядом и регистрация излучаемого возбужденными атомами и ионами спектра спектрографом или квантометром.

На рис. 1 приведена принципиальная блок-схема лазерных установок для локального анализа. Установки работают следующим образом.

Образец 1 устанавливается на предметный столик микроскопа 2, исследуемая зона минерала выводится в перекрестие окуляра микроскопа. С блока питания 3 подается напряжение на лампу накачки ОКГ 4. Генерируемое лазером излучение фокусируется микроскопом 2 на поверхности образца 1 в точке проведения анализа. В результате воздействия сфокусированного излучения лазера происходит мгновенное испарение вещества,

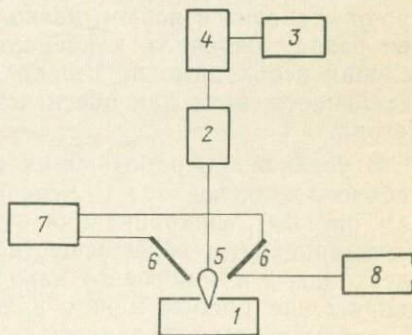


Рис. 1. Блок-схема лазерных установок для локального анализа

пары которого в виде факела 5 выбрасываются из образовавшегося в минерале кратера. На пути распространения паров вещества, на высоте около 2 мм над поверхностью образца предварительно устанавливаются электроды 6, на которые подается дежурное напряжение в несколько тысяч вольт с рабочего конденсатора блока питания 7. В момент поступления паров вещества в аналитический промежуток (АП), образованный электродами 6, происходит импульсный искровой разряд (рис. 2), который возбуждает атомы и ионы. Излучаемый ими спектр регистрируется спектрографом 8.

В СССР широко применяются промышленные установки фирм ЛОМО (МСЛ-2) и Карл Цейсс (LMA-1, LMA-10) [3, 4]. Наряду с промышленными, некоторые лаборатории применяют экспериментальные отечественные установки, например СМЛУ-1 и «Аргунь», выпущенные в небольших сериях, и др.

Промышленные установки МСЛ-2, LMA-1 и LMA-10 предназначены для проведения спектрального анализа металлов, сплавов технических материалов, а также минералов. По техническим и конструктивным параметрам применение их наиболее эффективно в металлургии. В геологии эти установки применяются в основном для диагностики рудных и некоторых нерудных минералов и качественного анализа. Это связано со способом синхронизации запуска импульсного разряда через АП и временем поступления в него паров вещества. На рис. 3 представлены схемы, применяемые в промышленных установках: лазерно-электроразрядный способ с подачей напряжения с рабочего конденсатора C_1 непосредственно на электроды АП; лазерно-электроразрядные способы с «дежурным» напряжением и электрической синхронизацией с задержкой разряда.

Следует отметить, что весь процесс испарения вещества и возбуждения спектра, т. е. время экспозиции, составляет не более 1 мс для работы ОКГ в режиме свободной генерации, а для режима модулированной добротности — всего несколько десятков наносекунд. Если учесть, что скорость паров, выбрасываемых из образовавшегося кратера, достигает нескольких километров в секунду, то становится ясным, насколько точно должен быть осуществлен разряд рабочего конденсатора через АП. Выполнение этого условия необходимо не только для получения достаточной чувствительности, но и для обеспечения точности и воспроизводимости метода.

В установках, работающих по способу подачи напряжения с рабочего конденсатора C_1 непосредственно на электроды 2 и 4 АП (см. рис. 3а), синхронизация осуществляется следующим образом. Ионизированные пары вещества 3 из образца 1, поступая в АП, электроды 2 и 4 которого находятся под напряжением, понижают напряжение пробоя между электродами, и рабочий конденсатор C_1 автоматически разряжается через АП. Напряжение рабочего конденсатора C_1 подбирается экспериментально, оно должно быть несколько меньше пробойного для заданного расстояния между электродами 2 и 4. Это расстояние не постоянно. Оно зависит от

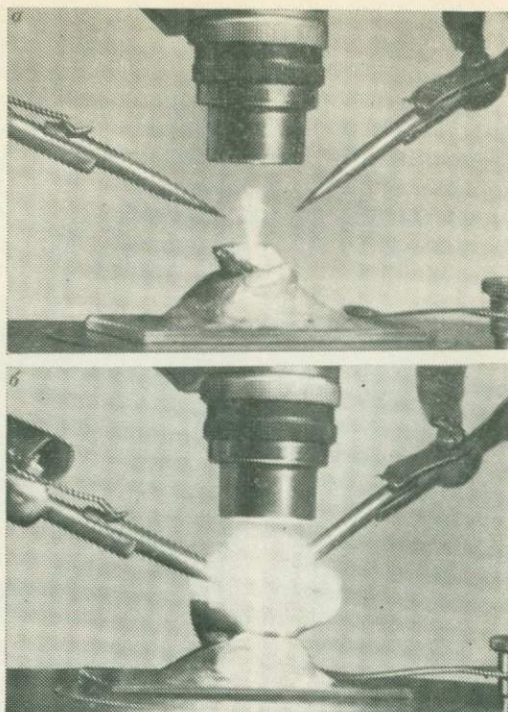


Рис. 2. Испарение лучом лазера вещества (а) и возбуждение спектра элементов импульсным разрядом (б). Время разряда 1 мс

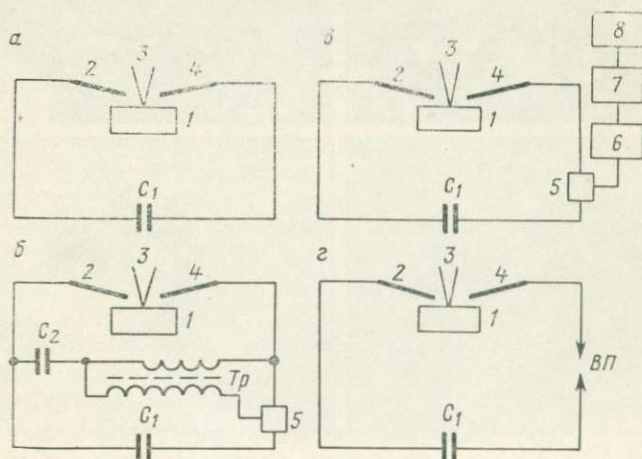


Рис. 3. Способы синхронизации импульсного разряда.

а — лазерно-электроразрядный, б — лазерно-электроразрядный с «дежурным» напряжением, в — электроразрядный с задержкой разряда, г — автоматический лазерно-электроразрядный

диаметра поражения поверхности исследуемого вещества излучением лазера, т. е. от диаметра образующегося кратера и, следовательно, от диаметра факела, который на высоте АП (2—3 мм от поверхности образца) в 30—40 раз превышает диаметр кратера. Соответствие расстояния между электродами АП диаметру факела необходимо для полного использования испаренного вещества. Диаметр кратера задается в зависимости от размеров минерала или поставленной задачи исследования (рис. 4). Изменение расстояния между электродами влечет за собой необходимость подбора напряжения пробоя АП. Все это приводит к изменению

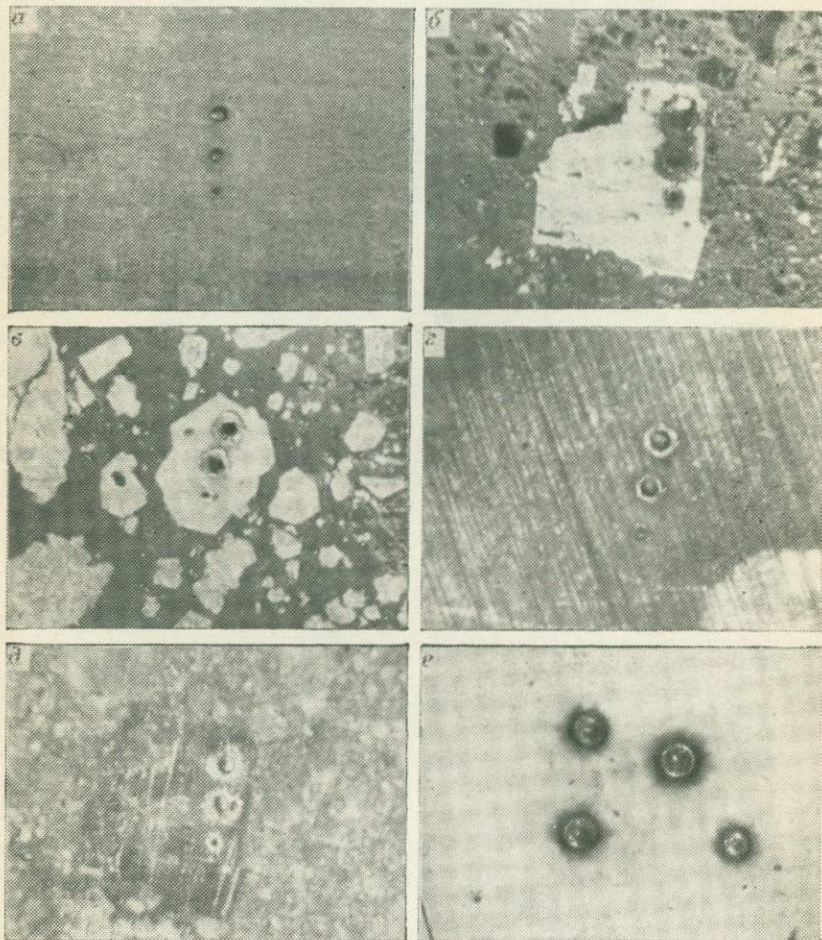


Рис. 4. Морфология кратеров в различных веществах, образовавшихся в результате воздействия лазерного облучения (ув. 50).

а — сталь; *б* — галенит массивный кристаллический; *в* — пирит; *г* — галенит, растертый в порошок до 200 меш; *д* — кальцит кристаллический массивный; *е* — кальцит, растертый до 200 меш

условий съемки спектра, что отрицательно сказывается на результатах анализа. Кроме того для данного способа характерен самопробой АП, поэтому нельзя работать с высоким напряжением и большими плотностями тока, необходимыми для анализа трудновозбудимых элементов. Для устранения этих недостатков был предложен способ синхронизации с «дежурным» напряжением (см. рис. 3б) [19].

В этом способе разрядом рабочего конденсатора C_1 управляет дополнительная цепь, состоящая из конденсатора C_2 , импульсного высоковольтного трансформатора Tr и трехэлектродного разрядника, электроды которого образуют вспомогательный промежуток (ВП). На конденсаторе C_2 устанавливается «дежурное» напряжение 1,5—2 кВ. При появлении в АП ионов исследуемого вещества конденсатор C_2 разряжается через первичную обмотку Tr . Высоковольтный импульс, возникающий во вторичной обмотке Tr , вызывает пробой ВП и разряд рабочего конденсатора через вспомогательный и аналитический промежутки. В этом способе напряжение на конденсаторе C_1 может быть поднято до 10 кВ.

Способ дает возможность проводить анализ со значительно большими плотностями тока по сравнению с вышеуказанным, что важно для анализа трудновозбудимых элементов.

Однако наличие дополнительной цепи приводит к запаздыванию разряда рабочего конденсатора C_1 относительно момента поступления паров вещества в АП, что отрицательно сказывается на чувствительности метода. Поэтому в установке МСЛ-2 применена система с электрической синхронизацией (см. рис. 3в). В этом способе синхронизация обеспечивается линией задержки 7 через формирователь 6 импульсов поджига вспомогательного промежутка 5. Сигнал в блок линии задержки 7 поступает с блока питания лазера 8. Разряд рабочего конденсатора C_1 производится через заранее заданное время после запуска лазера. Время определяется экспериментально путем многократной съемки для каждого типа вещества и требует поэтому достаточно большой поверхности с однородным химическим составом.

В зависимости от химического состава и физических свойств веществ время поступления паров в АП для различных веществ колеблется в довольно большом интервале. И если для металлов, сплавов и т. д. возможно предварительное проведение экспериментального подбора, то при анализе минералов это практически невозможно.

Необходимость экспериментального подбора синхронного запуска разряда, а также изменяющаяся плотность тока, проходящего через АП при изменении расстояния между электродами, характерная для всех трех отмеченных способов, ограничивали широкое внедрение метода в геологии.

На рис. 3г представлен способ синхронизации, устраняющий эти недостатки, который реализован в установке «Аргунь». В схему включен последовательно с АП дополнительный двухэлектродный разрядник, играющий роль ВП. Один из электродов ВП по-

движный и позволяет компенсировать расстояние между электродами 2 и 4 при изменении диаметра анализируемого участка и, таким образом, обеспечивает постоянную плотность тока, проходящего через АП и ВП. Наличие ВП предотвращает самопробой и позволяет работать с напряжениями до 10—15 кВ. Разрядом рабочего конденсатора C_1 управляют ионизированные пары вещества, поступающие в АП, что и обеспечивает полную и надежную синхронизацию, не требующую экспериментального подбора.

Совместные с фирмой ЛОМО работы привели к созданию аналогичной по параметрам промышленной установки МСЛ-4 для анализа минерального сырья. Установка может применяться в различных областях народного хозяйства.

Все экспериментальные и методические работы проводились на установке «Аргунь» и действующих макетах промышленной установки МСЛ-4, обеспечивающих проведение анализа как в стационарных, так и полевых условиях.

Установка предназначена для проведения полного полуколичественного и полного приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа твердых и порошкообразных (спрессованных) природных и синтезированных простых и сложных по химическому составу веществ.

На рис. 5 и 6 приведены фотографии установки «Аргунь» в стационарном и полевом вариантах. Установка состоит из следующих основных узлов и блоков: спектрографа СТЭ-1, микроскопа ПОЛАМ-Р-312, головки излучателя ОКГ, блока питания.

Спектрограф. Для анализа минералов может быть использован любой спектрограф, но наиболее пригоден для этих целей СТЭ-1. Он обеспечивает получение спектра с высокой дисперсией в широком диапазоне длин волн от 220 до 700 нм за одну экспозицию.

Микроскоп ПОЛАМ-Р-312 рудный. Рабочий объектив «План» 9*. Возможно применение длиннофокусных объективов. Микроскоп закрепляется на подвижном рейтере с наклоном 10°. Рейтер установлен на рельсе спектрографа. На рейтере расположены микроманипуляторы с держателями электродов и блокировкой высокого напряжения.

Головка излучателя ОКГ состоит из кварцевого цилиндрического осветителя с зеркальным серебряным покрытием, стержня из стекла ГСЛ-1 с добавкой неодима и импульсной лампы ИФП-800. Конструктивно головка выполнена в виде тубуса, в котором размещаются оптические детали излучателя, имеются юстировочные винты для вывода активного элемента на оптическую ось микроскопа. Крепится головка к тринкулярной насадке микроскопа. В тубусе размещаются также ирисовая диафрагма и дополнительная оптика, позволяющие изменять диаметр и глубину поражения исследуемого вещества.

Зеркала резонатора нанесены на торцы стержня, что значительно упрощает конструкцию и юстировку всей системы. Блок питания работает от сети 220 В от бортовой сети автомобиля

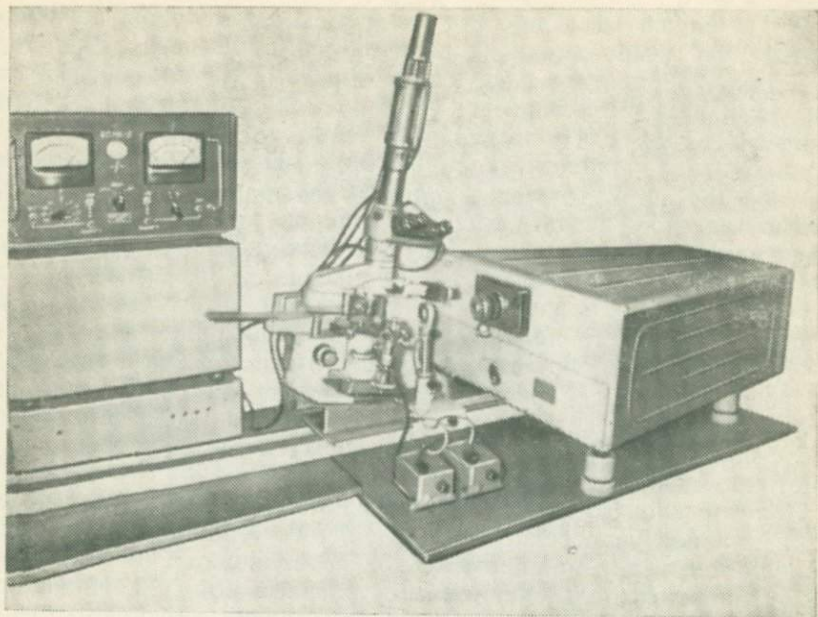


Рис. 5. Стационарный вариант лазерной установки (спектрограф СТЭ-1)

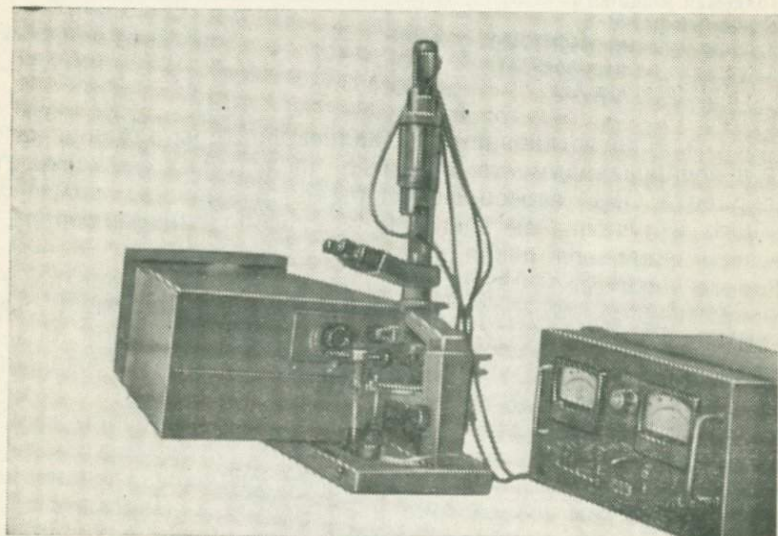


Рис. 6. Полевой вариант лазерной установки на автомашине УАЗ-452 (спектрограф ДФС-23)

12 В. Он служит для зарядки батарей конденсаторов, питающей импульсную лампу (накачки и питания импульсного разряда).

Установка работает следующим образом. На предметный столик устанавливается образец. Исследуемая зона выводится в перекрестие окуляра. На импульсную лампу накачки ИФП-800 от блока питания подается заданное напряжение. Генерируемое излучение ОКГ приходит через полевую диафрагму и вводится с помощью телескопической системы в микроскоп. Сфокусированное объективом излучение лазера на аналитической зоне испаряет исследуемое вещество. Продукты испарения в виде газообразного факела входят в аналитический промежуток между двумя электродами, на которые подано дежурное напряжение.

Излучение, генерируемое возбужденными ионами исследуемого вещества, проецируется конденсором на входную щель спектрографа и регистрируется на фотопластинке или фотопленке. После обработки фотоматериала проводятся интерпретация и фотометрирование спектрограмм.

Полевой вариант лазерной установки предназначен для проведения анализа непосредственно в полевых условиях. Аппаратура размещается в автомашине УАЗ-452 и отличается от стационарной установки использованием спектрографа ДФС-23. Ниже приводится техническая характеристика установки «Аргунь».

Диаметр анализируемого участка	— 0,5—0,02 мм
Количество одновременно определяемых элементов	— более 60
Длительность импульса излучения	— 0,5—1,0 мс
Длина волны излучения	— 1060 нм
Энергия излучения в импульсе	— 10 Дж
Потребляемая мощность	— 100 Вт
Увеличение микроскопа	— 150*
Напряжение на лампе ИФП-800	— 0,8—1,6 кВ
Напряжение на электродах АП	— 4—10 кВ
Емкость конденсатора АП	— 4 мкФ
Индуктивность	— 100 мкГ

При создании установки учитывались факторы влияния на точность и воспроизводимость метода. К числу таких факторов относится работа ОКГ, способ фокусировки излучения, воздействие лазерного излучения на вещество и способ синхронизации импульсного искрового разряда.

Работа оптического квантового генератора. Построение модели, охватывающей большинство особенностей воздействия излучения ОКГ, является весьма сложной задачей, поэтому большое значение приобретают опытные данные по анализу воздействия излучения ОКГ на различные вещества.

Конечные размеры кратеров при заданных условиях фокусировки излучения определяются энергией и продолжительностью светового импульса. Наиболее приемлем пиковый режим работы лазера, так как воздействие на вещества квазистационарного излучения ОКГ (беспиковый режим генерации) отличается по мгновенной плотности потока на два порядка. Для квазистационарного импульса мгновенная мощность в любой момент времени практически не отличается от средней. Так, при полной энергии

квазистационарного импульса 2 Дж и фокусировки на участок диаметром 150 мкм (длительность $1 \cdot 10^{-3}$ с) плотность потока имеет максимальное значение $5 \cdot 10^6$ Вт/см², в то время как для пикового импульса (при той же площади фокусировки и суммарной энергии) за время высвечивания пика $\tau_{\text{п}} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ с мгновенная плотность потока составляет $\sim 5 \cdot 10^8$ Вт/см² [1, 34]. Такая значительная разница в мощности (на 2 порядка) в большей мере сказывается на характере разрушения веществ при действии квазистационарного импульса по сравнению с пиковым.

Плотность потока является одним из важнейших параметров ОКГ, так как определяет диапазон веществ, которые возможно анализировать на лазерных установках. Если для металлов и большинства минералов нижняя граница эффективного воздействия ОКГ находится в пределах $10^5 - 10^6$ Вт/см², то для оптического кварца порог разрушения составляет $\sim 10^8$ Вт/см².

Длительность импульса излучения в установке «Аргунь» в 0,5—1 мс выбрана экспериментальным путем и является оптимальной для проведения спектрального анализа (табл. 1). Увеличение длительности импульса при неизменной мощности ведет к увеличению глубины кратера в 1,5—2 раза что нецелесообразно, так как повышается вероятность захвата материала подложки, и появлению большого количества жидкой, а не газообразной фазы.

Экспериментальные работы позволили установить, что глуби-

Таблица 1

Зависимость глубины (h) и диаметра (d) кратера от длительности импульса генерации

Материал	Е, Дж	τ , мс	g_0 , Вт/см ²	h , мм	d , мм
Вольфрам	2,2	0,25	$1,1 \cdot 10^8$	0,05	0,40
Сталь				0,08	0,45
Пирит				0,08	0,61
Халькопирит				0,14	0,55
Касситерит				0,10	0,45
Вольфрам	2,2	0,55	$8 \cdot 10^7$	0,07	0,35
Сталь				0,09	0,40
Халькопирит				0,15	0,45
Касситерит				0,09	0,50
Пирит				0,12	0,43
Вольфрам	2,2	1,0	$3 \cdot 10^7$	0,12	0,28
Сталь				0,14	0,30
Пирит				0,15	0,32
Халькопирит				0,15	0,32
Касситерит				0,14	0,33
Вольфрам	2,2	1,25	$1 \cdot 10^{-7}$	0,17	0,20
Сталь				0,23	0,25
Пирит				0,38	0,28
Халькопирит				0,36	0,36
Касситерит				0,38	0,20

на кратера достигает половины максимального значения за 0,15 мкс, т. е. за треть длительности импульса. К середине импульса размеры кратера составляют от максимальных значений по глубине $\sim 70\%$, по диаметру $\sim 90\%$. Во второй половине импульса излучение лазера идет большей частью на разогрев плазменного факела.

Способ фокусировки ОКГ на поверхности объекта. На размеры кратеров существенное влияние оказывают условия фокусировки лазерного излучения, под которыми понимаются фокусное расстояние фокусирующей системы и смещение фокальной плоскости относительно поверхности анализируемого объекта. При экспериментах фокус объектива микроскопа находился последовательно над поверхностью, на поверхности и на некоторой глубине от поверхности образца.

По мере изменения фокусировки луча получают кратеры различного профиля: параболического, конического (при значительной расфокусировке), цилиндрического (при положении фокуса объектива вблизи поверхности образца) и колбообразного, представляющего собой комбинацию конуса и цилиндра (при фокусировке луча на глубину, равную диаметру кратера).

По результатам измерений параметров кратеров и интенсивностей линий выбран оптимальный вариант с острой фокусировкой излучения лазера на поверхности образца. В этом случае достигалась наибольшая плотность светового потока на исследуемой поверхности. Процесс испарения вещества протекал наиболее интенсивно и продукты разрушения представляли собой парообразную фазу с большим избыточным давлением.

Значительное влияние на точность воспроизводства кратеров для различных веществ оказывает изменение плотности потока излучения на протяжении импульса свободной генерации излучения ОКГ с хаотической пиковой структурой, т. е. временная структура светового импульса и форма его огибающей. Оптические системы головки лазера и микроскопа, служащие для передачи и фокусирования излучения, при правильной юстировке не вносят заметных отклонений в форму и размеры кратеров.

Воздействие лазерного излучения на вещество. Вследствие многообразия физических процессов, определяющих воздействие лазерного излучения на вещество, не представляется возможным полностью и строго проанализировать реакцию взаимодействия лазерного излучения и исследуемого вещества.

За последние годы появилось большое число работ, посвященных этому вопросу. Использование лазеров в технологических процессах для резки и сварки металлов, полупроводников, для обработки диэлектриков, а также необходимость проведения контроля за процессами лазерного разрушения и рассеяния света в твердых прозрачных диэлектриках потребовали проведения многочисленных исследований [1, 26, 31, 37, 38, 39].

В настоящее время процессы, происходящие при взаимодействии лазерного излучения с веществом, разделяются на три типа:

воздействие на металлы, на полупроводники и на прозрачные вещества. Ниже эти процессы рассмотрены более подробно.

Для технологических процессов успешно используются лазеры на неодимовом стекле и рубине. Необходимо отметить, что коэффициенты отражения и поглощения для веществ приведены в справочной литературе для низких температур и обычных слабых источников света. Экспериментально установлено, что лазерное излучение отражается от поверхностей многих полированных веществ лишь в течение незначительной начальной части импульса излучения. При достаточно высокой плотности мощности излучения коэффициент отражения резко снижается.

Между началом светового излучения и началом испарения имеется временная задержка, которая связана с тем, что лишь часть поступающей энергии светового потока идет непосредственно на испарение; в первый момент решающую роль играет механизм теплопроводности вещества, и лишь когда механизм теплопроводности «насыщается», почти вся энергия идет на испарение. Температура металла, поглощающего лазерное излучение, определяется законами теплопроводности для электронов и решетки, представляющих собой отдельные системы со своими температурами. Начальный период времени характеризуется интенсивным повышением электронной температуры, которое продолжается до тех пор, пока поток энергии к ионам решетки не сравняется с поглощаемой энергией лазерного потока. В дальнейшем электроны передают решетке практически всю поглощенную энергию. С ростом плотности потока уменьшается время, затрачиваемое на разогревание металла до температуры, соответствующей интенсивному испарению. При более высоких плотностях поглощенного потока существенную роль в разрушении металлов начинают играть газодинамические процессы.

Начиная с плотностей потока, которым соответствует внутренняя энергия пара, превышающая теплоту испарения, действие лазерного излучения существенно меняется. Возрастание температуры приводит к ионизации и быстрому росту коэффициента поглощения паров. В результате поверхность твердого тела экранируется и внутренняя энергия образующейся плазмы еще более возрастает, вследствие чего газодинамическое движение плазмы начинает играть важную роль. При достаточно высокой плотности потока излучения образование слоя плазмы у поверхности металла занимает относительно малое время, после чего весь ход процесса определяется взаимодействием лазерного излучения с плазмой.

По характеру восприимчивости лазерного излучения полупроводники занимают промежуточное положение между металлами и прозрачными веществами. В результате поглощения лазерного излучения полупроводниками образуются электроннодырочные пары, которые, рекомбинируя, передают энергию излучения кристаллической решетке. В конечном счете образование кратера разрушения вещества происходит в результате нагрева. Экспери-

менты показали, что при воздействии излучения лазера на германий, кремний, арсенид галлия, антимонид галлия, антимонид индия, селенид кадмия и др. характер повреждения зависит от плотности энергии излучения и характеристик полупроводника: электропроводности, кристаллографической ориентации и состояния его поверхности для сравнительно малых плотностей энергии ($10\text{--}20\text{ Дж/см}^2$). При увеличении плотности энергии до $30\text{--}50\text{ Дж/см}^2$ характеристики полупроводников влияют значительно меньше, однако порог разрушения зависит от состояния поверхности. Для грубо отшлифованных кристаллов порог увеличивается более чем в 3 раза. Как и для металлов, коэффициенты отражения и поглощения полупроводников, а также электропроводность их оказывают влияние лишь в начале светового импульса и при повышении температуры резко изменяют свои параметры.

Характер воздействия на прозрачные материалы зависит от интенсивности лазерного излучения. Если интенсивность не превышает некоторого порогового значения, то лазерный луч проходит через прозрачный материал, не повреждая, а лишь нагревая его. При превышении порогового значения начинается выброс материала с поверхности, что сопровождается плавлением, испарением и часто растрескиванием материала. Образование кратеров (или повреждения) в прозрачных материалах может быть вызвано следующими причинами:

- поглощением лазерного излучения дефектами в материале;
- явлениями, при которых свободные электроны приобретают в электрическом поле энергию, соответствующую ионизации атомов вещества, результатом чего является интенсивный нагрев;
- явлением самофокусировки лазерного излучения;
- структурными дефектами;
- приповерхностными дефектами, возникающими в результате обработки (полировки) образцов;
- наличием в дефектном приповерхностном слое сильных электрических зарядов и др.

Однако, несмотря на большое количество исследований, посвященных вопросу разрушения световым излучением, его механизм еще до конца не выяснен. Например, некоторые исследователи [30, 34] предполагают, что разрушение происходит в результате генерации акустических фононов при вынужденном рассеянии Мандельштама — Бриллюэна (ВРМБ). Но впоследствии было доказано [15, 32, 33], что ВРМБ не может быть причиной разрушения прозрачных материалов (диэлектриков), особенно при воздействии на них излучения лазера, работающего в режиме свободной генерации.

Существование порога разрушения для различных материалов определяет параметры лазерной установки, предназначенной для проведения спектрального эмиссионного анализа металлов (самородное золото, медь и т. д.), непрозрачных материалов (сульфидов, карбонатов, силикатов, полупроводников) и прозрачных материалов (диэлектриков), как естественных, так и искусственных.

Формула расчета интенсивности, требуемой для достижения на поверхности материала необходимой температуры для перевода вещества в расплавленное состояние:

$$q_c = \frac{0,885 \cdot T_k \lambda}{(a \tau_i)^{1/2}},$$

где q_c — требуемая интенсивность; T_k — критическая температура; a — температуропроводность, $\text{см}^2/\text{с}$; λ — теплопроводность, $\text{Вт}/\text{см} \cdot \text{град}$; τ_i — длительность импульса, мкс.

Плотность потока, при которой значительное развитие получают процессы испарения, может быть оценена, если использовать следующие соображения [7]. В процессе поверхностного нагрева в глубь материала распространяются тепловая волна и волна испарения. Если плотность потока мала, то скорость тепловой волны существенно выше скорости волны испарения. При увеличении плотности потока скорость испарения растет и при некотором значении q_k сравнивается со скоростью нагрева. Это равенство можно использовать для оценки q_k , поскольку $V_h \sim (a \tau_i)^{1/2}$ и $V_b \sim q_k / L_b \rho$,

где L_b — удельная теплота испарения. Отсюда, приравнявая V_h к V_b , получим:

$$q_k = L \rho (a \tau_i)^{1/2},$$

Таблица 2

Критические плотности потока q_c для перевода вещества в газообразное состояние

Вещество	q_c , Вт/см ²	Вещество	q_c , Вт/см ²
<i>Металлы</i>			
Олово*	$1,1 \cdot 10^3$	Латунь*	$7,5 \cdot 10^5$
Висмут	$1,9 \cdot 10^5$	Алюминий	$8,6 \cdot 10^5$
Кадмий*	$1,6 \cdot 10^5$	Дюралюминий	$8,0 \cdot 10^5$
Цинк*	$2,0 \cdot 10^5$	Никель	$7,5 \cdot 10^5$
Медь	$1,4 \cdot 10^6$	Железо*	$3,4 \cdot 10^5$
Бронза*	$5,0 \cdot 10^6$	Магний*	$6,2 \cdot 10^5$
Вольфрам	$2,4 \cdot 10^6$	Молибден	$1,6 \cdot 10^6$
Свинец	$1,2 \cdot 10^5$	Сталь	$6,7 \cdot 10^5$
<i>Минералы</i>			
Касситерит	$5,6 \cdot 10^5$	Халькопирит	$4,8 \cdot 10^5$
Галенит	$1,2 \cdot 10^5$	Алюмоиттриевый гранат	$4,4 \cdot 10^6$
Сфалерит	$3,1 \cdot 10^5$	Кобальтин	$4,3 \cdot 10^6$
Пирит	$4,6 \cdot 10^5$	Молибденит	$7,1 \cdot 10^5$
Вольфрамит	$4,3 \cdot 10^6$	Кальцит	$4,3 \cdot 10^6$
Сидерит	$3,8 \cdot 10^5$	Золото	$4,5 \cdot 10^6$
Флюорит	$4,1 \cdot 10^6$	Кварц оптический	$4,6 \cdot 10^8$

* Данные заимствованы из литературных источников.

Расчет объемов образующихся кратеров и массы «отобранного» для анализа вещества

№ п/п	Минерал, вещество	Параметры кратера				Плотность, г/см ³	Масса «отобранного» вещества, г
		h, см	r ₁ , см	r ₂ , см	V, см ³		
1	Касситерит	0,0055	0,0055	0,0017	2,44 · 10 ⁻⁷	6,8—7,0	18,8 · 10 ⁻⁷
2		0,0055	0,0055	0,0020	2,60 · 10 ⁻⁷		
3		0,0055	0,0060	0,0015	2,72 · 10 ⁻⁷		
4		0,0050	0,0060	0,0020	2,72 · 10 ⁻⁷		
5	Золото	0,0055	0,0060	0,0020	2,99 · 10 ⁻⁷	15,6—18,3 (чистое 19,3)	44,3 · 10 ⁻⁷
6		0,0050	0,0060	0,0015	2,47 · 10 ⁻⁷		
7		0,0060	0,0055	0,0020	2,84 · 10 ⁻⁷		
8		0,0060	0,0055	0,0020	2,84 · 10 ⁻⁷		
9	Пирит	0,0050	0,0060	0,0020	2,72 · 10 ⁻⁷	4,9—5,2	16,3 · 10 ⁻⁷
10		0,0050	0,0060	0,0015	2,47 · 10 ⁻⁷		
11		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
12		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
13	Халькопирит	0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷	4,1—4,3	11,9 · 10 ⁻⁷
14		0,0060	0,0055	0,0025	3,16 · 10 ⁻⁷		
15		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
16		0,0060	0,0055	0,0025	3,16 · 10 ⁻⁷		
17	Галенит	0,0060	0,0055	0,0025	3,16 · 10 ⁻⁷	7,4—7,6	36,1 · 10 ⁻⁷
18		0,0060	0,0055	0,0020	2,84 · 10 ⁻⁷		
19		0,0055	0,0060	0,0020	2,99 · 10 ⁻⁷		
20		0,0060	0,0055	0,0020	2,84 · 10 ⁻⁷		
21	Кварц	0,0065	0,0065	0,0030	4,81 · 10 ⁻⁷	2,5—2,8	5,4 · 10 ⁻⁷
22		0,0065	0,0065	0,0030	4,81 · 10 ⁻⁷		
23		0,0065	0,0065	0,0030	4,81 · 10 ⁻⁷		
24		0,0065	0,0065	0,0030	4,81 · 10 ⁻⁷		
25		0,0065	0,0065	0,0030	4,81 · 10 ⁻⁷		
26		0,0055	0,0050	0,0016	2,05 · 10 ⁻⁷		
27		0,0055	0,0050	0,0016	2,05 · 10 ⁻⁷		
28		0,0055	0,0050	0,0016	2,05 · 10 ⁻⁷		
29		0,0055	0,0050	0,0018	2,16 · 10 ⁻⁷		

30	Кальцит	0,0055	0,0050	0,0016	2,05 · 10 ⁻⁷	2,5—2,8	5,4 · 10 ⁻⁷
31		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
32		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
33		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
34	Алюмоиттриевый гра- нат активированный	0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷	2,6—2,8	8,8 · 10 ⁻⁷
35		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
36		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
37		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
38	Флюорит	0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷	4,2	13,7 · 10 ⁻⁷
39		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
40		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
41		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
42		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷	3,0—3,2 (чистый 3,18)	9,8 · 10 ⁻⁷
43		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
44		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
45		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		

Растертые эталоны

46	Кварцевая основа	0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷	2,5	8,1 · 10 ⁻⁷
47		0,0060	0,0055	0,0020	2,84 · 10 ⁻⁷		
48	Пиритная основа	0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷	4,0	13,0 · 10 ⁻⁷
49		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
50	Карбонатная основа	0,0060	0,0055	0,0020	2,84 · 10 ⁻⁷	2,8	7,9 · 10 ⁻⁷
		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷	7,0	22,8 · 10 ⁻⁷

Растертые минералы

51	Галенит	0,0065	0,0065	0,0030	4,81 · 10 ⁻⁷	7,4—7,6	36,0 · 10 ⁻⁷
52		0,0065	0,0065	0,0030	4,81 · 10 ⁻⁷		
53	Пирит	0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷	4,9—5,2	16,3 · 10 ⁻⁷
54		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		
55	Касситерит	0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷	6,8—7,0	32,5 · 10 ⁻⁷
56		0,0060	0,0060	0,0020	3,26 · 10 ⁻⁷		

где V_h — скорость распространения тепловой волны; V_b — скорость распространения волны испарения; τ_i — длительность импульса; ρ — удельное электрическое сопротивление, Ом·см.

Критическая плотность потока, как это видно из соотношения, тем выше, чем больше теплота испарения и коэффициент температуропроводности материала и меньше длительность импульса излучения.

В табл. 2 представлены результаты расчетов и некоторые данные критических плотностей потока для ряда веществ. Из таблицы видно, что большая часть минералов разрушается при сравнительно малых потоках, порядка 10^5 — 10^6 Вт/см². Экстремальными точками являются галенит (10^5 Вт/см²) и оптический кварц (10^8 Вт/см²) при длительности импульса излучения $\tau_i \approx 1$ мс.

В связи с тем что в непосредственном контакте с зоной воздействия лазерного излучения и в момент этого воздействия происходит мощный импульсный разряд, нельзя рассматривать процесс лишь с позиции воздействия излучения лазера на вещество.

Над аналитической зоной расположены на некоторой высоте два электрода с дежурным напряжением 4000 В. В начальный момент поступления вещества в аналитический промежуток происходит импульсный разряд, который, обеспечивая «размыв» газообразных продуктов плазменного облака, способствует в продолжение всей длительности импульса подводу потока энергии от ОКГ. Это также обеспечивает получение стабильных параметров образующихся кратеров для очень широкого круга веществ.

В табл. 3 приведены параметры кратеров, полученных на установке «Аргунь» для различных металлов и минералов с большим разбросом коэффициентов отражательной способности и поглощения и других физических свойств. Микрометрическая система микроскопа позволяет проводить замеры диаметра кратера с точностью 5% и глубины — до 7—10%. Как видно, для однотипных веществ ошибка воспроизводимости объемов кратеров не превышает 10%, а веществ, отличающихся существенно физическими свойствами 30%, при неизменных параметрах импульса лазера.

Работа импульсного spectroобразующего разряда основана на автосинхронизации с поступлением вещества в аналитический промежуток и с пробоем дежурного напряжения 4000 В, накопленного на рабочем конденсаторе емкостью 4 мкФ. Пробой осуществляется в результате замыкания межэлектродного промежутка высокоионизированным газообразным факелом испарившегося вещества. Температурный градиент газообразного факела в зоне расположения электродов при плотности потока излучения 10^6 — 10^8 Вт/см², который обеспечивает установка, составляет 10^5 — 10^6 °С/см и практически не зависит от состава испарившегося вещества. Это обстоятельство дает основание рассматривать высокотемпературный газообразный факел с накладываемым на него spectroобразующим разрядом как источник, обеспечивающий снятие влияния состава вещества на результаты анализа.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

Как уже отмечалось, важной особенностью метода локального спектрального лазерного анализа является возможность проведения исследований в пространственно привязанной точке. Это влечет за собой необходимость детального минералогического описания анализируемого участка, т. е. жесткой минералогической привязки и четкой постановки в каждом случае задачи, которая должна быть решена в ходе аналитических и минералогических исследований.

В зависимости от размера минерала и задачи задается диаметр анализируемого участка. Общий характер проведения анализа одинаков для всех минералов. Тем не менее следует отметить, что при анализе зональных минералов, например касситеритов, целесообразнее работать с комбинированными, прозрачно-полированными шлифами, позволяющими наблюдать в проходящем свете зональность, а в случае, когда размеры минерала и отдельных зон его больше диаметра анализируемого участка, необходимо проводить анализ отдельных зон. Примеры таких исследований зональных касситеритов приведены в главе 5.

В стационарной установке используется дифракционный спектрограф со скрещенной оптикой типа СТЭ-1, решетка 600 шт./мм. Освещение щели однолинзовое. Ширина щели спектрографа 30 мкм. Фотографируемый диапазон $22 \cdot 10^{-8}$ — $66,5 \cdot 10^{-8}$ м в четыре строчки, количество спектров на одну фотопластинку 10. Фотопластинки УФС-ПАНОРТО—1500 ед ГОСТ. Фотопленка «АЭРО»—1500 ед ГОСТ. Проявитель Д-19. Параметры задаваемых кратеров: диаметр от 0,01 до 0,3 мм, глубина от 0,01 до 0,15 мм. Напряжение лампы накачки ИФП-800 до 1400 В. Разрядная емкость конденсаторов 1600 мкФ. Напряжение импульсного спектрообразующего разряда 4000 В. Разрядная емкость конденсаторов 4 мкФ. Индуктивность 100 мкГ.

Расстояние между электродами аналитического промежутка 3,0 мм, вспомогательного промежутка 0,7 мм. Энергия излучения ОКГ равна 3—10 Дж.

Условия проведения анализа в полевых условиях те же.

При проведении анализов на каждой пластинке фотографируются 1—2 эталона. Обработка спектрограмм визуальная и фотометрическая на микрофотометрах. Градуировочные графики строят по почернению линий. В случае несоответствия плотностей эталона и анализируемого вещества рассчитываются поправочные коэффициенты (см. главу 3). В табл. 4 приведены аналитические

Чувствительность определения элементов на лазерной установке «Аргунь»

Элементы	Длина волны, 10 ⁻¹⁰ м	Чувствительность определения, %	Элементы	Длина волны, 10 ⁻¹⁰ м	Чувствительность определения, %
Алюминий	3961,5	0,0001	Медь	4030,7	0,0003
Барий	4554,0	0,003		3273,96	0,0003
	4130,7	0,003		3247,54	0,0003
Бериллий	3131,1	0,0000001	Молибден	3798,2	0,0001
	3130,4	0,0000001		2848,2	0,003
Ванадий	3110,7	0,0001		2816,15	0,001
	3102,63	0,0001	Мышьяк	2860,45	0,01
	3093,1	0,0001	Никель	3414,76	0,0005
Висмут	3067,7	0,0005	Натрий	5895,9	0,0001
Вольфрам	4302,1	0,005		5889,9	0,0001
	4234,6	0,005	Ниобий	4058,9	0,001
Гафний	3109,1	0,01		3094,2	0,003
	3134,7	0,01		3225,48	0,003
Германий	3039,06	0,0003	Олово	3262,3	0,001
Железо	3719,3	0,0003		3175,02	0,001
Золото	2675,9	0,0005	Платина	3064,71	0,003
Индий	3039,4	0,0005	Ртуть	3650,1	0,005
	4511,3	0,0005		2536,5	0,005
	4101,8	0,001	Свинец	4057,8	0,0003
Иттрий	3710,29	0,001	Серебро	3382,9	0,0003
Кадмий	3610,5	0,001		3280,7	0,0001
	3466,2	0,001	Скандий	4246,8	0,003
	4047,2	0,03		3613,8	0,00005
	4044,1	0,03	Стронций	4215,5	0,0001
	3968,5	0,01	Таллий	3519,24	0,0003
Кальций	3968,5	0,0001		3775,7	0,001
Кобальт	3453,5	0,0005	Тантал	3430,9	0,005
Кремний	2881,5	0,001	Титан	3349,0	0,0003
Лантан	3988,5	0,001	Торий	3578,0	0,01
	3171,7	0,001	Уран	4241,7	0,01
Литий	6103,6	0,001	Фосфор	2535,6	0,01
	3232,6	0,03	Хром	4254,3	0,001
Магний	2802,7	0,0003	Цинк	3345,0	0,001
	2795,5	0,0003		3302,6	0,001
Марганец	4033,1	0,0003	Цирконий	3438,2	0,001

линии для ряда элементов и относительная чувствительность их определения.

Как видно из табл. 4, чувствительность достаточно высокая при исключительно малом количестве вещества (около 10^{-7} г), используемого для проведения анализа. Градуировочные графики, приведенные на рис. 10—15, построены в координатах $\Delta S/C$ %, где $\Delta S = S_{\text{п+ф}} - S_{\text{ф}}$ — интенсивность почернения линии элемента за вычетом фона; C % — процентное содержание элементов в эталонах.

ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИХ СОСТАВА НА РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Специфика локального спектрального анализа потребовала разработки способа изготовления эталонных образцов для проведения полуколичественной и количественной оценки содержания элементов.

Способ изготовления их заключается в прессовании на медных или стальных плашках тонко растертых порошковых эталонов на различных основах (табл. 5). На медную или стальную плашку диаметром 1 см и толщиной 2 мм наносится тонкий слой клея БФ-2. Плашка помещается в пуансон. На подсохший слой клея насыпается около 3 мг тонкорастертого эталона. Пуансон помещается на лабораторный пресс и под нагрузкой 0,3 кН на плашке образуется плотный слой эталона толщиной 0,3—0,5 мм.

Эталоны приготавливаются путем последовательного разбавления из исходного эталона обычным способом, применяемым в спектральном анализе.

Градуировочные графики строятся по почернению линий (за вычетом фона) в координатах $\Delta S/C$, %, где ($\Delta S = S_{\text{д+ф}} - S_{\text{ф}}$), C — концентрация элемента, %. В процессе приготовления этало-

Таблица 5

Состав эталонов

Основа	Состав основы	Введенные элементы
SnO ₂	SnO ₂ — 100%	Иттрий, иттербий, лантан, церий, стронций, барий, серебро, медь, никель, свинец, сурьма, цинк, мышьяк, германий, галлий, таллий, хром, титан, ванадий, бериллий, кадмий, олово, молибден, висмут, вольфрам, скандий, ниобий, ртуть, литий, индий, тантал, гафний, фосфор, кобальт, марганец, цирконий и др.
Пиритная	SiO ₂ — 30% FeS ₂ — 70%	
Карбонатная	CaCO ₃ — 70% MgCO ₃ — 12% SiO ₂ — 15% Fe ₂ O ₃ — 1% Al ₂ O ₃ — 2%	
Гранитная	SiO ₂ — 70% Al ₂ O ₃ — 18% Fe ₂ O ₃ — 2% MgO — 2% CaCO ₃ — 2% Na ₂ CO ₃ — 3% K ₂ SO ₄ — 3%	

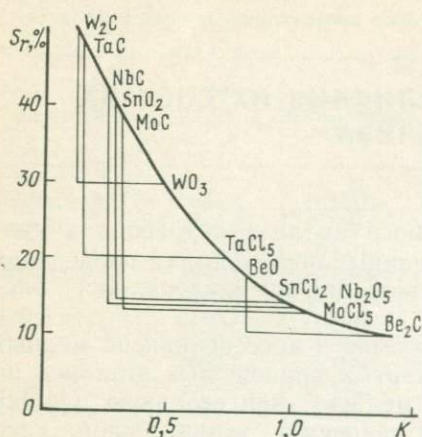


Рис. 7. Зависимость воспроизводимости (S_r) анализа от молекулярной формы введенного вещества К (плотность ρ 2,5)

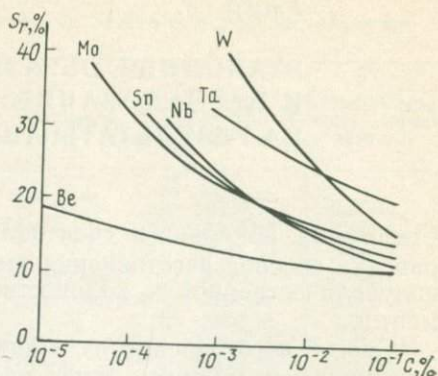


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость воспроизводимости (S_r) анализа от содержания элементов (C) в прессованных порошковых образцах (ρ 2,5—2,8).

Рис. 9. Зависимость воспроизводимости анализа от диаметра (d) аналитического участка (кратера)

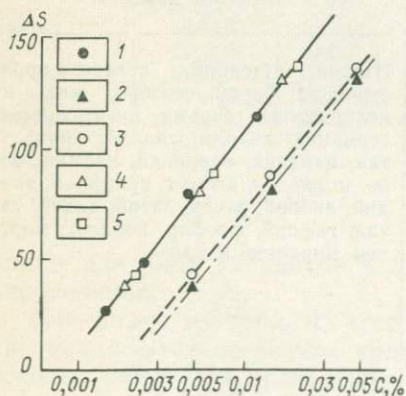
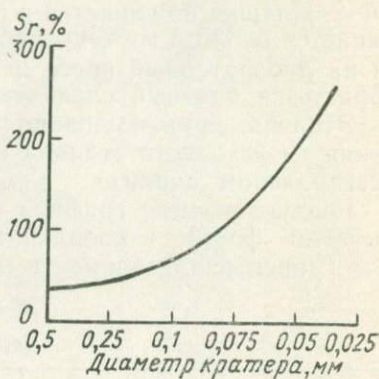


Рис. 10. Градуировочный график нити для эталонов на основах: 1 — SnO_2 ; 2 — SiO_2 ; 3 — CaCO_3 ; 4 и 5 — точки, рассчитанные для основ SiO_2 и CaCO_3 с учетом массы испаренного вещества

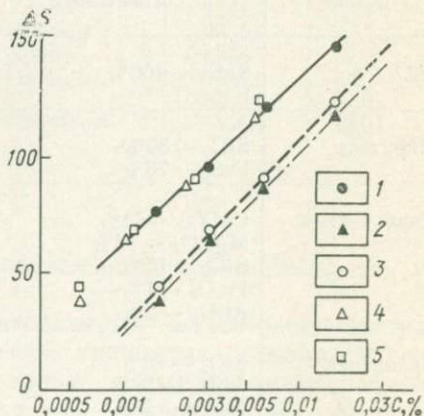


Рис. 11. Градуировочные графики титана для эталонов на основах: 1 — SnO_2 ; 2 — SiO_2 ; 3 — CaCO_3 ; 4 и 5 — точки, рассчитанные для основ SiO_2 и CaCO_3 с учетом массы испаренного вещества

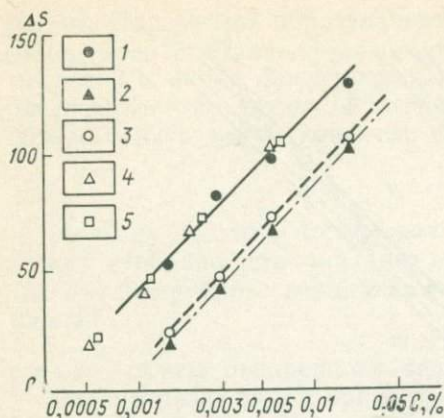


Рис. 12. Градуировочные графики кобальта для эталонов на основах:

1 — SnO₂; 2 — SiO₂; 3 — CaCO₃; 4 и 5 — точки рассчитанные для основ SiO₂ и CaCO₃ с учетом массы испаренного вещества

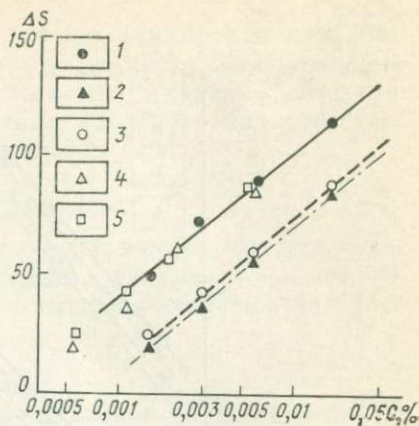


Рис. 13

Рис. 13. Градуировочные графики никеля для эталонов на основах:

1 — SnO₂; 2 — SiO₂; 3 — CaCO₃; 4 и 5 — точки, рассчитанные для основ SiO₂ и CaCO₃ с учетом массы испаренного вещества

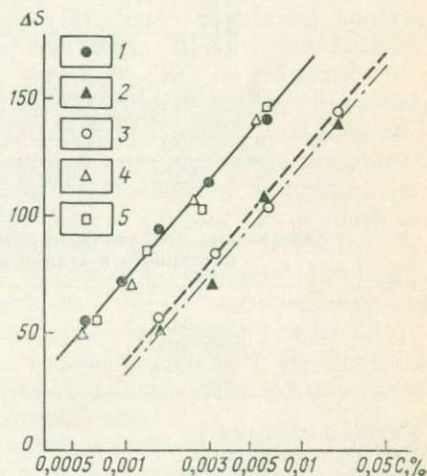


Рис. 14. Градуировочные графики ванадия для эталонов на основах:

1 — SnO₂; 2 — SiO₂; 3 — CaCO₃; 4 и 5 — точки, рассчитанные для основ SiO₂ и CaCO₃ с учетом массы испаренного вещества

нов, даже при тщательном истирании и перемешивании, наблюдается увеличение ошибки воспроизводимости при:

- введении в эталон молекулярных соединений эталонируемых элементов с большой плотностью,
- уменьшении процентного содержания элементов,
- повышении локальности.

На рис. 7—9 графически представлена зависимость воспроизводимости анализа от перечисленных факторов.

Как видно из рис. 7 и табл. 6, при приготовлении эталонов для эталонируемых элементов необходимо использовать исходные вещества, имеющие меньшую плотность.

Приведенные на рис. 10—15 градуировочные графики для ряда элементов имеют нормальный наклон и сдвиги, связанные с различной плотностью основ. Эти сдвиги не случайны и объясняются тем, что при одном и том же объеме испаренного вещества отбирается различное количество (навеска) материала.

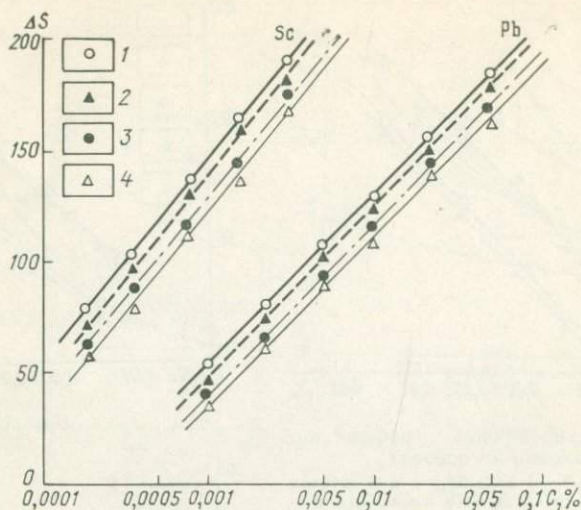


Рис. 15. Градуировочные графики скандия и свинца для эталонов на основах:
1 — CaCO_3 ; 2 — SiO_2 ; 3 — SnO_2 ; 4 — NaCl . Эталоны на основе SnO_2 сняты один раз на спектр, а на основах CaCO_3 , SiO_2 и NaCl — по три раза на спектр

Таблица 6

Зависимость поправочного коэффициента от молекулярной формы введенного в эталон вещества (ρ эталона — 2,5)

Вещество	Плотность $\rho_{\text{в.в.}}$, г/см ³	$K = \frac{S_{\text{эт}}}{\rho_{\text{в.в.}}}$
Карбид вольфрама	17,0	0,15
Двуокись вольфрама	12,0	0,2
Трехокись вольфрама	7,2	0,35
Карбид тантала	14,6	0,17
Пятиокись тантала	8,7	0,29
Пятихлористый тантал	3,7	0,68
Двуокись олова	6,95	0,34
Двухлористое олово	3,39	0,74
Карбид молибдена	8,8	0,28
Ангидрид молибдена	4,6	0,54
Пятихлористый молибден	2,93	0,85
Карбид ниобия	7,8	0,32
Пятиокись ниобия	4,47	0,56
Окись бериллия	3,01	0,83
Карбид бериллия	1,9	1,32

В отличие от обычных методов спектрального анализа, когда в основе количественной методики обязательным условием является отбор определенной навески анализируемого вещества, в локальных методах спектрального анализа мы можем задаваться определенным объемом вещества, но не навески. Объем испаренного вещества задается с помощью полевой и апертурной диаф-

рагмы. Параметры образующегося кратера (диаметр и глубина) замеряются с помощью микрометренной шкалы окуляра и микрометренного винта фокусировки микроскопа. Установка «Аргунь» обеспечивает получение конусообразных кратеров. Как известно, объем конуса рассчитывается по формуле

$$V = \frac{1}{3} \pi h (r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2).$$

Поэтому для того чтобы знать, какое количество вещества (навески) отобрано для анализа, необходимо учитывать плотность (ρ) анализируемого вещества. Масса испаренного вещества будет равна

$$m = \rho V,$$

где V — объем испаренного вещества.

Рассмотрим пример приготовления эталонов с содержанием от 10 до 0,001 % Ta и Be в основах SnO_2 и SiO_2 . Причем тантал в одном случае введен в основы в виде Ta_2O_5 , в другом — TaCl_5 . Плотность Ta_2O_5 — 8,73 г/см³, TaCl_5 — 3,68 г/см³. Бериллий введен в виде BeO с плотностью 3,01 г/см³ и в виде Be_2C с плотностью 1,9 г/см³. Плотность SnO_2 — 7 г/см³, плотность SiO_2 — 2,5 г/см³.

В табл. 7 приведены результаты расчетов плотностей приготовленных эталонов и отношения плотностей эталонов для различных основ. Как видно из приведенных данных, для эталонов, составленных на одной основе, по мере уменьшения количества введенного элемента плотность эталона будет стремиться к плотности основы и при концентрации введенного элемента меньше 1 % будет незначительно отличаться от плотности основы. Например, при приготовлении эталона, содержащего 1 % Be, который введен в SnO_2 в виде Be_2C (ρ 1,9), плотность эталона отличается от плотности основы на 0,006. Для эталона, содержащего 1 % Ta, введенного в SiO_2 в виде Ta_2O_5 , эта разница составляет 0,02. Естественно, такими отклонениями можно пренебречь.

Если же концентрация элемента, введенного в эталон, больше 1 %, то ошибка уже существенна, и в случае проведения количественного анализа необходим расчет плотности приготовленного эталона. Например, для приготовления эталонов на основе SnO_2 с 10 % Ta были взяты два исходных вещества — Ta_2O_5 и TaCl_5 . Как видно из табл. 7, эталоны имеют соответственно плотности 7, 18 и 5,94. И хотя каждый из эталонов содержит по 10 % тантала, тем не менее, при равном объеме отобранного для анализа вещества (а не навески, как в обычном спектральном анализе) количество отобранного вещества из второго эталона будет в 1,21 раза меньше, чем для эталона, в который тантал введен в виде Ta_2O_5 . Ошибка в этом случае составляет 17,3 %.

Еще более очевидна необходимость расчета количества испаренного вещества, если сопоставлять эталоны, содержащие одни и те же элементы, но на разных основах

$$K = \frac{\rho_2}{\rho_3}.$$

Анализ данных табл. 7 указывает еще и на то, что если вве-

**Расчет плотностей эталонов и зависимость отношений плотностей эталонов
от молекулярной формы введенных веществ**

Содержание введенного элемента, %	Элемент	Формула вещества, введенного в эталон	Плотность введенного вещества ρ_1 , г/см ³	Плотность приготовленного эталона		Отношение плотностей эталонов, $K = \frac{\rho_2}{\rho_3}$
				на основе $\text{SnO}_2(\rho=7)$, ρ_2	на основе $\text{SiO}_2(\rho=2,5)$, ρ_3	
10	Ta	Ta_2O_5	8,73	7,18	2,75	2,62
		TaCl_5	3,68	5,94	2,67	2,23
	Be	BeO	3,0	5,10	2,62	1,94
		Be_2C	1,9	4,81	2,38	2,02
1,0	Ta	Ta_2O_5	8,73	7,02	2,52	2,78
		TaCl_5	3,68	6,88	2,52	2,73
	Be	BeO	3,0	6,76	2,51	2,69
		Be_2C	1,9	6,69	2,49	2,69
0,1	Ta	Ta_2O_5	8,73	7,00	2,50	2,80
		TaCl_5	3,68	6,99	2,50	2,79
	Be	BeO	3,0	6,97	2,50	2,79
		Be_2C	1,9	6,97	2,50	2,79
0,01	Ta	Ta_2O_5	8,73	7,00	2,50	2,80
		TaCl_5	3,68	7,00	2,50	2,80
	Be	BeO	3,0	7,00	2,50	2,80
		Be_2C	1,9	7,00	2,50	2,80
0,001	Ta	Ta_2O_5	8,73	7,00	2,50	2,80
		TaCl_5	3,68	7,00	2,50	2,80
	Be	BeO	3,0	7,00	2,50	2,80
		Be_2C	1,9	7,00	2,50	2,80

денный элемент не превышает концентрации 1 %, то возможно использовать отношение плотностей основ для расчета испаренной «навески»: при уменьшении концентрации эти отношения стремятся к $K=2,8$, т. е. к отношению плотностей основ

$$\rho_{\text{SnO}_2} : \rho_{\text{SiO}_2} = 7 : 2,5 \approx 2,8.$$

Количество отобранного вещества из эталона на основе SiO_2 будет в 2,8 раза меньше, чем из эталона на основе SnO_2 (при равных объемах — кратерах). Поэтому естествен сдвиг графиков, приведенных на рис. 10—15, для одних и тех же элементов, но на разных основах.

Для определения массы испаренного вещества из заданного объема необходим вывод формулы, которая бы с достаточной степенью точности позволила вести такие расчеты. Ход рассуждений будем проводить на примере приготовления многокомпонент-

ного эталона. Введем следующие обозначения: $M_{\text{эт}}$ — масса эталона; $m_1, m_2, \dots, m_i$ — массы исходных веществ; $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_i$ — плотности соответствующих исходных веществ; $V_1, V_2, \dots, V_i$ — объемы соответствующих исходных веществ; $V_{\text{эт}}$ — объем эталона; $\rho_{\text{эт}}$ — плотность эталона,

Масса эталона равна

$$M_{\text{эт}} = m_1 + m_2 + \dots + m_i. \quad (1)$$

Объемы исходных веществ рассчитываются по формулам

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_1}, \quad V_2 = \frac{m_2}{\rho_2}, \dots, \quad V_i = \frac{m_i}{\rho_i}. \quad (2)$$

Так как объем эталона равен сумме объемов исходных веществ, т. е.

$$V_{\text{эт}} = V_1 + V_2 + \dots + V_i,$$

то с учетом объемов исходных веществ будем иметь

$$\begin{aligned} V_{\text{эт}} &= \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \dots + \frac{m_i}{\rho_i} = \\ &= \frac{m_1 \rho_2 \rho_3 \rho_i + m_2 \rho_2 \rho_3 \rho_i + \dots + m_i \rho_1 \rho_2 \rho_3}{\rho_1 \rho_2 \dots \rho_i}. \end{aligned} \quad (3)$$

Как известно, плотность равна

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

Отсюда плотность приготовленного эталона, учитывая формулы (1) и (3), будет равна

$$\begin{aligned} \rho_{\text{эт}} &= \frac{M_{\text{эт}}}{V_{\text{эт}}} = \\ &= \frac{(m_1 + m_2 + \dots + m_i) \rho_1 \rho_2 \rho_3 \dots \rho_i}{m_1 \rho_2 \rho_3 \dots \rho_i + m_2 \rho_1 \rho_3 \dots \rho_i + \dots + m_i \rho_1 \rho_2 \rho_3 \dots \rho_{i-1}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Расчеты, приведенные в табл. 7, выполнены по формуле (4) для двухкомпонентной системы: основа + вещество, содержащее эталонируемый элемент. В этом случае формула (4) имеет следующий упрощенный вид:

$$\rho_{\text{эт}} = \frac{(m_{\text{осн}} + m_{\text{в.в}}) \rho_{\text{осн}} \rho_{\text{в.в}}}{m_{\text{осн}} \rho_{\text{в.в}} + m_{\text{в.в}} \rho_{\text{осн}}},$$

где $m_{\text{осн}}$ — масса основы; $m_{\text{в.в}}$ — масса введенного вещества; $\rho_{\text{осн}}$, $\rho_{\text{в.в}}$ — плотности основы и введенного вещества; $\rho_{\text{эт}}$ — плотность эталона.

В общем случае навеска (масса) испаренного вещества в локальных методах спектрального анализа равна объему, умноженному на плотность, т. е.

$$M = V \rho,$$

где ρ — плотность анализируемого вещества, V — объем кратера.

Для двух веществ при равном испаренном объеме масса испаренного вещества будет тем больше, чем больше его плотность, а отношение навесок двух веществ пропорционально отношению их плотностей

$$K = \frac{M_1}{M_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \text{ при } V_1 = V_2. \quad (5)$$

Необходимость вывода формулы (4) очевидна, так как практически невозможно приготовить эталоны, которые по составу отвечали бы в минералах анализируемым точкам из-за огромных вариаций в концентрации основных элементов и элементов-примесей, тем более невозможно при анализе тонкозернистых агрегатов, состоящих из различных минералов.

В связи с тем что анализу подвергались касситериты, пириты, халькопириты, галениты и некоторые другие минералы, плотность которых известна с точностью до 10—15 % (по литературным данным), в силу специфики локального анализа часто приходилось вводить поправочные коэффициенты в результаты анализа, так как суммарное содержание элементов-примесей в отдельных точках превышало иногда 50 % от веса испаренного вещества.

Для доказательства работоспособности расчетного метода по предложенной схеме были поставлены экспериментальные работы. Приведем два примера из них.

1. Были взяты четыре группы эталонов на разных основах, содержащих одни и те же концентрации введенных элементов. При этом во все основы элементы вводились в виде одних и тех же молекулярных соединений. Основы эталонов: SnO_2 (ρ 7), SiO_2 (ρ 2,5), CaCO_3 (ρ 2,8), NaCl (ρ 2,1). Введенные элементы: Mo , Ni , Pb , Be , Ag , Co и др.

Так как все элементы вводились в основы в виде одних и тех же молекулярных соединений, то, естественно, пересчетные коэффициенты можно рассчитать по отношению плотностей основ и привести все эталоны к одному, например к эталону на основе SnO_2 , имеющему самую большую плотность и, следовательно, самый меньший объем. По формуле (5) найдем:

$$K_1 = \frac{\rho_{\text{SnO}_2}}{\rho_{\text{CaCO}_3}} = \frac{7}{2,8} = 2,5;$$

$$K_2 = \frac{\rho_{\text{SnO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} = \frac{7}{2,5} = 2,8;$$

$$K_3 = \frac{\rho_{\text{SnO}_2}}{\rho_{\text{NaCl}}} = \frac{7}{2,1} = 3,3.$$

Следовательно, массы испаренных веществ по отношению к эталону на основе SnO_2 при равных испаренных объемах будут меньше для CaCO_3 в 2,5 раза, для SiO_2 в 2,8 раза, для NaCl в 3,3 раза.

Предполагая, что интенсивность линий в данных интервалах

содержаний элементов обусловлена количеством испаренного элемента и не зависит от состава основы, отснимем эталоны, приведя их примерно к одной навеске на основе SnO_2 . Если пренебречь небольшими отклонениями, то можно допустить, что все три группы перечисленных веществ по массе меньше SnO_2 в 3 раза. Поэтому количество испаренного вещества для основ CaCO_3 , SiO_2 и NaCl было увеличено путем трехкратной съёмки на один спектр, а эталон со SnO_2 снимался один раз на спектр. Полученные таким образом спектрограммы были отфотометрированы и построены градуировочные графики, приведенные на рис. 15. Как видно из приведенных графиков, расхождения находятся в пределах сделанного допущения: для основы CaCO_3 график лег выше, а для NaCl — ниже, чем для основы SiO_2 . Подобного рода эксперименты были поставлены и на природных материалах — галенитах, халькопиритах, пиритах и нерудных минералах. Приведем один из них.

Природный образец галенита был многократно проанализирован на лазерной установке. Содержание серебра в нем колебалось от 0,3 до 0,01 % для разных точек.

Часть минерала была тщательно растерта и расквартована. Одна часть была спрессована по методу приготовления эталонов и проанализирована. Серебра в растертом галените оказалось 0,15 % (по данным полуколичественного спектрального анализа 0,2%). Остальные части были разбавлены в 10 раз основами SnO_2 , CaCO_3 , SiO_2 и NaCl . После тщательного истирания спрессованы. В разбавленных эталонах должно было быть серебра 0,015% в каждой основе. Но так как в эксперименте объем отобранного вещества задавался один и тот же как для чистого галенита и разбавленного основами, так и для эталонов, которые были взяты на пиритовой основе, то необходимо было рассчитать плотности и ввести в результаты анализа коэффициенты для определения истинного содержания серебра в каждой основе.

Концентрация серебра в неразбавленном галените меньше одного процента, а содержания других примесей не превышают 0,05 %.

Поэтому плотность галенита можно принять 7,5. Тогда расчеты плотностей для галенита, разбавленного разными основами, будем проводить по формуле (4), учитывая, что ρ_{SnO_2} 7, ρ_{CaCO_3} 2,8, ρ_{SiO_2} 2,5 и ρ_{NaCl} 2,1. Плотности полученных смесей оказались соответственно равными: ρ_{SnO_2} 7,04, ρ_{SiO_2} 2,68, ρ_{CaCO_3} 2,99, ρ_{NaCl} 2,26.

Плотность эталонов на пиритовой основе $\rho_{\text{эт}} \sim 5$, тогда по формуле (5) получим:

$$K_1 = \frac{\rho_{\text{эт}}}{\rho_{\text{PbS}}} = 0,67; K_2 = \frac{\rho_{\text{эт}}}{\rho_{\text{SnO}_2}} = 0,71;$$

$$K_3 = \frac{\rho_{\text{эт}}}{\rho_{\text{CaCO}_3}} = 1,67; K_4 = \frac{\rho_{\text{эт}}}{\rho_{\text{SiO}_2}} = 1,87;$$

$$K_5 = \frac{\rho_{\text{эт}}}{\rho_{\text{NaCl}}} = 2,21.$$

Коэффициенты показывают, что для чистого галенита и галенита, разбавленного SnO_2 , отобранная навеска оказалась больше, чем навеска в пиритовых эталонах; для остальных основ навески на соответствующий коэффициент меньше. Снятые с градуировочных графиков содержания серебра оказались равными (в скобках показаны содержания, умноженные на соответствующие коэффициенты, т. е. истинные содержания): для чистого галенита 0,22 % (0,147 %), на основе SnO_2 0,020 (0,014), на основе CaCO_3 0,009 (0,015), на основе SiO_2 0,0085 (0,016), на основе NaCl 0,007 % (0,015 %).

Приведенные примеры, на наш взгляд, достаточно убедительно доказывают необходимость применения расчетного метода при проведении локального анализа, и это тем более целесообразно, если невозможен анализ в нескольких точках для увеличения отбираемой навески.

Как в первом, так и во втором примерах мы предполагали, что отсутствует влияние состава на результаты анализа. Действительно, об этом говорят не только приведенные результаты, но и постоянство отношений интенсивностей линий принадлежащих одно-, двух-, трех- и четырехкратно ионизированным атомам независимо от состава основы. В последнем примере такие замеры были выполнены для ионов свинца. Эксперименты, выполненные с введением в основу щелочных и фтористых соединений, также указывают на отсутствие влияния состава основ на результаты анализа. Этот вывод является одним из основных, так как открывает возможность проводить анализы по единому градуировочному графику независимо от состава исследуемого объекта, учитывая лишь количество испаренного материала путем введения соответствующего коэффициента по приведенным формулам.

Глава 4.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Локальный спектральный лазерный анализ относится к числу физических методов. Поэтому к нему, как и ко всякому другому методу, применимы законы статистической обработки результатов для установления воспроизводимости и правильности. Тем не менее, в силу специфики метода (проведение анализа в точке) достаточно достоверно оценить эти характеристики трудно.

В главах 1 и 3 рассматривались аппаратные погрешности воспроизводимости получения кратеров и погрешности, связанные с необходимостью учета массы испаренного вещества для введения поправочных коэффициентов в результаты анализа. Большой

вклад в суммарную погрешность дает неучет плотности испаренного вещества, так как параметры кратеров с достаточной точностью можно замерить на микроскопе и рассчитать испаренный объем. Поэтому такую ошибку легко учесть. Другое дело плотность вещества. При одном и том же процентном содержании элемента плотности эталонов могут существенно отличаться (см. табл. 7). Приведенные расчетные данные для эталонов справедливы и для естественных минералов, и при проведении анализа следует рассчитывать массу испаренного вещества. Для этого необходимо знать не только в какой минеральной форме находятся элементы, составляющие основу, но и в какой форме находятся элементы-примеси в данном минерале.

Элементы-примеси могут входить в минерал изоморфно и одновременно могут образовывать собственные минералы от молекулярных, субмикроскопических до довольно значительных размеров. Такие механические примеси иногда распределены по зонам роста минерала или агрегата более или менее равномерно, но иногда их распределение носит случайный характер.

Все это усложняет расчеты плотностей, и самый значительный вклад в суммарную погрешность вносит именно недостаточно правильно рассчитанная плотность испаренного вещества в данном объеме. Приводимые в литературе плотности минералов рассчитаны теоретически (для довольно чистых минералов) и имеют некоторые отклонения от среднего, которые уже сами по себе вносят ошибку при расчете испаренной навески. В том случае, когда минерал известен и суммарное содержание элементов-примесей не превышает первых процентов, расчеты количества испаренного вещества не представляют сложности, и по формулам легко рассчитать коэффициент для введения поправки в результаты анализа:

$$K = \frac{\rho_{\text{эталона}}}{\rho_{\text{минерала}}}.$$

Если же анализируется сложный агрегат, состоящий из нескольких минералов, или минерал, содержащий элементы-примеси в значительных (больше одного процента) количествах, которые могут быть определены в первом приближении по спектрограммам, то плотность испаренного вещества необходимо рассчитать по формуле (4), а затем уже вычислять поправочный коэффициент. Поэтому при проведении количественных определений необходимо предварительное минералогическое исследование анализируемой точки.

Несмотря на существенное отличие локального спектрального анализа от традиционных методов, использующих для анализа порошки проб и мономинеральных фракций, в нем можно применять статистическую обработку результатов анализа, рекомендуемую для оценки воспроизводимости метода.

Нами в качестве стандартного образца был выбран кристалл касситерита «Мерек» размером 60×60×30 мм и из него были приготовлены комбинированный шлиф и аншлиф. Часть кассите-

рита была растерта. Часть растертого касситерита была спрессована, а остальная часть анализировалась обычным количественным спектральным анализом. Анализ различных зон в комбинированном шлифе и аншлифе позволил установить их неоднородность. Почти для всех элементов содержания изменялись для разных зон на несколько порядков. В табл. 17 представлена часть результатов анализа (результаты округлены до первой значащей цифры). Естественно, среднее арифметическое из суммы содержания какого-либо элемента по всем зонам не всегда может быть равно содержанию в мономинеральной фракции.

Для расчета воспроизводимости анализ проводился в растертом касситерите и в отдельных зонах касситерита в комбинированном шлифе. Точки в зонах выбирались с минимально возможным количеством дефектов, т. е. более или менее однотипные. Кроме касситерита, по такому же принципу анализировались галенит, халькопирит, пирит и другие минералы на весь характерный комплекс элементов для оловорудных, золоторудных и других месторождений.

Среднеквадратичное отклонение по результатам анализа одной пробы рассчитывали по схеме, рекомендованной методическими указаниями по первичной статистической обработке аналитических данных (1977 г.) В табл. 8—15 приведены примеры расчетов. Принятые обозначения в таблицах:

C_i — результаты единичных определений; C — среднее содержание; n — число результатов анализа; S^2 — дисперсия; S — среднеквадратическое отклонение абсолютное; S_r — выборочное относительное среднеквадратическое отклонение; z — запас точности:

$$z = \frac{\sigma_r}{S_r} = \frac{D}{2,8 \cdot S_r};$$

σ_r — теоретическое относительное отклонение; D — допуск из инструкции по внутрилабораторному контролю.

Относительные среднеквадратические отклонения лежат в пределах 5—30 % и зависят, не только от погрешности метода, но и от неравномерности распределения элементов-примесей в минералах (при анализе в комбинированных шлифах и т. п.), а для растертых мономинеральных фракций или минералов, а также пород — от непредставительности навески, т. е. от ошибки пробоотбора (для анализа отбирается $\sim 10^{-7}$ г вещества). Характерный пример приведен в табл. 10, 11 для титана, для которого воспроизводимость по отдельной зоне оказалась выше 19,1 %, чем для растертого касситерита (23,6 %). Это легко объяснимо. В касситерите отмечены включения титановых минералов размером 0,01—0,001 мм, а в отдельных точках касситерита содержалось до 5 % Ti. А так как касситерит был растерт до частиц размером 0,001—0,003 мм, то, естественно, при отборе навески $\sim 10^{-7}$ г существенную роль сыграл фактор ошибки пробоотбора, а при анализе отдельных зон в шлифе — невозможность выбора абсолютно одинаковых точек.

Таблица 8

Результаты определения ниобия
в светлой зоне касситерита
(комбинированный шлиф)
из месторождения Мерек

Результаты единичного измерения, C_i	Отклонения результата единичного измерения от среднего, умноженного на 10^4 , $(C_i - \bar{C}) \cdot 10^4$	Квадрат отклоне- ния, $(C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-8}$
0,0017	+1	1
0,0015	-1	1
0,0020	+4	16
0,0012	-4	16
0,0021	+5	25
0,0010	-6	36
0,0017	+1	1
0,0016	0	0
0,0015	-2	4
0,0014	-2	4
0,0015	-1	1
0,0013	-3	9
0,0015	0	0
0,0018	+2	4
0,0020	+4	16
0,0015	0	0
$\Sigma C_i = 0,0237$		$\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-8} =$ $= 134 \times$ $\times 10^{-8}$

$$\bar{C} = \frac{\Sigma C_i}{n} = \frac{0,237}{16} = 0,0016;$$

$$S^2 = \frac{\Sigma (C_i - \bar{C})^2}{n - 1} = \frac{134 \cdot 10^{-8}}{15} =$$

$$= 9 \cdot 10^{-8};$$

$$S = \sqrt{S^2} = 0,0003;$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100 = 18,75\%; z =$$

$$= \frac{83}{2,8 \cdot 18,75} = 1,58; z_{\text{расч}} > z_{\text{теор.}}$$

Таблица 9

Результаты определения ниобия
в растертом касситерите
из месторождения Мерек

Результаты единичного измерения, C_i	Отклонения результата единичного из- мерения от среднего, ум- ноженного на 10^3 , $(C_i - \bar{C}) \cdot 10^3$	Квадрат отклоне- ния $(C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-6}$
0,022	+2	4
0,020	0	0
0,018	-2	4
0,028	-8	64
0,021	+1	1
0,016	-4	16
0,018	-2	4
0,018	-2	4
0,031	+1	1
0,023	+3	9
0,022	+2	4
0,018	-2	4
0,019	-1	1
0,020	0	0
0,017	-3	9
0,020	0	0
$\Sigma C_i = 0,321$		$\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^6 =$ $= 125 \times$ $\times 10^{-6}$

$$\bar{C} = \frac{0,321}{16} = 0,020; S =$$

$$= \frac{\Sigma (C_i - \bar{C})^2}{n - 1} = \frac{125 \cdot 10^{-6}}{15} =$$

$$= 8 \cdot 10^{-6};$$

$$S = \sqrt{S^2} = 0,0028; S_r = \frac{S}{\bar{C}} \times$$

$$\times 100 = 14,14\%; z = \frac{53}{2,8 \cdot 14,4};$$

$$z_{\text{расч}} > z_{\text{теор.}}$$

Таблица 10

Результаты определения титана
в светлой зоне касситерита
(комбинированный шлиф)
из месторождения Мерек

Результаты единичного измерения, C_i	Отклонения результатов единичного измерения от среднего, ум- ноженного на 10^2 , $(C_i - \bar{C}) \cdot 10^3$	Квадрат отклоне- ния, $(C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-6}$
0,010	-1	1
0,010	-1	1
0,012	+2	4
0,008	-3	9
0,011	+1	1
0,013	2	4
0,010	-1	1
0,009	-2	4
0,011	0	0
0,015	+4	16
0,014	+3	9
0,012	+1	1
0,008	-9	9
0,009	-2	4
0,010	-1	1
0,010	-1	1
$\Sigma C_i = 0,173$		$\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-6} =$ $= 66 \times$ $\times 10^{-6}$

$$\bar{C} = \frac{\Sigma C_i}{n} = 0,011;$$

$$S^2 = \frac{\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \cdot 10^{-6}}{n - 1} = 4,4 \cdot 10^{-6};$$

$$S = \sqrt{S^2} = 2,1 \cdot 10^{-3};$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100 = 19,1\%;$$

$$z = \frac{75}{2,8 \cdot 19,1} = 1,4;$$

$$z_{\text{расч}} > z_{\text{теор.}}$$

Таблица 11

Результаты определения титана
в растром касситерите
из месторождения Мерек

Результаты единичного измерения, C_i	Отклонения результатов единичного измерения от среднего, ум- ноженного на 10^2 , $(C_i - \bar{C}) \cdot 10^2$	Квадрат отклоне- ния, $(C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-4}$
0,16	-2	4
0,17	-1	1
0,14	-4	16
0,11	-7	49
0,16	-2	4
0,19	+1	1
0,16	-2	4
0,20	+2	4
0,16	-2	4
0,19	+1	1
0,24	+6	36
0,21	+3	9
0,26	+8	64
0,27	+9	72
0,16	-2	4
0,18	0	0
$\Sigma C_i = 2,96$		$\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-4} =$ $= 277 \times$ $\times 10^{-4}$

$$\bar{C} = \frac{\Sigma C_i}{n} = \frac{2,96}{16} = 0,18;$$

$$S^2 = \frac{\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \cdot 10^{-4}}{n - 1} = 1,8 \cdot 10^{-3};$$

$$S = \sqrt{S^2} = 0,042;$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100 = 23,6\%;$$

$$z = \frac{40}{2,8 \cdot 23,6} = 0,6;$$

$$z_{\text{расч}} > z_{\text{теор.}}$$

Таблица 12

Результаты определения циркония
в светлой зоне касситерита
(комбинированный шлиф)
из месторождения Мерек

Результаты единичного измерения, C_i	Отклонения результатов единичного измерения от среднего, ум- ноженного на 10^3 , $(C_i - \bar{C}) \cdot 10^4$	Квадрат отклоне- ния, $(C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-8}$
0,0047	-3	9
0,005	0	0
0,005	0	0
0,005	0	0
0,0045	-5	25
0,0053	+3	9
0,0053	+3	9
0,005	0	0
0,005	0	0
0,0047	-3	9
0,005	0	0
0,0047	-3	9
0,0052	+2	4
0,005	0	0
0,005	0	0
0,0052	+2	4
$\Sigma C_i = 0,0796$		$\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^8 =$ $= 78 \times$ $\times 10^{-8}$

$$\bar{C} = \frac{\Sigma C_i}{n} = 0,005;$$

$$S^2 = \frac{\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \cdot 10^8}{n-1} = \frac{78 \cdot 10^{-8}}{15} = 5,2 \cdot 10^{-8};$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100 = 4,6\%;$$

$$S = \sqrt{S^2} = 2,3 \cdot 10^{-4};$$

$$z = \frac{68}{2,8 \cdot 4,6} = 5,28;$$

$$z_{\text{расч}} > z_{\text{теор.}}$$

Таблица 13

Результаты определения циркония
в растертом касситерите
из месторождения Мерек

Результаты единичного измерения, C_i	Отклонения результатов единичного измерения от среднего, ум- ноженного на 10^3 , $(C_i - \bar{C}) \cdot 10^4$	Квадрат отклоне- ния, $(C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-6}$
0,014	-2	4
0,014	-2	4
0,017	1	1
0,016	0	0
0,018	2	4
0,017	+1	1
0,017	1	1
0,016	0	0
0,016	0	0
0,015	-1	1
0,016	0	0
0,015	-1	1
0,014	-2	4
0,015	-1	1
0,017	+2	4
0,016	0	0
$\Sigma C_i = 0,253$		$\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-6} =$ $= 26 \times$ $\times 10^{-6}$

$$\bar{C} = \frac{\Sigma C_i}{n} = \frac{0,253}{16} = 0,016;$$

$$S^2 = \frac{\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \cdot 10^{-6}}{n-1} = \frac{26 \cdot 10^{-6}}{16} = 1,7 \cdot 10^{-6};$$

$$S = \sqrt{S^2} = 1,3 \cdot 10^{-3};$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100 = 8,1\%;$$

$$z = \frac{35}{2,8 \cdot 8,1} = 1,54;$$

$$z_{\text{расч}} > z_{\text{теор.}}$$

Таблица 14

Результаты определения индия
в халькопирите (аншлиф)
из месторождения Арсеньевское

Результаты единичного измерения, C_i	Отклонения результатов единичного измерения от среднего, ум- ноженного на 10^3 , $(C_i - \bar{C}) \cdot 10^3$	Квадрат отклоне- ния, $(C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-6}$
0,010	-2	4
0,010	-2	4
0,014	+2	4
0,012	0	0
0,014	+2	4
0,013	-1	1
0,014	+2	4
0,011	-1	1
0,011	-1	1
0,012	0	0
0,013	+1	1
0,013	+1	1
0,012	0	0
0,010	-2	4
$\Sigma C_i = 0,169$		$\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-6} =$ $= 29 \times$ $\times 10^{-6}$

$$\bar{C} = \frac{\Sigma C_i}{n} = 0,012;$$

$$S^2 = \frac{\Sigma (C_i - \bar{C}) \cdot 10^{-6}}{n - 1} = 2,2 \cdot 10^{-6};$$

$$S = \sqrt{S^2} = 0,0015;$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100 = 12,5\%;$$

$$z = \frac{48}{2,8 \cdot 12,5} = 1,37;$$

$$z_{\text{расч}} > z_{\text{теор.}}$$

Таблица 15

Результаты определения свинца
в пирите (аншлиф)
из месторождения Арсеньевское

Результаты единичного измерения, C_i	Отклонения результатов единичного измерения от среднего, ум- ноженного на 10^4 , $(C_i - \bar{C}) \cdot 10^4$	Квадрат отклоне- ния, $(C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-8}$
0,0047	-3	9
0,0053	+3	9
0,0048	-2	4
0,005	0	0
0,005	0	0
0,0054	+4	16
0,005	0	0
0,0046	-4	16
0,0048	-2	4
0,005	0	0
0,005	0	0
0,0053	+3	9
0,0053	+3	9
0,0051	+1	1
0,0054	+4	16
0,0049	-1	1
$\Sigma C_i = 0,0806$		$\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \times$ $\times 10^{-8} =$ $= 94 \times$ $\times 10^{-8}$

$$\bar{C} = \frac{\Sigma C_i}{n} = \frac{0,0806}{16} = 0,005;$$

$$S^2 = \frac{\Sigma (C_i - \bar{C})^2 \cdot 10^{-8}}{n - 1} =$$

$$= \frac{94 \cdot 10^{-8}}{15} = 6,27 \cdot 10^{-8};$$

$$S = \sqrt{S^2} = 2,5 \cdot 10^{-4};$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100 = 5\%;$$

$$z = \frac{83}{2,8 \cdot 5} = 5,93;$$

$$z_{\text{расч}} > z_{\text{теор.}}$$

Чувствительные линии для определения элементов

Длина волны, 10^{-10} м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
А з о т (потенциал ионизации 14,53 эВ)			
5679,6	20,58	—	[500]
5676,0	20,6	—	[100]
5666,6	20,6	—	[300]
4151,5	13,26	—	[1000]
4110,0	13,65	—	[1000]
3995,0	21,51	—	[300]
А л ю м и н и й (потенциал ионизации 5,98 эВ)			
3961,5	3,1	3000	[2000]
3944,0	3,1	2000	[1000]
3092,7	4,0	1000	[1000]
3082,2	4,0	800	[800]
2816,2	10,7	10	[100]
2669,2	10,6	3	[100]
А р г о н (потенциал ионизации 15,75 эВ)			
4806,1	19,1	—	[500]
4735,9	19,2	—	[400]
4348,1	19,4	—	[500]
4277,5	21,3	—	[80]
4200,7	14,4	—	[1200]
4158,6	14,5	—	[1200]
Б а р и й (потенциал ионизации 5,21 эВ)			
6141,7	4,7	2000 wh	2000 wh
5777,7	3,8	500 R	100 R
5535,5	2,2	1000 R	200 R
5519,1	3,8	200 R	60 R
5424,6	3,8	100 R	30
4934,1	7,7	400 h	400 h
4554,0	7,9	1000 R	200
4130,7	10,9	50	60 wh
3891,8	10,9	18	25
3071,6	4,0	100	50 R
2335,3	11,2	60 R	100 R
2304,2	11,2	60 R	80 R
Б е р и л л и й (потенциал ионизации 9,32 эВ)			
3321,34	6,4	1000 г	30
3321,08	6,4	100	—
3321,01	6,4	50	—
3131,1	13,2	200	150
3130,4	13,2	200	200
2650,78	7,4	25	—
2348,6	5,4	2000 R	50
Б о р (потенциал ионизации 8,30 эВ)			
3451,4	20,9	5	30
2497,7	4,9	500	400
2496,8	4,9	300	300

Длина волны, 10 ⁻¹⁰ м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
Б р о м (потенциал ионизации 11,84 эВ)			
4816,7	—	—	[300]
4704,9	—	—	[250]
В а н а д и й (потенциал ионизации 6,74 эВ)			
4398,97	3,1	80 R	60 R
4384,7	3,1	125 R	125 R
4379,2	3,1	200 R	200 R
3185,4	3,9	500 R	400 R
3183,98	3,9	500 R	400 R
3183,4	3,9	200 R	100 R
3125,23	11,0	80	200 R
3118,38	11,1	70	200 R
3110,7	11,1	70	300 R
3102,3	11,1	70	300 R
3093,0	11,2	100 R	400 R
В и с м у т (потенциал ионизации 7,29 эВ)			
4722,5	4,0	1000	100
3067,7	4,0	3000 hR	2000 wh
2889,0	5,5	200 wh	100 wh
2938,3	6,1	300 w	300 w
2897,97	5,6	500 WR	500 WR
2809,62	6,3	200 w	100
2780,5	5,8	200 w	100
2276,6	5,4	100 R	40
2061,7	6,0	300 R	100
В о д о р о д (потенциал ионизации 13,60 эВ)			
4861,3	12,7	—	[500]
4340,5	13,0	—	[200]
4101,7	13,2	—	[100]
3970,1	13,3	—	[80]
В о л ь ф р а м (потенциал ионизации 7,98 эВ)			
4302,1	3,2	60	60
4294,6	3,2	50	50
4008,7	3,4	45	45
3613,8	9,2	10	30
3215,56	5,3	10	9
2589,2	10,6	15	25
2397,1	10,9	18	30
Г а д о л и н и й (потенциал ионизации 6,16 эВ)			
4743,7	3,45	300	300
3768,4	3,4	20	20
3646,2	3,6	200 w	150
Г а л л и й (потенциал ионизации 6,0 эВ)			
4172,1	3,1	2000 R	1000 R
4032,0	3,1	1000 R	500 R
2943,6	4,3	10	20 r
2874,2	4,3	10	15 r

Длина волны, 10 ⁻¹⁰ м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
Га ф н и й (потенциал ионизации 6,82 эВ)			
4093,2	7,8	25	20
3134,7	8,7	80	125
3072,9	4,0	80	18
2940,8	4,2	60	12
2916,5	4,2	50	15
2904,4	4,8	30	6
2898,3	4,6	50	12
2820,2	9,2	40	100
2773,4	9,3	25	60
2641,4	9,5	40	125
2516,9	9,7	35	100
2513,0	9,7	25	70
Г е л и й (потенциал ионизации 24,58 эВ)			
5875,6	23,0		[1000]
5015,7	23,0		[100]
4471,5	23,6		[100]
3888,6	22,9		[1000]
Г е р м а н и й (потенциал ионизации 7,88 эВ)			
4226,6	4,9	200	50
3269,5	4,7	300	300
3039,1	4,9	1000	1000
2709,6	4,6	30	20
2651,6	4,7	30	20
2651,2	4,8	40	20
Г о л ь м и й (потенциал ионизации 6,9 эВ)			
3891,0	3,2	200	40
3748,2	3,3	60	40
2936,8	7,4		1000 R
Д и с п р о з и й (потенциал ионизации 6,2 эВ)			
4957,4	2,5	20	3
4211,7	2,9	200	15
4078,0	3,0	150 г	150
4000,5	3,1	400	300
Е в р о п и й (потенциал ионизации 5,67 эВ)			
4205,1	3,0	200	50
4129,7	3,0	100	50 R
Ж е л е з о (потенциал ионизации 7,89 эВ)			
4404,8	4,4	1000	700
4383,5	4,3	1000	800
4325,8	4,5	1000	700
4307,9	4,4	1000 R	800 R
4063,6	4,6	400	300
4045,8	4,5	400	300
3748,3	3,4	500	200
3745,9	3,4	150	100
3745,6	3,4	500	500

Длина волны, 10^{-10} м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
3737,1	3,4	1000	600
3719,9	3,3	1000 R	700
2413,3	13,1	60	100 h
2410,5	13,1	50	70 h
2404,9	13,0	50	100 h
2395,6	13,0	50	100 wh
2382,0	13,0	40 r	100 R
З о л о т о (потенциал ионизации 9,23 эВ)			
2802,2	13,6	—	200
2675,95	4,6	250 R	100
2429,95	5,1	400 R	100
И н д и й (потенциал ионизации 5,79 эВ)			
4511,3	3,0	5000 R	4000 R
4101,8	3,0	2000 R	1000 R
3258,6	4,1	500 R	300 R
3256,1	4,1	1500 R	600 R
3039,4	4,1	1000 R	500 R
И р и д и й (потенциал ионизации 9,3 эВ)			
3513,6	3,5	100 h	100
3437,0	4,4	20	15
3220,8	4,2	100	30
2924,8	4,2	25 wh	15
2849,7	4,3	40 h	20 h
И т т е р б и й (потенциал ионизации 6,2 эВ)			
3988,0	3,1	1000 R	500 R
3694,2	3,3	500 R	1000 R
3289,4	3,8	500 R	1000 R
И т т р и й (потенциал ионизации 6,53 эВ)			
4674,8	2,7	80	100
4643,7	2,7	50	100
3950,4	—	—	—
3788,7	9,9	30	30
3774,3	9,9	12	100
3710,3	10,0	80	150
3633,7	9,9	50	100
3600,7	10,1	100	300
3242,3	10,5	60	100
И о д (потенциал ионизации 10,45 эВ)			
5464,6	22,7	—	[900]
5161,2	22,8	—	[300]
4862,3	9,5	—	[700]
4763,4	9,3	—	[80]

Длина волны, 10^{-10} м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
К а д м и й (потенциал ионизации 8,99 эВ)			
6438,5	7,3	2000	1000
3610,5	7,3	1000	500
3466,2	7,3	1000	500
3403,6	7,3	800	500 h
3261,1	3,8	300	300
2748,6	19,2	5	200
2573,1	19,2	3	150
2312,8	20,1	1	200
2288,0	5,4	1500 R	300 R
2265,0	14,4	25	300
2144,4	14,7	50	200 R
К а л и й (потенциал ионизации 4,34 эВ)			
4047,2	3,0	400	200
4044,1	3,1	800	400
3447,4	3,6	100 R	75 R
3446,4	3,6	150 R	100 R
К а л ь ц и й (потенциал ионизации 6,11 эВ)			
4454,8	4,7	200	—
4434,6	4,7	150	—
4425,4	4,7	100	—
4226,7	2,9	500 R	50 R
3968,5	9,2	500 R	500 R
3933,7	9,2	600 R	600 R
3179,3	13,1	100	400 w
3158,9	13,1	100	300 w
К и с л о р о д (потенциал ионизации 13,61 эВ)			
6158,2	12,7	—	[1000]
4414,9	26,1	—	[300]
4368,3	12,3	—	[1000]
К о б а л ь т (потенциал ионизации 7,87 эВ)			
3529,8	4,0	1000 R	30
3465,8	3,6	2000 R	25
3453,5	4,0	3000 R	200
3405,1	4,0	2000 R	150
2519,8	14,7	40	200
2388,9	14,1	10	35
2378,6	14,1	25	50 w
2363,8	14,2	25	50
2307,9	14,3	25	50 w
2286,2	14,3	40	300
К р е м н и й (потенциал ионизации 8,15 эВ)			
3905,5	5,1	20	15
2881,5	5,1	500	400
2528,5	4,9	400	500

Длина волны, 10^{-10} м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
2516,1	4,9	500	500
2514,3	4,9	300	300
2506,9	4,9	300	200
К р и п т о н (потенциал ионизации 14,00 эВ)			
5870,9	12,1	—	[2000]
5570,3	12,1	—	[2000]
К с е н о н (потенциал ионизации 12,13 эВ)			
4671,2	11,0	—	[2000]
4624,3	11,0	—	[1000]
4501,0	11,0	—	[500]
Л а н т а н (потенциал ионизации 5,62 эВ)			
6249,9	2,5	300	—
5930,6	2,2	250	—
5455,1	2,4	200	1
4123,2	8,9	500	500
4077,3	8,9	600	400
3949,1	9,1	1000	800
Л и т и й (потенциал ионизации 5,39 эВ)			
6707,8	1,8	3000 R	200
6103,6	3,9	2000 R	300
4603,0	4,5	800	—
3232,6	3,8	1000 R	500
Л ю т е ц и й (потенциал ионизации 6,15 эВ)			
6221,9	3,5	500	1000
4518,6	2,7	300	40
3554,4	5,6	50	100
3281,7	4,0	60	5
3278,9	3,8	50	5
2615,4	4,7	100	250
М а г н и й (потенциал ионизации 7,65 эВ)			
3838,6	5,9	300	200
3832,3	5,9	250	200
2852,3	5,9	250	200
2852,1	4,3	300 R	100 R
2802,7	12,0	150	300
2795,5	12,0	150	300
М а р г а н е ц (потенциал ионизации 7,43 эВ)			
4034,5	3,1	250 R	20
4033,07	3,1	400 R	20
4030,75	3,1	500 R	20
2605,69	12,2	100 R	500 R
2593,73	12,2	200 R	1000 R
2576,10	12,2	300 R	2000 R

Длина волны, 10 ⁻¹⁰ м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
Медь (потенциал ионизации 7,73 эВ)			
3273,96	3,8	3000 R	1500R
3247,54	3,8	5000 R	3000R
2246,99	15,9	30	500
Молибден (потенциал ионизации 7,10 эВ)			
3902,96	3,2	1000 R	500R
3864,11	3,2	1000 R	500R
3798,25	3,3	1000 R	1000R
2909,12	11,6	25	40h
2890,99	11,7	30	50h
2871,51	11,7	100	100h
2848,23	11,8	125	200h
2816,15	11,9	200	300h
Мышьяк (потенциал ионизации 9,82 эВ)			
2898,71	6,7	25r	40
2860,45	6,6	50r	50
2780,2	6,7	75R	75
2456,53	6,5	100r	8
2370,77	6,7	50r	3
2369,67	6,7	40r	—
2349,84	6,6	250R	18
2288,12	6,7	250R	5
Натрий (потенциал ионизации 5,14 эВ)			
5895,92	2,1	5000R	500R
5889,95	2,1	9000R	1000R
5688,22	4,3	300	—
5682,66	4,3	80	—
3302,98	3,7	300R	150R
3302,32	3,7	600R	300R
Неодим (потенциал ионизации 5,5 эВ)			
4305,6	2,9	100	40
4177,3	3,0	15	25
3951,2	3,1	40	30
Неон (потенциал ионизации 21,56 эВ)			
6402,2	18,5	—	[2000]
5852,5	18,8	—	[2000]
5400,6	18,8	—	[2000]
Никель (потенциал ионизации 7,63 эВ)			
3524,54	3,5	1000R	100wh
3515,05	3,6	1000R	50h
3492,96	3,6	1000R	100h
3414,76	3,6	1000R	50wh
2287,08	14,8	100	500
2270,21	14,2	100	400
2264,46	14,3	150	400
2253,86	14,4	100	300

Длина волны, 10^{-10} м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
Н и о б и й (потенциал ионизации 6,77 эВ)			
4137,09	3,0	100	60
4123,81	3,0	200	125
4100,92	3,1	300w	200w
4079,73	3,1	500w	200w
4058,94	3,2	1000w	400w
3225,48	7,6	150	800
3194,98	7,7	30	300
3163,40	7,8	15	8
3130,79	7,9	100	100
3094,18	8,0	100	1000
О л о в о (потенциал ионизации 7,34 эВ)			
4524,74	4,8	500wh	50
3262,33	2,8	400h	300h
3175,02	4,3	500h	400hr
3034,12	4,3	200wh	150wh
3009,15	4,3	300h	200h
2863,33	4,3	300R	300R
2839,99	4,8	300R	300R
О с м и й (потенциал ионизации 8,73 эВ)			
4420,47	2,8	400R	100
3267,94	3,8	400R	30
3262,29	4,3	500R	50
3058,66	4,0	500R	500
2909,06	4,2	500R	400
П а л л а д и й (потенциал ионизации 8,34 эВ)			
3634,69	4,2	200QR	1000R
3609,55	4,4	1000R	700R
3516,94	4,5	1000R	500R
3421,34	4,6	200QR	1000R
3404,58	4,4	200QR	1000R
2854,58	16,6	4	500h
2658,72	16,9	20	300
2505,74	17,5	3	30
2498,78	17,2	4	150h
2488,92	16,3	10	30
П л а т и н а (потенциал ионизации 8,96 эВ)			
3064,71	4,0	2000R	300R
2997,97	4,2	1000R	200R
2929,79	4,2	800R	200w
2830,29	4,4	1000R	600R
2659,45	4,6	2000R	500R
П р а з е о д и м (потенциал ионизации 5,58 эВ)			
4222,98	3,0	125	40
4189,51	3,3	100	50

Длина волны, 10^{-10} м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
4179,42	3,2	200	40
4100,75	3,6	200	50
Рений (потенциал ионизации 7,88 эВ)			
4889,1	2,5	2000	—
3464,7	3,6	7000R	5000
3460,5	3,6	1000	—
3451,9	3,6	4000R	3000
Родий (потенциал ионизации 7,46 эВ)			
3692,36	3,3	500hd	150wd
3657,99	3,6	500w	200w
3434,89	3,6	1000R	200r
3396,85	3,6	1000w	500
3323,09	3,9	1000	200
Ртуть (потенциал ионизации 10,44 эВ)			
5460,74	7,7	—	[2000]
4358,35	7,7	3000w	500
4046,56	7,7	200	300
3663,28	8,8	500	400
3654,83	8,8	—	[200]
3650,15	8,8	200	500
2536,52	4,9	2000R	1000R
Рубидий (потенциал ионизации 4,18 эВ)			
7947,60	1,6	5000R	—
7800,23	1,6	9000R	—
4215,56	2,9	1000R	300
4201,85	2,9	2000R	500
Рутений (потенциал ионизации 7,37 эВ)			
3596,18	3,7	30	100
3498,94	3,5	500R	200
3476,74	3,7	300R	150
2976,59	10,5	60	200
2965,55	10,6	60	200
2945,67	10,6	60	300
2712,41	11,0	80	300
2692,06	11,0	8	200
2678,76	11,0	100	300
Самарий (потенциал ионизации 5,60 эВ)			
4434,32	8,8	200	200
4424,34	8,9	300	300
4390,86	8,6	150	150
Свинец (потенциал ионизации 7,42 эВ)			
5608,8	16,9	—	[40]
4057,82	4,4	2000R	300R
3683,47	4,3	300	50

Длина волны, 10^{-10} м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гarrisону	
		Дуга	Искра
3639,58	4,4	300	50h
2833,07	4,4	500R	80R
2614,18	4,7	200r	80
2203,51	14,7	50w	5000R
2169,99	5,7	1000R	1000R
Селен (потенциал ионизации 9,75 эВ)			
5175,98	14,4	—	[600]
4742,25	8,6	—	[500]
4739,03	8,6	—	[800]
4730,78	8,6	—	[1000]
2413,52	6,3	—	[125]
Сер а (потенциал ионизации 10,36 эВ)			
5606,11	15,9	—	[700]
5453,81	15,9	—	[750]
5432,77	15,8	—	[600]
Серебро (потенциал ионизации 7,58 эВ)			
5465,49	6,0	1000R	500R
5209,07	6,0	1500R	1000R
3382,89	3,6	1000R	700R
3280,68	3,8	2000R	1000R
2437,79	17,4	60	500wh
2246,41	17,8	25	300ws
Скандий (потенциал ионизация 6,56 эВ)			
4023,69	3,1	100	25
4020,40	3,1	50	20
3911,81	3,2	150	30
3907,48	3,2	125	25
3642,78	10,0	60	50
3630,74	10,1	50	70
3613,84	10,1	40	70
Стронций (потенциал ионизации 5,63 эВ)			
4962,26	4,3	40	—
4872,49	4,3	25	—
4832,07	4,3	200	8
4607,33	2,7	1000R	50R
4305,45	11,6	40	—
4215,52	8,6	300r	40w
4077,71	8,7	400h	500W
3474,89	12,2	80	50
3464,57	12,2	200	200
3380,71	12,2	150	200
Сурьма (потенциал ионизации 8,64 эВ)			
3267,50	5,8	150	150Wh
3233,50	6,1	150	250wh
2877,91	5,3	250W	150
2598,06	5,8	200	100

Длина волны, 10^{-10} м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
2528,53	6,1	300R	200
2311,47	5,3	150	50
2175,89	5,7	300	40
2068,38	6,0	300R	3
Таллий (потенциал ионизации 6,11 эВ)			
5350,46	3,3	5000R	2000R
3775,72	3,3	3000R	1000R
3519,24	4,5	2000R	1000R
3229,75	4,8	2000	800
2918,32	5,2	400R	200R
2767,87	4,5	400R	300R
Тантал (потенциал ионизации 7,88 эВ)			
3406,66	3,6	70w	18
3318,84	3,7	125	35
3311,16	3,7	300w	70w
2933,55	4,2	400	150
2714,67	4,8	200	300
2685,11	5,1	15	25
Теллур (потенциал ионизации 9,01 эВ)			
3175,11	—	30	[15]
2769,67	5,8	—	[30]
2530,70	5,5	—	[30]
2385,76	5,8	600	[300]
2383,25	5,8	500	[300]
2142,75	5,8	60R	—
Тербий (потенциал ионизации 6,74 эВ)			
3874,19	—	200	200
3848,76	—	100	200
3561,74	—	200	200
3509,17	—	200	200
Титан (потенциал ионизации 6,84 эВ)			
5007,21	3,3	200	40
4999,51	3,3	200	80
4991,07	3,3	200	100
4981,73	3,3	300	125
3653,50	3,4	500	200
3642,67	3,4	300	125
3645,46	3,4	200	100
3383,76	10,4	70	300R
3372,80	10,5	80	400R
3361,21	10,5	100	600R
3349,03	11,1	125	800R
Торий (потенциал ионизации 6,2 эВ)			
4019,14	3,1	8	8
3601,04	3,4	8	10

Длина волны, 10^{-10} м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра
3578,35	3,5	—	50
3290,59	7,3	—	40h
Тулий (потенциал ионизации 6,2 эВ)			
3761,91	3,3	200	120
3761,33	3,3	250	150
3462,2	3,6	250	200
Углерод (потенциал ионизации 11,28 эВ)			
4267,27	20,9	—	500
4267,02	20,9	—	350
2837,60	16,3	—	40
2836,71	16,3	—	200
Уран (потенциал ионизации 6,2 эВ)			
4241,67	3,5	40	50
4090,14	3,2	25	40
Фосфор (потенциал ионизации 10,49 эВ)			
2554,93	7,2	60	20
2553,28	7,2	80	20
2535,65	7,2	100	300
2534,01	7,2	50	20
Фтор (потенциал ионизации 17,42 эВ)			
6856,02	14,5	—	[5000]
6348,50	14,7	—	[1000]
6239,64	14,7	—	[1300]
Хлор (потенциал ионизации 12,96 эВ)			
4819,46	15,9	—	[200]
4810,06	15,9	—	[200]
4794,54	15,9	—	[250]
Хром (потенциал ионизации 6,76 эВ)			
5208,44	3,3	500R	100
5206,04	3,3	500R	200
5204,52	3,3	400R	100
4289,72	2,9	3000R	800r
4274,80	2,9	4000R	800r
4254,35	2,9	5000R	1000
2860,93	12,5	60	100
2855,68	12,5	60	2000wh
2849,84	12,6	80	150r
2843,25	12,6	125	400r
2835,63	12,6	100	400r
Цезий (потенциал ионизации 3,83 эВ)			
6212,87	3,5	100	[10]
6010,33	3,5	50	[10]
4593,19	2,7	1000R	50R
4555,42	2,7	2000R	100

Длина волны, 10^{-10} м	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность по Гаррисону	
		Дуга	Искра

Церий (потенциал ионизации 5,6 эВ)

4186,60	3,8	80	25
4165,61	3,9	40	6
4040,76	3,5	70	5
4012,4	4,2	60	20
3801,53	4,2	25	3
3577,46	4,5	300	12
3560,80	4,8	300	2

Цинк (потенциал ионизации 9,3 эВ)

6362,35	7,7	1000Wh	500
4810,53	6,6	400w	300h
4722,16	6,6	400w	300h
4680,14	6,6	300w	200h
3345,02	7,8	800	300
3302,59	7,8	800	300
3282,33	7,8	500R	300
2557,96	15,3	10	300
2502,00	15,3	20	400w
2138,56	5,8	800R	500
2061,91	15,4	100	100
2025,51	15,5	200	200

Цирконий (потенциал ионизации 6,95 эВ)

4772,31	3,2	100	—
4739,48	3,2	100	—
4710,07	3,3	60	—
4687,80	3,4	125	—
3601,19	3,6	400	15
3572,47	10,4	60	80
3547,68	3,5	200	12
3519,60	3,5	100	10
3496,21	10,5	100	100
3438,23	10,6	250	200
3391,97	10,7	300	400

Эрбий (потенциал ионизации 6,2 эВ)

4500,75	2,7	20	20
4007,97		35	7
3306,34	3,2	25	12
3692,04	3,4	20	12
3499,11	3,6	18	15

Для ниобия, хотя отклонение и укладывается в допуски, погрешности связаны, очевидно, с тем, что на фоне его изоморфного нахождения в касситерите он образует также собственные субмикроскопические минералы. Это не находится в противоречии с существующим в настоящее время мнением, что в касситерит может в виде изоморфной примеси входить до 0,1—0,2 % тантала и ниобия, тогда как отдельные точки в касситерите содержали до 0,5 % ниобия.

Результаты определения обычным спектральным методом из трех параллельных (0,018, 0,018, 0,021 % окиси ниобия) вполне согласуются с результатами локального анализа растертого касситерита (см. табл. 9). Цирконий определялся спектральной лабораторией полуколичественно (0,01—0,03 %, по данным локального анализа — 0,016 %) (см. табл. 13).

Вполне естественно, что сопоставлять результаты с обычными методами содержания элементов примесей нельзя, так как метод локального спектрального анализа принципиально отличается от обычных методов. Это относится и к контролю с помощью рентгеновского микроанализатора, локальность которого составляет 2—5 мкм, а локального спектрального лазерного анализа — 100—300 мкм (в лучшем случае — 10 мкм).

Приведенные в настоящей главе результаты обработки содержат один из довольно простых вариантов анализа. Анализ проводился в минералах с известной плотностью, и элементы-примеси лишь в отдельных случаях превышали целые проценты (в халькопирите из месторождения Арсеньевка кремний и алюминий 1 %, цинк 30 %). При анализе многокомпонентных веществ погрешности могут возрасти из-за неточности определения массы испаренного вещества, и хотя результаты статистической обработки позволяют отнести метод к III категории, целесообразнее отнести его к приближенно-количественному, так как в большинстве случаев невозможно проведение двух и трех параллельных определений в одном минерале. В табл. 16 приведены наиболее чувствительные аналитические линии определения элементов при проведении локального спектрального лазерного анализа на установках «Аргунь» и МСЛ-4.

Глава 5.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Локальный спектральный лазерный анализ позволяет получать информацию об элементном составе зерна минерала, включениях и т. п. непосредственно в образце, штуфе, керне, аншлифе, ком-

бинированном и обычном шлифе с локальностью 20 мкм и выше (на установке «Аргунь» до 150—350 мкм). Эти исследования можно выполнять как в лабораторных, так и в полевых условиях.

В стационарных (лабораторных) условиях с помощью локального спектрального лазерного анализа возможно проводить тонкие минералого-геохимические исследования элементного состава минералов. Для этого изготавливаются аншлифы, обычные и комбинированные шлифы (без покровного стекла), а также может проводиться анализ отдельных зерен минералов (исследование шлихов, протокочек, отдельных фракций минералов и т. п.).

В большинстве минералов форма нахождения элементов-примесей может быть самой разнообразной: изоморфной, в газовой-жидких включениях, в самостоятельной минеральной фазе и др.

Специфика метода локального спектрального лазерного анализа заключается в том, что укоренившееся в спектральном анализе понятие «анализ из 2-х или 3-х параллельных» здесь неприемлемо. В локальном спектральном лазерном анализе природных объектов мы получаем представление о содержании элементов в единственной, неповторимой анализом точке. Лишь в очень редких случаях можно ожидать идеально равномерное распределение элементов-примесей в исследуемом минерале. Даже в однородных под микроскопом участках расхождение в содержании элементов-примесей между отдельными точками будет, как правило, выше, чем это обусловлено погрешностями метода. Поэтому относительная погрешность локального спектрального анализа природных объектов* определяется как ошибка в анализе эталонов по «одной параллельной» и составляет около 30%. С такой погрешностью и выполнены исследования объектов, в которых определялось 35—40 элементов.

Исследование состава касситеритов на элементы-примеси

При изучении оловорудных месторождений важными задачами являются: 1) определение характера эволюции рудообразующих растворов, 2) установление уровня эрозионного среза; 3) выявление формационной принадлежности месторождения.

Касситерит — один из объектов исследования которого позволяют получить информацию, отвечающую на эти вопросы. В первую очередь это относится к изучению в минерале состава элементов-примесей. Ниже на примере анализа касситеритов из ряда оловорудных месторождений показаны возможности локального спектрального метода анализа с использованием лазера в решении отмеченных задач.

Материалом для исследований послужили касситериты как из коллекций авторов, так и касситериты, любезно предоставленные

* Без их растирки и прессования в таблетки.

Т. Н. Сириной, Т. А. Буровой, В. К. Политовым. По россыпным месторождениям олова использован для анализа материал В. И. Холиной.

Исследование распределения элементов-примесей по зонам роста кристаллов касситерита

Исследования распределения элементов-примесей проводились на многозональных кристаллах касситерита из месторождений различных оловорудных формаций.

Месторождение Мерек касситерит-кварц-полевошпатовой формации (Хабаровский край). Многозональный кристалл касситерита «Мерек» размером в поперечном сечении 6×6 см отобран из касситерит-кварц-полевошпатовой жилы с вольфрамитом. В комбинированном шлифе, приготовленном из кристалла, хорошо

Распределение элементов-примесей в зональном

Характеристика зоны	Содержание						
	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti
Однородные под микроскопом участки темной зоны зонального касситерита «Мерек» (ув. 120*)	0,01	0,005	0,001	0,03	0,01	—	0,3
	0,03	0,005	0,001	0,03	0,01	0,001	0,3
	—	0,005	0,001	0,003	0,01	—	0,3
	0,005	0,005	0,001	0,003	0,01	—	0,3
	0,005	0,005	0,001	0,003	0,01	—	0,3
	0,005	0,005	0,001	0,003	0,01	—	0,3
	0,005	0,005	0,001	0,003	0,01	—	0,3
	1,0	0,005	0,001	0,003	0,01	—	0,3
Однородные под микроскопом участки светлой зоны зонального касситерита «Мерек» (ув. 120*)	0,001	0,005	0,001	0,003	0,001	—	0,01
	0,001	0,005	0,001	0,003	0,001	—	0,01
	—	0,005	0,001	0,003	0,001	—	0,01
	0,003	0,005	0,001	0,003	0,001	—	0,01
	—	0,005	0,001	0,003	0,001	—	0,01
	—	0,005	0,001	0,003	0,001	—	0,01
	—	0,005	0,001	0,003	0,001	—	0,01
	0,005	0,005	0,001	0,003	0,001	—	0,01
«Дефекты» в зонах зонального касситерита «Мерек» (ув. 120*)	0,01	—	—	0,03	—	—	0,001
	0,5	0,005	0,001	0,05	0,5	0,005	3,0
	—	—	0,003	0,001	0,001	—	0,5
	0,05	—	—	0,01	0,03	—	0,5
	1,0	0,03	—	0,003	0,001	—	0,5

видна зональность, позволившая провести исследования элементов-примесей по зонам различной окраски. При этом в пределах отдельных, монотонно окрашенных зон представилась возможность выполнить анализ по участкам, не имеющим видимых под микроскопом дефектов. Участки в пределах зон, где наблюдались видимые дефекты (предполагаемые другие минеральные фазы), были также подвергнуты анализу (табл. 17). При этом каждая из проанализированных зон кристалла, где в анализ не попадали дефектные участки, характеризуется в целом довольно монотонным распределением рассматриваемых элементов. Наблюдающиеся в двух точках анализа темной зоны относительно повышенные содержания кальция (до 0,03%), вольфрама (до 0,03%) и в одном случае тантала (до 0,05%) в целом не меняют картины.

В то же время светлые зоны касситерита «Мерек» по сравнению с темными зонами резко обеднены такими элементами, как

Таблица 17

кристалле касситерита «Мерек»

элементов, %										
W	Zr	Nb	Ta	Cu	Pb	Zn	In	Be	Sc	Y
0,03	0,05	0,003	0,005	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
0,03	0,05	0,003	0,05	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
0,005	0,05	0,003	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
0,001	0,05	0,003	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
—	0,05	0,003	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
—	0,05	0,003	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
—	0,05	0,003	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
0,001	0,05	0,003	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
0,001	0,005	0,005	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$3 \cdot 10^{-4}$	—
0,001	0,005	0,001	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—
0,001	0,005	0,003	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—
—	0,005	0,005	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—
—	0,005	0,001	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—
—	0,005	—	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—
—	0,005	—	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—
0,001	0,005	—	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—
—	0,05	—	—	0,01	—	—	0,001	—	0,0001	—
0,05	1,0	0,03	—	0,0003	—	0,03	0,005	$1 \cdot 10^{-5}$	0,005	0,005
0,03	0,03	0,03	—	—	0,001	—	—	—	0,0001	—
0,05	0,05	0,03	0,01	0,0005	0,003	—	0,003	—	0,0005	—
0,01	0,05	—	0,005	0,001	—	—	0,0001	—	—	—

Fe, Ti Zr (на порядок) и Sc (на полпорядка). Вместе с тем анализ «дефектных» (включения) участков в пределах зон роста кристалла касситерита свидетельствует о присутствии также и самостоятельных минеральных фаз элементов-примесей, например W, Fe, Ti, Zr.

Месторождение Правый Склон касситерит-силикатной формации (Колыма). Анализ зонального касситерита из месторождения Правый Склон выполнен по комбинированному шлифу образца И-16 из жилы 13 (коллекция В. К. Политова). Формы выделения кристаллов касситерита, характеристика зон и содержание по зонам роста кристалла элементов-примесей приведены на рис. 16 и в табл. 18.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Содержание железа находится в прямой корреляционной связи с интенсивностью окраски касситерита. В центральных темноокрашенных зонах кристаллов оно составляет 0,1—0,2%, а

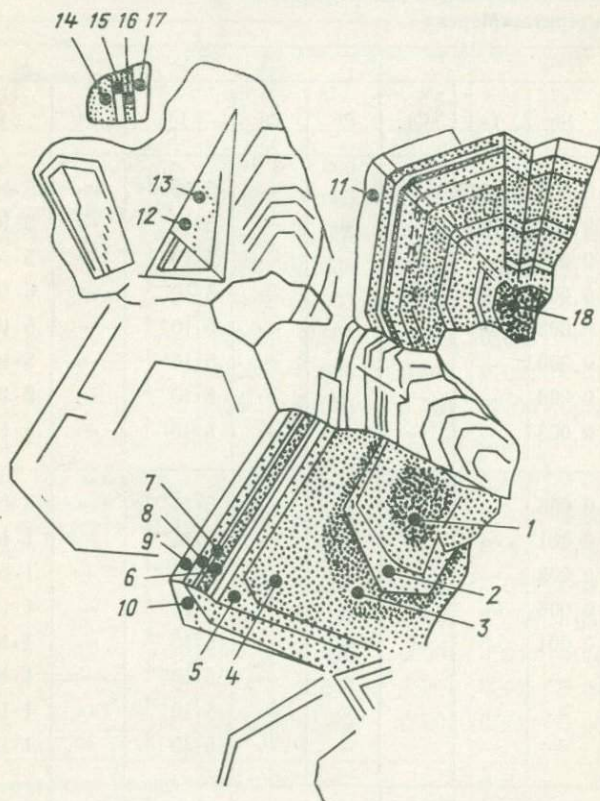


Рис. 16. Зональные кристаллы касситерита (месторождение Правый Склон).

1—9 — разрез по зонам: 1 — темная, 2 — красно-бурая, 3—4 — единая зона (3 — внутренняя часть непрозрачная, 4 — внешняя часть), 5 — красно-бурая, 6 — непрозрачная, 7 — светлая (прослой), 8 — красно-бурая, 9 — периферическая (бесцветная кайма); 10 — плеохроирующий участок; 11 — внешняя светлая зона; 12, 13 — плеохроирующие участки; 14—17 — разрез по зонам от темной к бесцветной; 18 — ядро (темная зона)

в светлых, желтых и бесцветных периферических зонах снижается до 0,001% и следов. Очевидно, окраска обусловлена окислами железа, возможно, включениями ферростанната.

2. Изменение содержания титана имеет обратную тенденцию: его концентрация выше в светлых зонах по сравнению с темными и особенно высока в розовато-коричневых плеохроирующих участках. Распределение его очень неравномерно. На фоне преобладающих значений 0,001—0,01% наблюдаются содержания до 0,3%, приуроченные обычно к светлым и плеохроирующим зонам. По-видимому, титан входит в состав касситерита как изоморфно, так и в виде субмикроскопических включений рутила.

3. Содержание ниобия не зависит от окраски зон, оно колеблется от 0,001 до 0,01% и связано, вероятно, с включениями собственной минеральной фазы. Поведение скандия аналогично поведению ниобия.

4. Содержание индия гораздо устойчивее — 0,0004—0,0007%, с единичными флюктуациями от 0,0004 до 0,001%. В целом оно увеличивается от темных зон к светлым и особенно к плеохроирующим участкам. По-видимому, индий содержится в виде изоморфной примеси и минеральной фазы.

5. Бериллий в темных зонах содержится в количестве $1-4 \cdot 10^{-4}\%$, в более светлых зонах — около $1 \cdot 10^{-5}\%$, а в бесцветных зонах и в плеохроирующих участках практически отсутствует. Учитывая данные анализа валовых проб, которые показывают устойчиво повышенное содержание бериллия во всех касситеритах Хатарен-Индустриального рудного поля, в котором располагается и месторождение Правый Склон, можно предполагать, что бериллий связан с субмикроскопическими включениями какой-то минеральной фазы или с газовой-жидкими включениями.

Месторождение Ледяное касситерит-силикатной формации (Приморье). Оловянные руды месторождения Ледяное представлены хлоритовым типом со значительным количеством сульфидов. Касситерит на месторождении характеризуется многообразием форм выделения и различной степенью раскристаллизации. Для исследования выбран касситерит, образовавшийся в результате раскристаллизации сферолитов и имеющий радиально-лучистое зональное строение, рис. 17.

Ядерная часть выделения — зона I характеризуется наименьшей степенью раскристаллизации. Она наиболее темная, не просвечивает и не реагирует на поляризованный свет. Около ядра расположена довольно широкая зона II полупрозрачного темно-коричневого касситерита. В зоне III шириной в 25—30 мк касситерит хорошо просвечивает и имеет светло-серую, почти бесцветную окраску. Зона IV слагает вместе с зоной II большую часть выделения касситерита и так же, как и зона II, характеризуется достаточно равномерной, но более светлой коричневой окраской. Вблизи периферической, наиболее раскристаллизованной части выделения снова наблюдается очень узкая (~ 30 мкм), на этот раз темная, почти до черной, но реагирующая на поляризованный свет зона V. Наконец, для самой краевой части

(VI зона) отмечается постепенное ослабление окраски: от светло-коричневой около V зоны до почти бесцветной по краю выделения.

На лазерной установке определялся состав касситерита в каждой из выделенных зон. При этом диаметр аналитического кратера превышал ширину двух наиболее узких зон. Поэтому в этих случаях в пробу попадал частично и материал соседних зон. Однако это не лишает нас возможности судить о тенденции изменения содержаний элементов-примесей по зонам касситерита.

Максимальным количеством примесей характеризуется центральная часть кристалла, в которой устанавливаются значительные содержания таких элементов, как магний, кальций, железо, титан, алюминий, свинец, скандий. В повышенных количествах, хотя и в тысячных долях процента, содержатся ниобий, медь и

Распределение элементов-примесей в зональных

Образец, жила, горизонт	№ точек на рис. 16	Содержание					
		Fe	Ti	Zn	Cu	Pb	Bi
Образец И-16, жила 13, горизонт 931 м	1	0,2	0,01	Нет	0,0005	Нет	0,0005
	2	0,1	0,01	»	0,003	»	Нет
	3	0,2	0,01	»	0,05	»	Следы
	4	0,2	0,01	»	0,001	»	Нет
	5	0,1	0,05	»	0,005	Следы	0,001
	6	0,03	0,005	»	0,0003	Нет	Нет
	7	0,06	0,01	»	0,0005	»	»
	8	0,1	0,001	»	0,0005	»	»
	9	сл.	0,001	»	0,0005	»	»
	18	0,03	0,01	»	0,0005	»	»
	11	0,01	0,3	0,1	0,1	»	»
	14	0,1	0,005	Нет	0,0005	»	»
	15	0,001	0,001	»	0,0003	»	»
	16	0,0008	0,001	»	0,0003	0,001	»
	17	сл.	0,005	»	Нет	0,005	»
	10	0,003	0,3	»	0,01	0,001	»
	12	0,005	0,005	»	0,005	0,01	»
	13	0,1	0,01	»	0,01	Нет	»
Средние содержания		0,07	0,04		0,01		
		0,10	0,015		0,007		
		0,02	0,05		0,02		
		0,04	0,1		0,01		

марганец. Пониженные содержания в ядерной части кристалла по сравнению с другими зонами отмечаются лишь для вольфрама (0,01%), индия (0,001%) и бериллия (0,00001%).

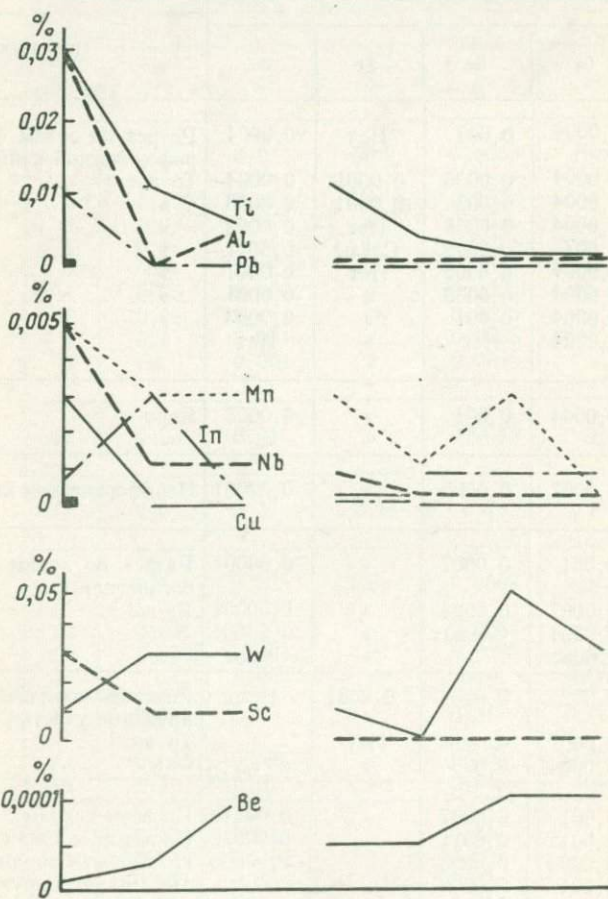
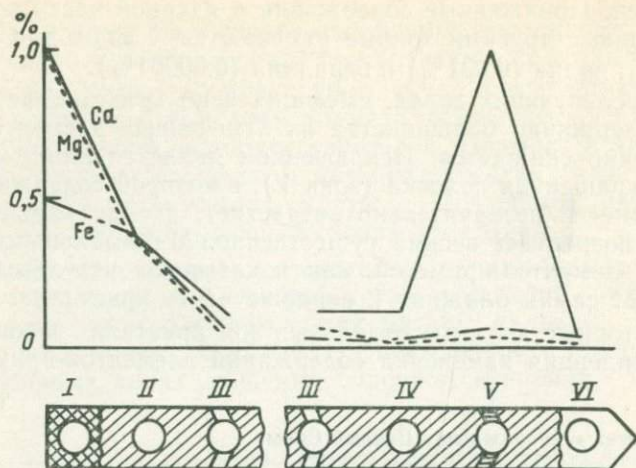
В последующих зонах, имеющих ясно кристаллическое строение, содержание большинства из отмеченных элементов-примесей постепенно снижается. Исключением является лишь маломощная темноокрашенная полоска (зона V), в которой содержание элементов-примесей незначительно возрастает, а для кальция и вольфрама возрастает весьма существенно. Минимальными содержаниями элементов-примесей, как показывают результаты анализа, обладает самая ближняя к вершине часть кристалла.

Повторные анализы отдельных зон кристалла показывают, что хотя тенденция изменения содержаний элементов-примесей по зо-

Таблица 18

касситеритах месторождения Правый Склон

элементов, %					Примечание
Nb	In	Sc	Sr	Be	
Нет	0,0004	0,002	Нет	0,0004	Разрез по зонам от ядра к периферической кайме
0,001	0,0004	0,0006	0,0001	0,0004	То же
Нет	0,0004	0,002	0,0001	0,0003	»
»	0,0004	0,0008	Нет	0,0003	»
0,01	0,007	0,0008	Следы	0,0001	»
Нет	0,0004	0,0006	Нет	0,0001	»
0,003	0,0004	0,0008	»	0,0001	»
Нет	0,0004	0,001	»	0,0003	»
«	0,0004	Нет	»	Нет	»
»	0,0004	0,001	»	0,0003	Ядро
0,005	0,0007	0,0005	»	0,00001	Периферическая кайма
0,003	0,001	0,0007	»	0,00001	Разрез по зонам от темной к бесцветной
Нет	0,0007	0,0004	»	0,00001	То же
0,005	0,0004	Следы	»	0,00001	»
Нет	Следы	»	»	Следы	»
0,004	0,002	0,0004	0,0001	Нет	Розовато-коричневые плеохроирующие участки
0,003	0,0007	Следы	Нет	»	То же
0,001	0,0004	0,0004	»	»	»
0,0022	0,001	0,0007		0,00013	По всем точкам
0,0021	0,0012	0,0011		0,00022	По темным зонам
0,0017	0,0004	0,0003		0,00005	По светлым зонам
0,0030	0,001	0,0003			По плеохроирующим участкам



нам сохраняется, однако распределение их внутри зоны неравномерное. Это может свидетельствовать о том, что в касситерите преобладают механические примеси, максимальное количество которых сохраняется в слабо раскristаллизованном касситерите, а при более полной раскristаллизации происходит очистка касситерита от элементов-примесей.

Месторождение Юбилейное-Трезубец касситерит-кварцевой формации (Памир). Результаты анализов определения содержания элементов-примесей по разноокрашенным зонам двух кристаллов касситеритов месторождения приведены в табл. 19.

Таблица 19

**Распределение элементов-примесей
в зональном касситерите из месторождения Юбилейное-Трезубец**

№ зоны	Характеристика зоны	Содержание элементов, %							
		Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	W
1	Светлая	0,1	Нет	0,0001	0,0001	Нет	Нет	0,03	Нет
2	Темная	0,005	»	0,0001	0,0001	0,003	0,003	0,03	0,05
3	Светлая	1,0	0,005	0,0001	0,0001	0,001	Нет	0,03	Нет
4	Темная	1,0	0,001	Нет	0,0001	0,001	0,0001	0,005	0,05

Продолжение табл.

№ зоны	Характеристика зоны	Содержание элементов, %						
		Zr	Nb	Ta	Cu	In	Be	Sc
1	Светлая	0,03	Нет	Нет	0,0001	0,0003	Нет	0,0003
2	Темная	0,001	0,005	»	Нет	Нет	»	Нет
3	Светлая	0,001	Нет	»	»	0,0001	»	0,0003
4	Темная	0,03	0,003	»	0,0001	Нет	0,00005	Нет

Темные зоны обоих кристаллов отличаются от светлых зон более высоким содержанием марганца, вольфрама, ниобия, а в одном из кристаллов и железа. В светлых зонах наблюдаются повышенные содержания индия и скандия.

Обобщая результаты исследований распределения элементов-примесей по зонам кристаллов различных формационных типов оловорудных месторождений, следует отметить, что проведение лазерного спектрального анализа с локальностью в 150 мкм обеспечивает высокую чувствительность и многоэлементность анализа и дает возможность судить об изменении химизма процесса минералообразования в ходе кристаллизации зонального касситерита. При этом можно отметить следующие две закономерности:

Рис. 17. Распределение элементов-примесей в зональном выделении касситерита (месторождение Ледяное).

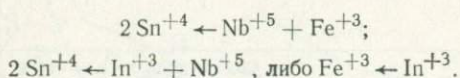
I—VI — зоны касситерита (пояснение в тексте), О — точки анализа

1. По мере роста кристалла идет «очистка» касситерита от элементов-примесей, и, как правило, периферийные зоны наиболее обеднены этими элементами.

2. Темные зоны касситеритов обогащены железом и характеризуются повышенным содержанием Ti, Nb, Zr, Sc, W, Mn относительно светлых зон.

Однако в ряде случаев распределение элементов-примесей по зонам роста касситерита имеет индивидуальные особенности для каждого конкретного месторождения, что отражает, очевидно, различия в физико-химических условиях эволюции рудообразующего раствора. Так, для зональных кристаллов месторождения Правый Склон максимальная концентрация титана приурочена к плексроирующим участкам светлых зон, здесь же наблюдается и максимальное содержание ниобия и индия. Изоморфное вхождение в решетку касситерита титана может происходить при компенсации валентности ниобием по схеме $2\text{Sn}^{+4} \leftarrow \text{Ti}^{+3} + \text{Nb}^{+5}$, а индия — $2\text{Sn}^{+4} \leftarrow \text{In}^{+3} + \text{Nb}^{+5}$.

Нахождение же повышенных содержаний ниобия и индия в некоторых темных внутренних зонах того же кристалла, характеризующихся относительно высокими содержаниями железа, также логично, ибо может иметь место изоморфное замещение по следующим схемам:



По данным Л. И. Канищевой и И. Р. Романенко [11], емкость изоморфного замещения олова железом в краевой части кристалла зонального касситерита из месторождений турмалинового типа (Приморье) составляет 0,07%, а в центральной — 2,91%, титана от следов до 0,11% в краевой части и до 0,84% в центральной.

Возможно нахождение в касситерите в виде примеси собственных минералов этих элементов. По данным В. Н. Белова [2], железо может находиться и в форме молекулярных прослоек в касситеритах. В работе Е. И. Долмановой и др. [13] на основании исследований касситеритов методом ЭПР, рентгеноспектральным микроанализом, рентгеноструктурным и осколковой радиграфии делается вывод о том, что Ti, V, Nb, Ta, W, Cr, Fe, In, Mn входят изоморфно в решетку касситерита, а также в состав газовой-жидких включений и минералов-примесей, располагающихся по зонам роста его кристаллов. По данным Е. А. Радкевич и др. [6], повышенные содержания вольфрама (0,02% и выше) в касситерите связаны с вольфрамитом; ниобий и тантал также присутствуют в виде собственных минералов, кроме того между ними отмечается обратная зависимость в распределении по касситеритам: где много ниобия, там этими авторами отмечался минимум содержания тантала.

Для скандия предполагается общая с ниобием минеральная форма нахождения в касситеритах — ScNbO_4 . Л. Ф. Борисенко и Н. В. Лизунов [3] предполагают изоморфное вхождение $\text{Sc}^{+3} \rightarrow$

→ Sn^{+4} с компенсацией валентности $\text{Nb}^{+5}(\text{Sc}^{+3} + \text{Nb}^{+5} \rightarrow 2\text{Sn}^{+4})$. Присутствие индия в касситеритах В. В. Иванов [10] связывает с возможным замещением индия железом ($\text{In}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$), наличие которого всегда устанавливается анализами касситеритов.

Из физико-химических параметров формирования оловорудных месторождений давление оказывает существенное влияние на объем элементарной ячейки касситерита [13], что также сказывается на составе и количестве элементов-примесей в природных касситеритах. Так, объем элементарной ячейки для касситеритов из оловорудных месторождений силикатно-кварцевой группы уменьшен ($71,411 \cdot 10^{-10}$ м) по сравнению с касситеритами из оловорудных месторождений силикатно-сульфидной формации ($71,517 \cdot 10^{-10}$ м).

В связи с этим интерес представляет относительно низкое содержание вольфрама в однородных под микроскопом участках различных зон касситерита месторождения Мерек, хотя в этом месторождении касситерит находится в парагенезисе с вольфрамитом.

По данным Е. И. Доломановой и др. [13], вольфрам также отсутствует, либо находится в невысоких количествах в касситеритах из месторождений аналогичных формаций (силикатно-кварцевая группа оловорудных месторождений). В то же время касситериты оловорудных месторождений, относящихся к силикатно-сульфидной группе, где вольфрамита значительно меньше, постоянно содержат вольфрам в относительно высоких количествах ($1000 \cdot 10^{-6}$ атом. колич. и более) [13]. Это согласуется и с нашими данными. Вопрос о нахождении вольфрама в касситеритах различных формационных типов оловорудных месторождений заслуживает специального исследования, и локальный спектральный лазерный анализ в решении этого вопроса может сыграть определенную роль.

*Исследование распределения элементов-примесей
в касситеритах по вертикальному разрезу
оловорудных месторождений**

Месторождение Кумарх. Исследования проводились на примере трех различно эродированных рудных зон месторождения, относящегося к касситерит-силикатной формации и имеющего размах оруденения на глубину около 400 м. Результаты приведены на рис. 18.

Полученные данные показывают, что к числу элементов, содержание которых в касситеритах закономерно меняется с глубиной отбора пробы, относятся халькофильные элементы, в первую очередь Cu , In , Ag , в меньшей степени Zn , Pb . Количество этих элементов увеличивается с глубиной. В этом же направлении увеличивается содержание Sc .

* Число анализов по каждому горизонту от 5 до 10.

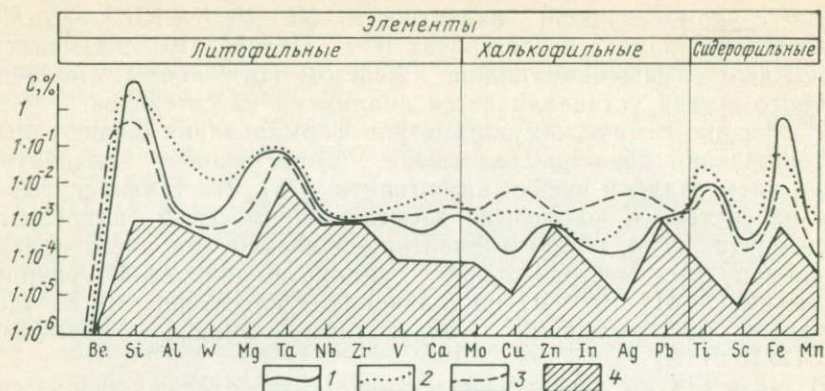


Рис. 18. График распределения элементов-примесей в касситеритах по вертикальному разрезу месторождения Кумарх.

1 — верхние горизонты, 2 — средние горизонты, 3 — глубокие горизонты, 4 — чувствительность определения элементов с кратером не более 50 мкм.

Используя эту закономерность, была предпринята попытка определить уровень эрозионного среза месторождения Тагоби-Куль, относящегося к тому же формационному типу, что и Кумарх. По содержанию элементов-примесей в касситерите можно предполагать, что месторождение Тагоби-Куль вскрыто в средней своей части, что не противоречит общим геологическим данным.

Месторождение Правый Склон. В табл. 20 приведены данные по распределению элементов-примесей в касситеритах, отобранных с различных горизонтов месторождения, относящегося к касситерито-силикатной формации и имеющего размах оруденения около 200 м.

Таблица 20

**Среднее содержание элементов-примесей
в касситеритах месторождения Правый Склон**

Жила, горизонт			Содержание элементов, %						
			Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti
Жила 20, горизонт 1025 м			0,02	0,1	0,01	0,1	1,0	0,0005	0,002
Жила 2, горизонт 1025 м			0,05	0,25	0,05	0,5	3,0	0,0003	0,005
Жила 2, горизонт 984 м			1,8	0,3	0,25	0,3	6,5	0,006	0,2
Жила 5, горизонт 931 м			3,5	4,1	0,045	0,8	2,5	0,003	0,11

Жила, горизонт	Содержание элементов, %					
	Pb	Nb	In	Sc	W	Be
Жила 20, горизонт 1025 м	—	Нет	0,0005	0,003	0,16	$2 \cdot 10^{-7}$
Жила 2, горизонт 1025 м	—	0,0005	0,0003	0,006	0,16	0,00006
Жила 2, горизонт 984 м	—	0,003	0,0003	0,006	0,03	0,00007
Жила 5, горизонт 931 м	0,1	0,1	0,0006	0,009	0,1	0,0004

Намечается четкая тенденция увеличения с глубиной в касситеритах Si, Al, Ca, Ti, Nb, Sc, Be, In; в меньшей степени Pb, который установлен в касситеритах лишь самых глубоких горизонтов.

Величина отношения Nb/Sc с глубиной резко возрастает, что согласуется с данными по валовому анализу этих касситеритов количественным спектральным методом на ниобий и скандий.

Месторождение Иультин. Распределение элементов-примесей в касситеритах, отобранных с различных горизонтов месторождения, относящегося к касситерито-кварцевой формации и имеющего размах оруденения около 300 м, показано в табл. 21. Намечается уве-

Таблица 21

**Среднее содержание элементов-примесей
в касситеритах месторождения Иультин**

Горизонт	Содержание элементов, %									
	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Ti	V	W
I	1,0	0,6	0,08	0,01	0,6	0,004	$1 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,02	0,02
IV	0,8	0,8	0,06	0,01	0,6	0,006	—	1,0	0,002	0,06
V	0,01	0,6	0,03	—	0,6	0,01	—	1,0	0,01	0,1
VII	3,0	1,0	0,2	1,0	1,0	0,01	0,003	1,0	0,03	0,06

Продолжение табл. 21

Горизонт	Содержание элементов, %									
	Zr	Nb	Ta	Cu	Bi	As	Zn	Ga	In	Sc
I	0,02	0,02	—	0,003	—	0,03	0,003	0,001	—	0,001
IV	0,006	0,06	0,1	0,003	0,001	0,03	—	—	—	0,001
V	0,006	0,01	—	0,001	0,001	0,06	—	0,001	0,001	0,006
VII	0,01	0,1	0,2	0,001	0,001	—	—	0,001	0,001	0,006

лишение с глубиной в касситеритах Si, Al, Mg, Ca, Nb, Sc, (In, Ta, W).

Для рассмотренных касситеритов трех месторождений, относящихся к двум различным формационным группам, выявляется общая тенденция возрастания с глубиной содержания в касситеритах скандия и индия. В месторождении Правый Склон в касситеритах с глубиной возрастает величина отношения Nb/Sc.

В табл. 22 приведены данные по характеру распределения элементов-примесей в касситеритах в вертикальном разрезе месторождений, а в табл. 23 — по зонам роста отдельных кристаллов касситеритов. Из табл. 22 следует, что отмеченная нами тенденция к накоплению индия в касситеритах наиболее глубоких частей рудных тел проявляется и на других месторождениях (Высокогорское, Дубровское). Для Высокогорского месторождения, кроме того, характерно накопление в касситеритах с глубиной также и скандия.

Для оловорудных месторождений Комсомольского района Е. А. Радкевич и др. [6] отмечают обратную картину распределения индия и скандия в касситеритах. Например, в отдельных рудных зонах с глубиной касситерит постепенно обедняется скандием, ниобием и индием и, в свою очередь, обогащается вольфрамом.

Таблица 22

Распределение элементов-примесей в касситеритах по вертикальному разрезу оловорудных месторождений

Автор (метод анализа)	Месторождение, формация	Увеличение содержания элементов в касситеритах с глубиной	Уменьшение содержания элементов в касситеритах с глубиной
О. Д. Ставров, Ю. Г. Косолец, Т. А. Бурова, В. К. Политов (локальный спектральный лазерный)	Правый Склон (Колыма), касситерит-силикатная	Si, Al, Ca, Ti, Nb, Sc, Be, In, (Pb, Ag), Nb/Sc	W
	Иультин (Чукотка), касситерит-кварцевая	Si, Al, Mg, Ca, Nb, Sc, In, Ta, W	
	Кумарх (Памир), касситерит-силикатная	Cu, Ag, Sc, In, (Zn, Pb)	Fe
Р. Ф. Литаврина [21] (количественный спектральный)	Высокогорское (Приморье), касситерит-силикатно-сульфидная	In, Sc, Fe	Nb, Zr
Г. А. Осипова [28]	Дубровское (Приморье), касситерит-силикатная	In, W, Be	Ti, Sc, V
Е. А. Радкевич и др. [6] (химический и количественный спектральный)	Месторождения Комсомольского оловорудного района, касситерит-силикатная	W	Sc, In, Nb

Распределение элементов-примесей в зональных кристаллах касситеритов

Автор (метод анализа)	Месторождение, формация	Увеличение содержания элементов к внутренним темным зонам касситеритов	Увеличение содержания элементов к внешним светлым зонам касситеритов
О. Д. Ставров, Ю. Г. Косовец (локальный спектральный лазерный)	Мерек, касситерит-кварц-полевошпатовая	Si, Fe, Ti, (W), Zr, (Nb), Sc, In/Sc	
О. Д. Ставров, Ю. Г. Косовец, В. К. Политов (локальный спектральный лазерный)	Правый Склон, касситерит-силикатная	Fe, Sc, Be, Nb, In	Ti
О. Д. Ставров, Ю. Г. Косовец, Т. Н. Сирина (локальный спектральный лазерный)	Ледяное, касситерит-силикатная	Si, Mg, Ca, Fe, (Mn), Ti, Nb, Pb, Sc	Be
О. П. Иванов и др. [9] (микрозонд)	Валькумей и Иультиң, касситерит-кварцевая		W, (Fe), (Ti)
Л. И. Канищева и др. [11] (микрозонд)	Оловорудные месторождения Приморья, касситерит-силикатная, турмалиновый тип	Fe, Ti	
Е. И. Долманова и др. [13] (микрозонд)	Шерловая гора, касситерит-кварцевая	Fe, Ti, W	

Из сопоставления данных табл. 22 и 23 видно, что характер распределения элементов-примесей по зонам роста кристаллов касситерита от центра к периферии в целом соответствует направлению изменения концентрации этих элементов в касситеритах по вертикальному разрезу месторождений от глубоких горизонтов к поверхности.

Тенденция снижения концентрации в касситеритах Ti, Fe, Mn, Ta во времени проявлена и в моностадийной жиле [9], в которой максимальная концентрация этих элементов в касситерите приурочена к зальбандам. В отличие от этих элементов, вольфрам накапливается в касситеритах от зальбанда к центру жилы.

Все эти данные подчеркивают общий характер распределения элементов-примесей как по зонам роста кристаллов, так и в вертикальном и горизонтальном разрезе рудных жил, что является естественным отражением единого процесса эволюции во времени рудообразующего раствора оловорудных месторождений.

Локальный спектральный анализ с использованием лазера позволяет выявлять характер изменения концентраций элементов-примесей в касситеритах, знание которого используется в решении вопроса о уровне эрозийного среза месторождений. Такой анализ может проводиться как в стационарном, так и полевом вариантах.

*Исследование распределения элементов-примесей
в касситеритах оловорудных месторождений
различных формаций*

В работе, посвященной геологии, минералогии и геохимии Комсомольского района, Е. А. Радкевич и др. [6] отмечают, что касситериты в месторождениях разных генетических типов различны по содержанию элементов-примесей. Главными среди них, по общему мнению исследователей, являются Nb, Ta, W, Sc, In, а также Fe, Mn, Zr. Об этом же свидетельствует и более поздняя работа Е. И. Доломановой и др. [13], посвященная вопросу изоморфизма в касситерите. Однако вопрос о распределении элементов-примесей в касситерите из рудопоявлений отдельных районов еще не решен.

Например, по данным одних исследователей [3] в месторождениях касситерит-сульфидной формации касситерит не содержит ниобия и тантала, по материалам других [10] касситерит вклю-

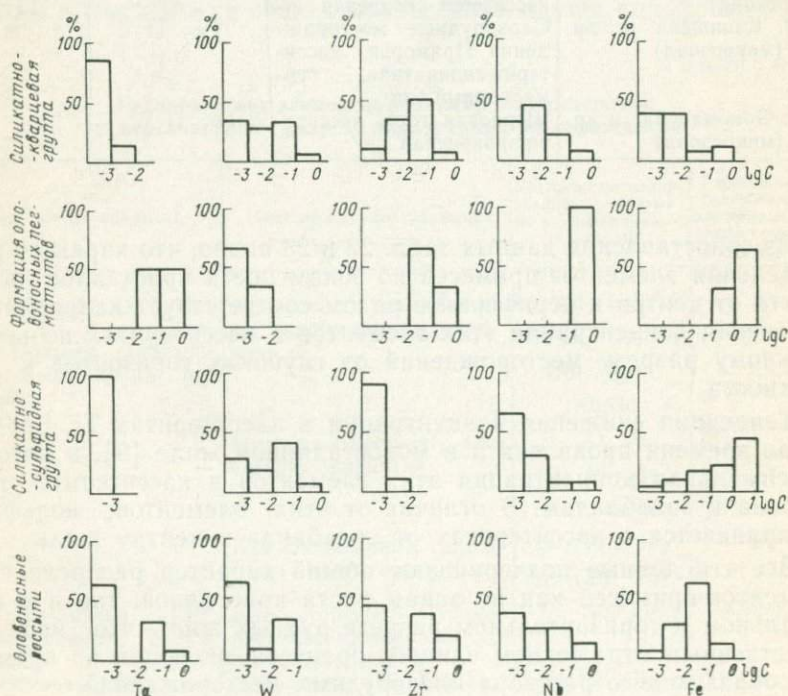


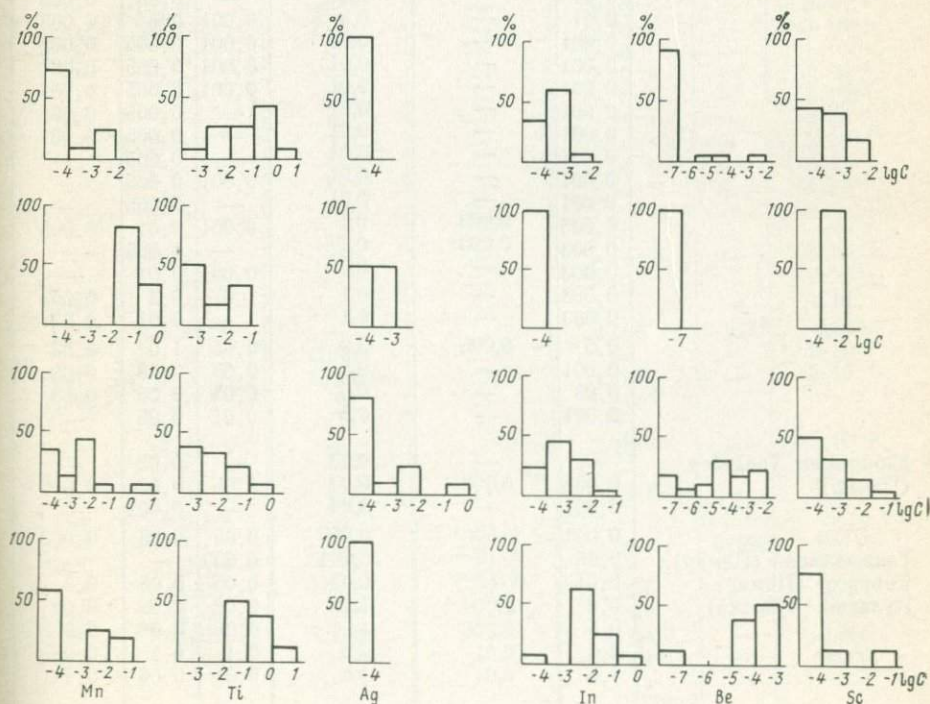
Рис. 19. Гистограммы распределения элементов-примесей в касситеритах из 5,0; $5 \cdot 10^{-1}$; $5 \cdot 10^{-2}$ и т. д.)

чают до 0,01—0,02% Ta_2O_5 . Вместе с тем все авторы подчеркивают общую тенденцию снижения содержания в касситеритах $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ от формации оловоносных пегматитов к касситерит-кварцевой и далее к касситерит-сульфидной. Видимо, на содержание тех или иных типоморфных элементов-примесей в касситеритах конкретных месторождений оказывает влияние много факторов, в том числе и общая металлогения района.

В нашу задачу входило продемонстрировать возможности локального спектрального лазерного анализа в определении элементов-примесей в касситеритах из месторождений различных формационных типов.

На основании таблиц 24, 25 построены гистограммы (рис. 19) распределения элементов-примесей в касситеритах из оловорудных месторождений: силикатно-кварцевой и силикатно-сульфидной групп. В пределах силикатно-кварцевой группы обособленное положение занимает формация оловоносных пегматитов.

различных групп оловорудных месторождений ($\lg 0, -1, -2$ и т. д., =С %).



**Содержание элементов-примесей в касситеритах оловорудных
по данным локального спектрального**

Месторождение	Содержание					
	Fe	Mn	Ti	W	Zr	Nb
Силикатно-кварцевая группа						
Формация оловоносных						
Бельское (Саяны)	3,0	0,3	0,001	—	0,03	1,0
	3,0	0,05	0,001	—	0,05	1,0
	1,0	0,03	0,003	—	0,3	1,0
	1,0	0,03	0,001	—	0,05	1,0
	10,0	0,05	0,3	0,003	0,5	0,5
Калба (Казахстан)	10,0	0,05	0,3	0,003	0,1	0,5
Касситерит-полевошпат-						
Мерек (Хабаровский край)	0,01	—	0,3	0,03	0,05	0,003
	0,01	0,001	0,3	0,03	0,05	0,003
	0,01	—	0,3	0,005	0,05	0,003
	0,01	—	0,3	0,001	0,05	0,003
	0,01	—	0,3	—	0,05	0,003
	0,01	—	0,3	—	0,05	0,003
	0,01	—	0,3	—	0,05	0,003
	0,01	—	0,3	0,001	0,05	0,003
	0,001	—	0,01	0,001	0,005	0,005
	0,001	—	0,01	0,001	0,005	0,001
	0,001	—	0,01	0,001	0,005	0,003
	0,001	—	0,01	—	0,005	0,005
	0,001	—	0,01	—	0,005	0,001
	0,001	—	0,01	—	0,005	—
	0,001	—	0,01	0,001	0,005	—
	0,001	—	0,01	—	0,005	—
	0,005	0,003	0,1	0,001	0,01	0,005
	0,003	0,003	0,1	—	0,005	—
	0,003	—	0,1	0,001	0,01	—
	0,003	—	0,1	—	0,3	0,003
	0,003	—	0,1	—	0,01	0,03
	0,5	0,005	3,0	0,05	1,0	0,03
	0,001	—	0,5	0,03	0,03	0,03
	0,03	—	0,5	0,05	0,05	0,03
	0,001	—	0,3	0,01	0,05	—
Юбилейное Трезубец (Памир)	—	—	0,03	—	0,03	—
	0,003	0,003	0,03	0,05	0,001	0,005
	0,001	—	0,03	—	0,001	—
	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$	0,005	0,05	0,03	0,003
Ташказыксай (Памир)	0,05	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,003	—	—
Кобриген (Памир)	0,01	$1 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,05	0,05	0,3
Иультин (Чукотка)	0,6	0,004	1,0	0,02	0,02	0,02
	0,6	0,006	1,0	0,06	0,06	0,06
	0,6	0,01	1,0	0,1	0,1	0,01
	1,0	0,01	1,0	0,06	0,06	0,1

месторождений различных формаций лазерного анализа

элементов, %

Ta	Cu	Pb	Ag	In	Be	Sc
----	----	----	----	----	----	----

оловорудных месторождений

ПЕГМАТИТОВ

0,7	$5 \cdot 10^{-4}$	0,003	0,0003	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$
1,0	$4 \cdot 10^{-4}$	—	0,001	—	—	0,001
1,5	—	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$
0,5	—	—	0,0003	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$
0,5	$5 \cdot 10^{-4}$	0,005	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$
0,5	$5 \cdot 10^{-4}$	0,005	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$

кварцевая формация

[illegible]

Месторождение	Содержание					
	Fe	Mn	Ti	W	Zr	Nb
Силикатно-сульфидная группа						
Касситерит-силикатная						
Тагоби-Куль (Ср. Азия)	0,003	$1 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,001	—	—
	3,0	—	$3 \cdot 10^{-4}$	0,005	—	—
	0,01	—	0,03	0,001	—	—
Кумарх	0,3	$1 \cdot 10^{-4}$	0,005	—	—	—
	0,5	0,001	0,005	—	0,01	—
	0,01	$5 \cdot 10^{-4}$	0,01	—	—	—
	0,03	—	0,01	—	0,001	0,003
	0,005	—	0,05	0,01	0,003	0,001
	0,01	$3 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,003	—	—
	3,0	0,005	0,10	0,005	—	0,003
	1,0	$1 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,003	—	0,001
	1,0	0,003	0,05	0,001	—	—
	1,0	$1 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,001	—	—
Семиз-Кудук	0,1	—	0,3	0,003	0,001	0,003
Шавкатли	3,0	0,005	0,03	0,03	0,003	0,05
Начальное (Колыма)	10,0	10,0	0,05	0,03	0,005	0,005
	5,0	5,0	0,05	0,03	—	0,005
	5,0	5,0	0,05	0,3	—	0,005
Правый Склон (Колыма)	1,0	0,01	0,01	—	—	0,3
	5,0	0,005	0,05	0,05	—	0,1
	3,0	0,003	0,3	0,05	—	0,01
	1,0	0,001	0,1	0,3	—	0,005
	10,0	0,01	0,1	0,01	—	0,001
	3,0	0,003	0,3	0,05	—	0,005
	5,0	$3 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,03	—	0,001
	1,0	$3 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,3	—	—
	1,0	0,001	0,003	0,03	—	—
	1,0	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,3	—	—
	0,2	—	0,01	0,001	—	—
	0,1	—	0,01	0,001	—	0,001
	0,2	—	0,01	0,001	—	—
	0,2	—	0,01	—	—	—
	0,1	—	0,05	—	—	0,01
	0,03	—	0,005	—	—	—
	0,06	—	0,01	—	—	0,003
	0,1	—	0,001	—	—	—

Продолжение табл. 24						
элементов, %						
Ta	Cu	Pb	Ag	In	Be	Sc
оловорудных месторождений						
формация						
—	0,03	—	0,005	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	—
—	15,0	0,05	1,0	—	$5 \cdot 10^{-5}$	0,005
—	0,001	—	0,005	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$
—	0,003	—	0,005	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—
—	$3 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,005	0,003	$1 \cdot 10^{-5}$	—
—	0,03	0,001	0,01	0,003	—	0,001
—	0,05	0,003	0,01	0,001	—	0,001
—	0,001	—	0,005	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
—	0,001	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
—	0,005	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$
—	—	0,005	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$3 \cdot 10^{-4}$
—	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$
—	0,003	0,005	0,007	0,005	$1 \cdot 10^{-6}$	0,001
—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,03	$3 \cdot 10^{-4}$	0,03
—	0,005	0,001	0,003	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—
—	0,001	0,001	0,003	—	0,003	—
—	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	—	—	0,005	—
—	—	0,1	—	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$	0,001
—	—	0,1	—	0,001	$3 \cdot 10^{-4}$	0,005
—	—	0,1	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	0,01
—	—	0,1	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,03
—	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	0,005
—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,005
—	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	0,001
—	—	—	—	0,005	$3 \cdot 10^{-5}$	0,01
—	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$
—	—	—	—	0,001	$1 \cdot 10^{-7}$	0,005
—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,002
—	0,003	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
—	0,05	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,002
—	0,001	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
—	0,005	—	—	0,007	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
—	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,001

Месторождение	Содержание					
	Fe	Mn	Ti	W	Zr	Nb
Арсеньевское (Приморье)	—	—	0,001	—	—	—
	0,03	—	0,01	0,3	—	—
	0,01	—	0,3	—	—	0,005
	0,1	—	0,005	—	—	0,003
	0,001	—	0,001	0,005	—	—
	0,0008	—	0,001	—	—	0,005
	—	—	0,005	—	—	—
	0,001	—	0,3	—	—	0,004
	0,005	—	0,005	0,005	—	0,003
	0,1	—	0,01	—	—	0,001
	3,0	0,005	—	0,05	0,001	0,005
	3,0	0,003	—	0,03	—	0,001
	1,0	0,005	—	0,05	0,001	0,001
	1,0	0,003	—	0,05	0,003	0,001
	3,0	0,003	—	0,05	0,001	0,001
	3,0	0,001	—	0,001	0,003	—
	1,0	0,001	—	0,003	0,001	—
	1,0	0,001	—	0,01	—	0,001
	3,0	0,003	—	0,05	0,003	0,001
	3,0	0,001	—	0,05	—	—
	3,0	0,003	—	0,05	—	—
	1,0	0,001	—	0,05	0,001	0,001
	3,0	0,005	—	0,05	—	0,003
	3,0	0,005	—	0,03	—	—
	1,0	0,003	—	0,03	0,001	—

Касситерит-сульфидная

Ледяное (Приморье)	0,1	—	—	—	—	0,003
	0,5	0,001	0,003	0,005	—	0,001
	0,5	0,005	0,003	0,01	—	0,005
	0,3	0,003	0,01	0,03	—	0,001
	0,05	0,003	0,005	0,03	—	0,001
	0,03	0,003	0,01	0,01	—	0,001
	0,01	0,003	0,003	—	—	—
	0,05	0,003	0,001	0,05	—	—
	0,03	—	0,001	0,03	—	—
	0,005	0,01	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,003
Сарыбулак (Ср. Азия)	0,003	0,05	$3 \cdot 10^{-4}$	0,001	—	0,01

Из анализа гистограмм (см. рис. 19) заметно различие между двумя группами оловорудных месторождений по Be, Zn, Nb, Ta, Ag, Pb, Ti, Fe. Отличия этих групп оловорудных месторождений обусловлены разными магматическими источниками: с гранитами формации интрузивных дифференцированных комплексов связаны оловорудные месторождения силикатно-кварцевой группы, а с гранитами андезит-дацит-липаритовой формации — оловорудные месторождения силикатно-сульфидной группы [35, 36].

Заслуживает внимания факт отсутствия бериллия в касситеритах силикатно-кварцевой группы оловорудных месторождений, включая и формацию оловоносных пегматитов, где встречается

элементов, %

Ta	Cu	Pb	Ag	In	Be	Sc
—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—
—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	—	0,001
—	0,1	—	—	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,001	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
—	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
—	$3 \cdot 10^{-4}$	0,001	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	—
—	—	0,005	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$	—
—	0,01	0,001	—	0,002	—	$4 \cdot 10^{-4}$
—	0,005	0,01	—	$7 \cdot 10^{-7}$	—	—
—	0,01	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	—	$4 \cdot 10^{-4}$
—	—	0,005	—	0,005	0,005	—
—	—	0,005	—	0,003	0,005	$1 \cdot 10^{-4}$
—	—	0,001	—	0,001	0,005	—
—	—	0,003	—	0,003	0,005	—
—	—	0,005	—	0,001	0,003	$1 \cdot 10^{-4}$
—	—	0,005	—	0,005	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$
—	—	0,003	—	0,005	0,005	—
—	—	0,003	—	0,003	0,005	—
—	—	—	—	0,005	0,005	—
—	—	0,001	—	0,003	0,003	—
—	—	0,003	—	0,005	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$
—	—	0,005	—	0,003	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
—	—	—	—	0,003	0,003	—
—	—	0,001	—	0,005	0,005	—
—	—	—	—	0,001	0,005	—

формация

—	0,005	0,001	—	0,003	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
—	0,01	0,003	—	—	$3 \cdot 10^{-5}$	0,005
—	0,003	0,1	—	0,001	$1 \cdot 10^{-5}$	0,03
—	—	—	—	0,003	$3 \cdot 10^{-5}$	0,001
—	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	0,01
—	$1 \cdot 10^{-4}$	0,005	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
—	—	0,001	—	0,001	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$	—
—	—	—	—	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
—	0,001	—	$3 \cdot 10^{-4}$	0,005	—	—
—	$1 \cdot 10^{-4}$	0,001	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	—

минерал берилл. В то же время бериллий является постоянным элементом-примесью в касситеритах оловорудных месторождений силикатно-сульфидной группы, находящихся в генетической связи с гранитоидами андезит-дацит-липаритовой формации. Месторождения бериллия известны в связи с магматическими породами этой формации. Видимо, рудные растворы, формирующие гидротермальные оловорудные месторождения силикатно-сульфидной группы, содержали в повышенных количествах бериллий, а физико-химические условия их формирования вели к рассеянию бериллия. Наличие бериллия в касситеритах силикатно-сульфидной

Распределение элементов-примесей в касситеритах из оловоносных россыпей

Месторождение	Содержание					
	Fe	Mn	Ti	W	Zr	Nb
Қабалинское (Приморье)	0,02	0,002	0,2	—	0,06	0,002
	0,02	0,002	1,6	—	0,2	—
	0,12	0,010	0,2	0,02	0,06	1,0
	—	—	0,03	—	0,05	—
	0,02	—	1,0	—	0,1	0,002
	0,12	—	0,06	0,1	—	—
	0,002	0,02	0,1	0,002	—	0,02
	0,03	0,003	0,03	—	—	—
	0,09	0,03	0,9	0,015	0,3	0,03
	0,09	—	2,4	0,024	0,15	0,2
	0,1	—	0,08	—	—	0,01
	0,01	—	0,06	—	—	0,01
	0,02	—	0,6	—	0,10	0,02
	0,03	0,03	0,15	—	0,09	0,03
	0,03	—	0,03	0,024	—	—
	0,005	—	0,03	—	—	—
Қарадубское (Приморье)	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—

группы оловорудных месторождений представляет интерес для специальных геохимических исследований.

Нами построены также гистограммы (см. рис. 19) распределения элементов-примесей по данным локального спектрального лазерного анализа отдельных зерен касситеритов из россыпей месторождений Карадубского и Кабалинского (Приморье). Считается, что эти оловоносные россыпи формировались в основном из касситеритовых месторождений силикатно-сульфидной группы. Однако отмечаются и признаки наличия касситеритов из месторождений других формационных типов. Анализ гистограмм рис. 19 показывает, что источником этих россыпей, видимо, были оловорудные месторождения перечисленных формационных групп.

Все эти примеры иллюстрируют широкие возможности разработанного метода локального спектрального лазерного анализа для изучения оловорудных месторождений.

Исследование состава руд месторождений марганца

Исследование руд месторождений марганца Джезды-Улутауского района Центрального Казахстана методом локального спектрального лазерного анализа выполнено на каменном материале Ю. М. Лазур. Изученные месторождения и рудопоявления (Джезды, Промежуточное, Жаксы-Котр, Найзатас и др.) выделены в особый, не имеющий аналогов в СССР джездинский тип месторождений марганца [27].

При диагностике и изучении типоморфных особенностей состава

по данным локального спектрального лазерного анализа

элементов, %

Ta	Cu	Pb	Ag	In	Be	Sc
—	0,002	—	—	0,006	0,001	—
—	0,002	—	—	0,01	$2 \cdot 10^{-4}$	—
0,6	0,002	—	—	0,006	$1 \cdot 10^{-4}$	—
—	0,005	—	—	0,005	$5 \cdot 10^{-5}$	—
—	$6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$2 \cdot 10^{-5}$	—
—	$6 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,006	$2 \cdot 10^{-5}$	0,06
0,06	0,0011	—	—	0,006	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
—	0,003	—	—	0,009	$15 \cdot 10^{-4}$	—
0,09	0,003	0,03	—	0,015	$3 \cdot 10^{-4}$	—
0,18	$15 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,009	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-4}$
—	—	—	—	0,13	—	—
—	—	—	—	0,03	—	—
0,06	0,002	0,002	—	0,01	$2 \cdot 10^{-4}$	—
0,09	$24 \cdot 10^{-4}$	0,003	—	0,015	$3 \cdot 10^{-4}$	—
—	$15 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$	0,015
—	$15 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,015	$2,5 \cdot 10^{-4}$	—

ва рудообразующих минералов марганцевых руд джездинского типа, специфические особенности которых значительно затрудняют их минераграфическое исследование, ярко проявились возможности метода лазерно-спектральных локальных определений состава минералов в полированных шлифах. Главной трудностью являлось изучение минералов из группы пиролюзит-псиломелана (по И. Костову, 1971 г.), кристаллохимическое сходство которых определяет их близкие оптические свойства в отраженном свете. Затрудняли изучение и специфические структурно-текстурные особенности руд, представляющих собой типичные метаколлоидные образования. В этом случае традиционные диагностические константы минералов (отражение и микротвердость) зависят от степени раскристаллизации метаколлоида и теряют свою надежность. Гелевая природа марганцевых минералов определила их сложный и непостоянный химический состав с широким развитием тонко зернистых полиминеральных смесей ритмически слоистой и концентрически зональной структуры, из которых невозможно извлечь мономинеральные фракции. Перечисленные особенности рудообразующих минералов определили необходимость применения комплекса специальных методов лабораторного исследования, среди которых важное место занял локальный спектральный лазерный метод анализа.

Изучение состава минералов сопровождалось рентгенометрическими исследованиями и, где это было возможно, химическими анализами [27]. Ниже рассмотрены основные результаты лазерно-спектральных исследований.

1. В рудах установлены редкие разновидности марганцевых окислов ферро-цинковый якобит, цинковый голландит, титани-

сто-свинцовый голландит. Наиболее важными элементами, определяющими состав этих минералов, являются Ba, Pb, Zn, Ti. Определенное содержание бария (15 вес.%) в разновидностях голландита соответствует содержаниям бария в известных эталонах голландита (от 13 до 17,0%). Высокие примеси Pb и Zn (от 3,0 до 5,0 вес. %) подтверждены химическими анализами (от 2,8 до 4,9 вес. % Pb) для образцов руд, главная масса которых сложена титанисто-свинцовым голландитом (от 0,46 до 4,0 вес. % Zn) для образца, сложенного ферро-цинковым якобитом и цинковым голландитом, образующими тонкие сростания.

2. При изучении распределения свинца в разных генетических типах зерен браунита — бластозернах, метазернах и кристаллических зернах — обнаружено неравномерное распределение этого элемента в отдельных бластозернах. Дальнейшие исследования (электронномикроскопическое и рентгенометрическое) позволило установить тонкую неоднородность браунита, обусловленную присутствием сингенетичных включений свинецсодержащего минерала со структурой типа голландита. Таким образом, мономинеральные (на уровне разрешения светового микроскопа) браунитовые руды, сложенные преимущественно агрегатами бластической структуры, представляют собой тонкозернистую смесь браунита и свинецсодержащего минерала со структурой типа голландита. Причем микровключения минерала-примеси являются главной формой нахождения свинца в марганцевых рудах джездинского типа, содержащих, как известно, промышленные количества этого элемента. Значительно в меньшей степени распространены макро- и микроскопически видимые минералы-концентраторы свинца — титанисто-свинцовый голландит и коронадит.

3. Типоморфными особенностями состава рудообразующих минералов являются повышенные содержания Ba, Sr, Pb, Zn, Ag, Tl, Fe, Ti. Примесь серебра в брауните обусловила повышенные содержания этого элемента в браунитовых рудах. Таллий лазерным анализом в рудах установлен в количествах 0,001—0,005%. По данным колориметрических определений содержания таллия варьируют от 0,00046 до 0,0040%.

Решение вопросов генезиса оруденения на примере золоторудного месторождения

Работы последних лет свидетельствуют о возрастании интереса к вопросам перегруппировки минерального вещества в процессе явлений, условно называемых «интратрудным метаморфизмом» [29]. При этом первостепенное значение для обоснования выводов подобного рода имеют детальные микроскопические наблюдения, часто при очень больших увеличениях (до 8000*). Другой возможный подход к изучению этого вопроса заключается в детальном выяснении состава рудных минералов с помощью локального

спектрального анализа, в комплексе с выявлением минеральных взаимоотношений и типоморфных особенностей главных минералов, а также изучением термодинамического режима минералообразующих растворов по включениям [16, 17, 18]. Локальный спектральный анализ был использован для характеристики вещественного состава «сквозных» минералов — пирита, арсенопирита, халькопирита, — выделяющихся неоднократно в процессе рудоотложения. Высокая локальность анализа позволила гарантировать сравнительно точную привязку состава анализируемых минералов, что особенно важно в случае пространственного совмещения в одних структурах минеральных парагенезисов различных стадий минерализации.

Золоторудное месторождение представлено серией жильных рудоносных зон, оперяющих региональный разлом и развивающихся в гранодиоритах и заключенных в них ксенолитах порфириров. Процесс рудоотложения характеризуется проявлением семи стадий минерализаций, соответствующих двум этапам минерализации (первый этап — 1-, 2-, 3-й стадии, второй этап — 4-7-й стадии): 1-я — кварцевая, 2-я — кварц-пирит-халькопиритовая, 3-я — карбонатная, 4-я — кварц-полисульфидная (с черным сфалеритом), первая продуктивная на золото, 5-я — кварц-полиметаллическая (с коричневым сфалеритом), 6-я — кварц-карбонат-арсенопиритовая, вторая продуктивная на золото, 7-я — кварц-карбонатная. В тонкодисперсной фазе золото содержится в минералах всех стадий рудоотложения, исключая 1-ю и 7-ю. Видимые выделения самородного золота наблюдаются среди минералов 4-й стадии, редко — 2-й.

Золото-сульфидная стадия представлена двумя последовательными парагенетическими минеральными ассоциациями: кварц-арсенопиритовой и золото-полиметаллической. С учетом минеральной ассоциации 6-й стадии на месторождении имеется две генерации арсенопирита: первая представлена крупнокристаллическим агрегатом 4-й стадии минерализации, вторая — мелкозернистым агрегатом 6-й стадии. Халькопирит выделяется во 2-й, 4-й и 6-й стадиях минерализации, неоднократно выделяется пирит — в 1-й, 2-й, 4-й, 5-й стадиях минерализации. Только в четвертой стадии наблюдается три генерации пирита: 1) каркасный (футлярообразный),

Таблица 26

Содержание элементов-примесей в халькопирите

Минеральная ассоциация	Содержание элементов, %					
	Ni	Ti	Bi	As	Mo	Au
Халькопирит-1 ранней кварц-пирит-халькопиритовой ассоциации	0,01	0,05	0,005	0,1	0,05	0,0001
Халькопирит-2 поздней пирит-халькопиритовой ассоциации	0,05	0,03	—	0,1	0,03	0,01

Содержание элементов-примесей в арсенопирите

Описание минерала пробы	Содержание элементов, %			
	Ni	Ag	Au	Bi
Крупноогольчатый арсенопирит-1 в кварце	0,01	0,03	0,1	—
Реликты арсенопирита-1 в футлярах пирита	0,005	0,01	0,5	—
Мелкозернистый арсенопирит-2 из оторочки сфалеритового прожилка (поздний)	0,005	0,03	0,01	0,003

2) развивающийся по галениту, блеклой руде, сфалериту, мелкозернистый аллотриоморфный пирит, 3) тесно ассоциирующий с халькопиритом — марказит. Данные по золотоносности (а также содержанию других элементов-примесей) в перечисленных минералах различных стадий, определенные способом локального спектрального анализа в связи с невозможностью отбора монофракций ряда минералов, приведены в табл. 26, 27.

Как показали детальные наблюдения под микроскопом, процессам коррозии, растворения и переотложения подвергаются кварц, карбонаты и сульфиды (рис. 20 и 21). Представляют интерес взаимоотношения раннего арсенопирита с каркасной разновидностью пирита. Как видно на рис. 21, морфологические особенности этого пирита являются унаследованными от арсенопирита кварц-арсенопиритовой ассоциации. Арсенопирит осаждает пирит из растворов и оказывается в пленке пирита типа эпитактической, сплошной или прерывистой. Одновременно происходит коррозия арсенопирита кварцем и вынос его из футляров, позднее выполняемых агрегатом сульфидов (см. рис. 20, 21). Таким образом, отложению основной массы сульфидов золото-полиметаллической ассоциации предшествует выщелачивание части ранее отложенного арсенопирита с локальным переотложением его в поздних сульфиды. Помимо этого наблюдаются дробление, коррозия и замещение арсенопирита сульфидом (сфалеритом, галенитом, халькопиритом), выделяющимися из раствора позднее каркасного пирита.

Ранняя генерация арсенопирита характеризуется существенной примесью золота (см. табл. 27). Среди пиритов золото-полиметаллической ассоциации каркасный пирит также наиболее золотоносен (табл. 28). Если сопоставить во времени процесс выщелачивания арсенопирита, отложение каркасного пирита и самородного золота, выделяющегося в 4-й стадии позже всех сульфидов, то напрашивается вывод о сопряженности этих явлений. Переходя в раствор, арсенопирит обогащает его золотом, часть которого сорбируется каркасным пиритом, а часть выпадает в виде самородного. Наибольший масштаб проявления этого процесса

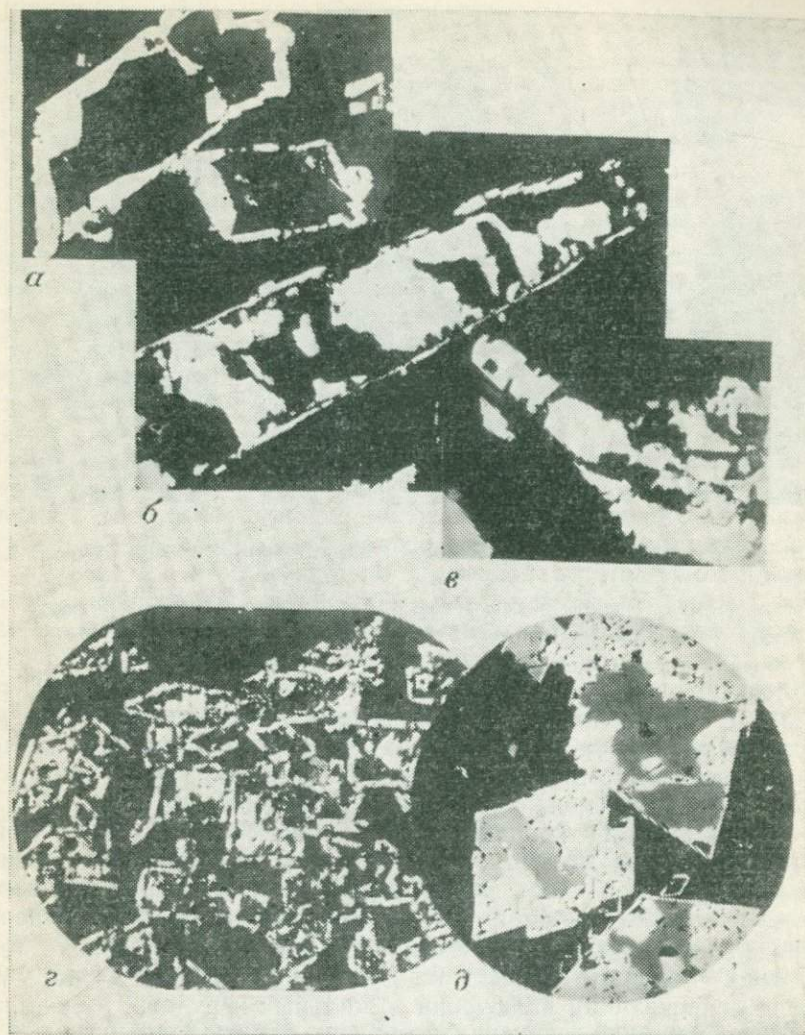


Рис. 20. Футлярообразный пирит (первая генерация) и взаимоотношение его и агрегатом кварца и сульфидов (полированные шлифы).

а — футлярообразные кристаллы пирита «пунктирного» строения в кварце (ув. $110\times$), *б* — футляр пирита в кварце, повторяющий контуры растворенного кристалла арсенопирита-1, в центре реликты арсенопирита 1 (ув. $450\times$); *в* — коррозия арсенопирита-1 кварцем (ув. $340\times$); *г* — каркасный пирит с реликтами арсенопирита-1 в футлярах (ув. $12\times$); *д* — выполнение футляра пирита агрегатом сульфидов: сфалерита (темно-серое), блеклой руды (светло-серое), позднего пирита (белое) (ув. $90\times$)

знаменуется образованием второй продуктивной на золото кварц-карбонат-арсенопиритовой ассоциации 6-й стадии. Основная масса минерального вещества ее, в том числе золото и другие элементы-примеси, унаследована, видимо, от «материнской» кварц-арсенопиритовой ассоциации 4-й стадии минерализации. В заметно

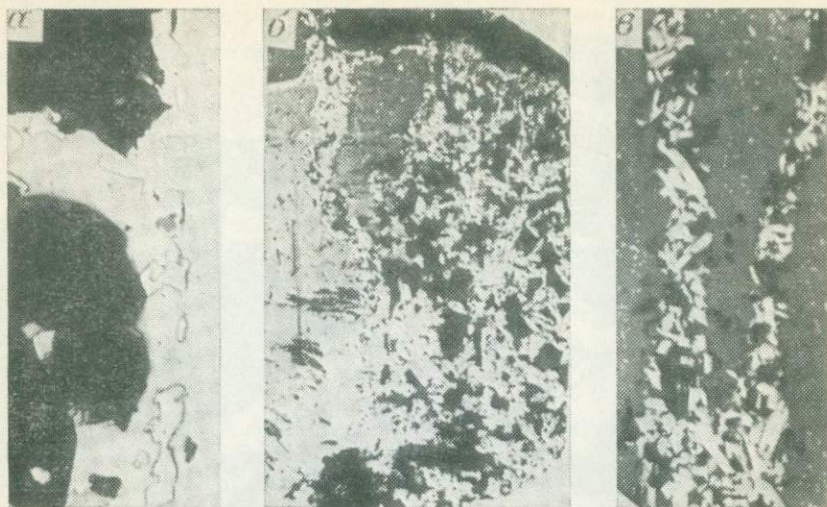


Рис. 21. Вторая генерация арсенопирита и пирита «ромбической» морфологии (полированные шлифы).

а — вкрапленность метасоматического арсенопирита-2 в галените (ув. $200\times$); *б* — прожилки тонкозернистого пирита в сфалерите (ув. $45\times$); *в* — кварц-арсенопиритовые прожилки четвертой стадии в сфалерите IV стадии; полир. шл. ув. $170\times$

ослабленном виде процесс замещения арсенопирита пиритом, на этот раз с образованием полных псевдоморфоз, повторяется во вторую продуктивную стадию, доказательством чему служит наличие прожилков тонкозернистого пирита «ромбической формы», аналогичных кварц-арсенопиритовым 6-й стадии (см. рис. 21). Таким образом, каждая последующая стадия являлась не только стадией выпадения минералов из раствора, но и периодом преобразования (растворения и переотложения) минерального вещества, т. е. процесс перегруппировки сульфидов влечет за собой перераспределение золота на месторождении. Изучение температурного режима и состава растворов методом гомогенизации и декрепитации включений в жильных и рудных минералах разных стадий рудоотложения позволяет отметить специфический характер режима, который заключается в высоких инверсионных скачках (порядка 160°), благодаря чему происходило выщелачивание сульфидов и заключенного в них золота перегретыми растворами кислотной стадии и осаждение при охлаждении и повышении pH растворов, т. е. в позднюю щелочную стадию. Подобные факты известны и из экспериментальных данных [29].

Следует отметить, что изучение генетических особенностей золотой минерализации на рассмотренном месторождении с помощью метода локального спектрального анализа выявило сквозной характер поведения золота и его переотложение при формировании минерального вещества. Это обстоятельство объясняет наличие на месторождении типов руд различной промышленной ценности что позволяет более обоснованно производить предвари-

тельную оценку новых участков и способствует выбору наиболее рационального способа обогащения руд того или иного минерального типа.

Изучение ассоциаций элементов в тонкодисперсных рудах

Исследования вещественного состава руд, направленные на выявление парагенетических ассоциаций минералов, как правило, сопровождаются применением в том или ином объеме различных аналитических методов анализа химического состава рудных зон на основе их геохимического опробования. Обычно аналитические методы дают тем больше дополнительных фактов для обоснования парагенетических соотношений минералов, чем выше детальность отбора проб для анализа. Роль вспомогательных аналитических методов особенно возрастает с увеличением степени дисперсности изучаемых минеральных агрегатов, ограничивающие возможности макроскопических наблюдений, а в ряде случаев и сильно затрудняющей микроскопические исследования. В подобных случаях становится целесообразным массовое изучение химического состава рудных зон с максимально доступной детальностью. Возможность проведения таких исследований в последнее время значительно расширяется благодаря развитию локальных методов анализа минерального вещества.

Некоторые связанные с этим вопросы, главным образом методического характера, рассмотрены ниже на примере, иллюстрирующем сложные условия изучения вещественного состава гидротермальных руд.

Исходным материалом для исследования послужили образцы ураноносных метасоматитов, отобранные на гидротермальном рудопроявлении, приуроченном к зоне глубинного разлома. Общая характеристика валового химического состава ураноносных зон, их геологическая позиция и предварительные данные о минеральном составе свидетельствуют по существующим представлениям о принадлежности оруденения к уран-молибденовой формации. Околорудные изменения на участках развития оруденения близки к кварц-альбитовому типу, описанному Г. А. Лисициной и И. А. Раудонисом [20]. Детальными исследованиями руд установлено, что урановая минерализация представлена тончайшей вкрапленностью в интенсивно альбитизированных эффузивных и эффузивно-осадочных породах преимущественно среднего состава. Альбитизация развивается вдоль крутопадающих разломов по всем разновидностям пород, создавая довольно однородный петрохимический фон, на который наложено гидротермальное оруденение. Альбитизированные породы содержат вкрапленность гематита и пирита, рассечены прожилками хлорита, кальцита, анкерита и, как правило, в различной степени раздроблены, вплоть до образования сложных по характеру обломочного материала и цемента тектонических брекчий.

Содержание элементов-примесей в рудных минералах различных стадий

Стадия минералообразования	Форма выделений и вмещающая среда	Размер	Форма зерен	Структура	Облик зональности	Содержание элементов, %				
						Ni	Co	Bi	Ag	Au
1	Вкрапленность в измененных окварцованных породах	0, n — 3 мм	Кубическая, оглаженно-кубическая, неправильная	Ситовидная в краевых частях	Тонкая, но соответствующая современному облику кристалла	0,001	—	—	—	—
1	Густая вкрапленность в сером кварце	0, n — 2—3 мм	Кубическая с гладкими гранями	Ситовидная в различной степени	Тонкая кубическая пентагондодекаэдрическая	0,001	—	0,003	—	—
1	Прожилки, гнезда в сером кварце	0, n — 1,5—2 мм	Округлая неправильная	Ситовидная в краевых частях агрегата	Грубая в краевых частях	0,001	—	0,003	—	—
1	Вкрапленность, короткие прожилки в карбонатизированных породах	0,2—1 мм	Неправильная, с очень извилистыми контурами	Ситовидная с множеством включений	Грубая, пентагондодекаэдрического облика, иногда только в краевых частях	0,001	0,005	0,003	0,003	—
2	Массивные образования в белом крупнокристаллическом кварце	0, n — 5 мм	Аллотриаморфнозернистый агрегат	Ситовидная в различной мере	Четко проявляется в центральных частях зерен	0,001—0,005	0,001—0,01	0,005—0,03	0,0005—0,05	0,001—0,005
2	Густая вкрапленность и сплошные массы ранней пирит-халькопиритовой ассоциации	0, n — 3—4 мм	Агрегат гипидиоморфнозернистой структуры	Массивная и ситовидная в краевых частях	Четкая зональность, лучше проявляется в мелких зернах	0,001—0,003	—	0,003	0,003	0,001
4	Прожилки совместно с халькопиритом по сульфидам полиметаллической ассоциации	0, n мм	Сглаженно-кубическая	Массивная	Сложная зональность с несколькими «зародышами», объединенными общими зонами роста	0,003	—	0,03	0,05	0,001
4	Вкрапленность в пирит-халькопиритовой поздней ассоциации	0, n	«Почки», радиальнолучистые сростки «ромбических» кристаллов	Коллоидная		0,001	—	0,003	0,03	0,001
4	Вкрапленность в кварце, сульфидах	0,0 n — 0, n мм	Футляры «ромбической» формы, аллотриоморфнозернистый агрегат	Массивная		0,001	—	0,003	0,005	0,01

В пределах радиоактивных участков, выявленных в изучаемых образцах методами радиографии, тонкодисперсные (тысячные — сотые доли миллиметра, редко крупнее) урановые минералы приурочены к цементу брекчий, реже к относительно слабо раздробленным альбитизированным породам и микропрожилкам в них. Под микроскопом в радиоактивных участках устанавливаются, помимо отмеченных выше минералов, анатаз, рутил, аршиновит, молибденит, галенит; в единичных случаях обнаружены урановая смолка и браннерит.

Низкая степень индивидуализации большинства минералов радиоактивных зон установлена во всех изученных образцах и, по-видимому, характерна для оруденения в целом. При микроскопическом изучении радиоактивных участков альбититов становится очевидной значительная неоднородность рудного материала, но ясного представления о характере выделения минералов, их морфологии и пространственных соотношениях обычно получить не удается. Выделение мономинеральных фракций из радиоактивных участков образцов оказалось технически неосуществимым, и о химическом составе их можно судить лишь по результатам анализа валовых проб, в которых повсеместно зафиксированы повышенные содержания урана, молибдена, циркония, свинца, реже некоторых других элементов.

Оруденение уран-молибденовой формации считают сложным продуктом многостадийного гидротермального процесса [5], формирующего комплекс минеральных ассоциаций и соответствующих им ассоциаций элементов. Выявление и прослеживание этих ассоциаций в изучаемых рудах, в связи с отмеченными выше их особенностями, требует выполнения большого объема трудоемких и длительных исследований. На данном этапе изучения рудопроявления актуальным можно считать выяснение вопроса о закономерных связях основного компонента руд — урана с ассоциирующими с ним элементами; по аналогии с подходом, рассмотренным в работе [14], это задача выделения продуктивных геохимических ассоциаций, с которыми наиболее тесно и постоянно связаны повышенные концентрации урана. Выяснение этого вопроса, с одной стороны, может способствовать своевременному получению дополнительных критериев для оценки рудопроявления, с другой — служить в дальнейшем предпосылкой для более целенаправленных минералогических исследований.

При изучении тонкодисперсной минерализации впервые в значительном объеме был применен спектральный анализ локальных участков концентрации рудных элементов непосредственно в аншлифах.

Аналитические параметры метода обеспечили контролируемый под микроскопом отбор микропроб рудного вещества и их анализ на большую группу элементов; чувствительность анализа на те из них, которые установлены в изученных образцах в повышенных количествах, составила: для молибдена, свинца, меди, титана,

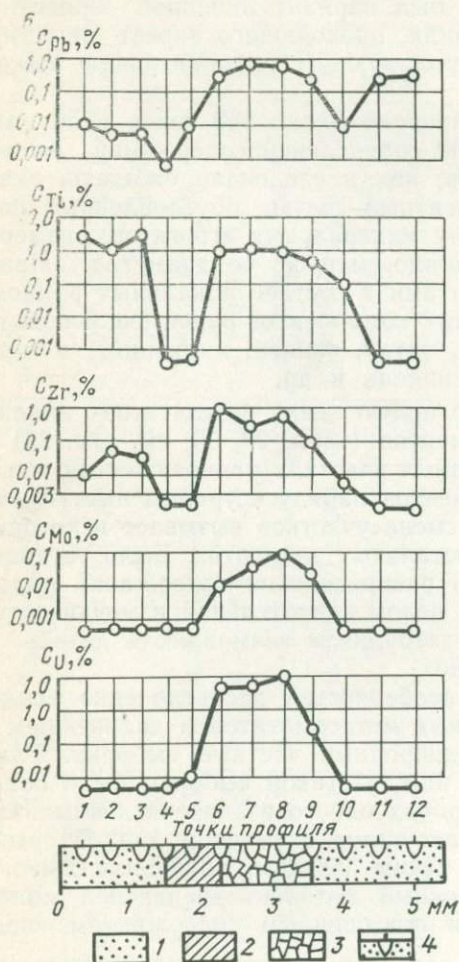


Рис. 22. Микропрофил-
лирование участка
рудной зоны.

a — микрофото участка
полированного штуфа
№ 1 (ув. $20\times$). В центре
урансодержащая микро-
брекчия с вкраплен-
ностью пирита (белое),
слева внизу — кальцит
(светло-серое). Порядок
расположения кратеров:
черные точки соответст-
вуют номерам точек на
разрезе; *б* — графики со-
держаний рудных эле-
ментов в профиле через
участок анализа. Масштаб
ординаты логариф-
мический, 1 — альбит, 2 —
кальцит, 3 — микробрек-
чия, 4 — кратеры

ванадия и никеля 0,001 %, для урана 0,01 %, для циркония 0,003 %.

Методика решения задачи включала радиографическое и минераграфическое изучение образцов руд в аншлифах и комбинированных шлифах, лазерный спектральный анализ выбранных участков, статистическую и графическую обработку результатов анализа и совместную интерпретацию получаемых данных.

Изучение состава участков радиоактивной минерализации проводилось после их выявления методом радиографии и микроскопического изучения в полированных штуфах (рис. 22), путем точечного профилирования лазерным лучом минеральных образований, содержащих источники радиоактивности. Расположение точек анализа в плоскости аншлифа определялось характером неоднородности микроструктур минеральных агрегатов и их размерами. Наиболее обычным был вариант линейной ориентировки точек анализа вдоль профиля, проходящего вкрест простирания локальных структур, контролирующих радиоактивную минерализацию (см. рис. 22).

Всего было проанализировано около 350 точек в 50 аншлифах и получено свыше 3000 определений содержаний элементов. Для большинства участков, как и следовало ожидать, оказался характерным многокомпонентный состав, обусловленный попаданием в анализируемую зону минеральных агрегатов, размеры индивидов которых, как правило, меньше ее диаметра. Наиболее распространенными элементами в составе локальных радиоактивных зон, помимо петрогенных компонентов рудовмещающих пород, оказались уран, молибден, титан, свинец, цирконий, в меньшей степени — медь, ванадий, никель и др.

Предварительный обзор полученных результатов анализа и графиков содержаний элементов (табл. 29, 30; см. рис. 22) показал, в частности, что в разных участках радиоактивных зон в роли преобладающих компонентов наряду с ураном выступают различные элементы, причем смена участков вызывает некоторые изменения в соотношениях остальных элементов. Было установлено, что случаи согласованного распределения содержаний ряда элементов нередки, однако в целом значительная изменчивость данных и большой их объем затрудняли возможность делать обобщающие выводы визуально.

С учетом отмеченных особенностей распределения содержаний элементов пробы рудных метасоматитов в дальнейшем были сгруппированы в более однородные частные выборки. Главным определяющим признаком каждой такой выборки было повышенное содержание во всех пробах одного из перечисленных элементов, условно названным «ведущим» элементом данной выборки. Каждой частной выборке, таким образом, можно поставить в соответствие некоторый условный тип тонкодисперсной минерализации, характеризующейся повышенным содержанием «ведущего» элемента.

Параметры распределения содержаний элементов рассчитаны для частных выборок и приведены в табл. 29. Общей особенностью всех выборок явилось повышенное содержание в них урана, что подтверждает их принадлежность, по крайней мере пространственную, к участкам развития продуктивных ассоциаций элементов. В то же время среднее содержание «ведущего» элемента каждой выборки, в соответствии со способом их построения, как правило, превышает его содержание в остальных выборках.

Оценка средних содержаний (в условных единицах) и дисперсий

Условные типы минерализации	Число проб	$\bar{C}_U$	D_U	C_{Ti}	D_{Ti}	C_{Mo}	D_{Mo}	C_{Pb}	D_{Pb}	C_V	D_V	C_{Ni}	D_{Ni}	C_{Zr}	D_{Zr}	C_{Cu}	D_{Cu}
Урансодержащая	56	1,9	1,8	5,3	6,2	0,48	1,65	0,64	1,03	0,082	0,185	0,043	0,161	2,7	4,6	0,006	0,040
Титансодержащая	57	1,6	1,9	5,8	5,8	0,47	1,63	0,42	0,80	0,108	0,226	0,042	0,160	2,7	4,8	0,015	0,076
Молибденсодержащая	49	0,8	1,3	1,6	2,9	0,58	1,74	0,34	0,50	0,067	0,186	0,048	0,171	1,4	3,3	0,032	0,158
Свинцовсодержащая	54	1,3	1,8	3,6	6,0	0,41	1,64	1,74	2,58	0,071	0,208	0,025	0,137	1,3	2,5	0,026	0,141
Ванадийсодержащая	39	1,9	1,9	5,8	7,9	0,62	1,95	0,60	1,00	0,178	0,252	0,059	0,191	3,0	4,2	0,0	0,0
Никельсодержащая	31	2,0	1,8	2,9	4,1	0,80	2,16	0,66	1,10	0,100	0,223	0,091	0,207	2,1	3,2	0,0	0,0
Цирконийсодержащая	45	1,6	1,6	3,4	4,7	0,60	1,82	0,54	0,94	0,128	0,243	0,056	0,178	5,0	5,1	0,0	0,0
Медьсодержащая	44	0,5	1,2	0,5	1,0	0,007	0,013	0,49	0,95	0,003	0,009	0,004	0,008	0,6	1,2	0,170	0,486

Таблица 30

Оценка коэффициента парной корреляции

Условные типы минерализации	$r_{U, Ti}$	$r_{U, Mo}$	$r_{U, Pb}$	$r_{U, Zr}$	$r_{Ti, Mo}$	$r_{Ti, Pb}$	$r_{Mo, Pb}$	$r_{Mo, V}$	$r_{Mo, Ni}$	$r_{V, Ni}$
Урансодержащая	0,72	—	—	—	—	—	—	0,62	0,50	0,84
Титансодержащая	0,76	—	0,37	—	—	0,35	0,42	0,47	0,51	0,65
Молибденсодержащая	0,60	0,48	0,57	—	0,80	0,54	0,77	0,69	0,50	0,92
Свинцовсодержащая	0,83	—	—	0,22	—	—	—	0,50	0,50	0,64
Ванадийсодержащая	0,61	—	—	—	—	—	—	0,44	0,49	0,63
Никельсодержащая	—	—	—	—	0,56	0,46	—	0,69	0,47	0,93
Цирконийсодержащая	0,58	—	0,24	—	—	—	—	0,47	0,49	0,65
Медьсодержащая	—	0,68	—	0,34	—	—	—	—	0,40	—

В настоящее время общеизвестны многие примеры использования математических методов для выявления и количественного описания ассоциативности признаков в прикладной геохимии. Задачу выделения парагенетических ассоциаций обычно рассматривают при этом как специфическую задачу группирования, т. е. представление множества объектов в виде небольшого числа некоторых однородных групп. При решении поставленной задачи использован один из вариантов («Р-метод») факторного анализа, приложение которого к геологическим исследованиям рассмотрено в работе Р. Миллера и Дж. Кана [23]. Анализ проведен в два этапа, первый из которых состоял в изучении степени зависимости между содержаниями элементов; целью заключительного этапа было выделение совокупностей элементов, зависимость между содержаниями которых достигает заданного уровня.

Оценка силы связи между содержаниями элементов в выборках для выделенных условных типов минерализации была выполнена путем расчета (на ЭВМ «Наири-2») коэффициентов парной корреляции. Связи каждого элемента оценивались при этом по данным соответствующей ему частной выборки; лишь связи урана, как общего признака для всех выборок, рассматривались в каждом условном типе минерализации. Коэффициенты парной корреляции, значимые при 1 %-ном доверительном уровне, приведены в табл. 30. При анализе данных связь между парой элементов считалась наиболее устойчивой, если она была проявлена в обеих соответствующих этим элементам частных выборках (двухсторонняя связь). Дополнительным признаком устойчивости связи служила частота ее встречаемости в пределах других, «чуждых», условных типов минерализации (табл. 31).

Все выявленные связи, как видно из табл. 29—31, оказались положительными. Данные табл. 31 свидетельствуют, что с ураном

Таблица 31

Сводная матрица коэффициентов корреляции по всем условным типам минерализации

Условные типы минерализации	Элемент	Элемент							
		U	Ti	Mo	Pb	V	Ni	Zr	Cu
Урансодержащая	U	—	0,72	—	—	—	—	—	—
Титансодержащая	Ti	0,76	—	—	0,35	—	—	—	—
Молибденсодержащая	Mo	0,48	0,80	—	0,77	0,69	0,50	—	—
Свинцовсодержащая	Pb	—	—	—	—	—	—	—	—
Ванадийсодержащая	V	—	—	0,44	—	—	0,63	—	—
Никельсодержащая	Ni	—	—	0,47	—	0,93	—	—	—
Цирконийсодержащая	Zr	—	—	—	—	—	—	—	—
Медьсодержащая	Cu	—	—	—	—	—	—	—	—

наиболее тесно связан титан, с которым, в свою очередь, коррелирует также свинец. Молибденсодержащая минерализация наиболее богата связями элементов. С молибденом здесь, с одной стороны, коррелируют уран, титан и свинец, с другой — ванадий и никель. Последние тесно связаны как друг с другом, так и с молибденом. В пределах типов, отвечающих свинцу, меди и цирконию, эти элементы не образуют собственных связей. Следует также отметить значимо проявленную, хотя и в чуждых типах минерализации, корреляцию урана с цирконием и свинцом.

С учетом взаимного перекрытия коррелирующих пар, характер которого графически показан на рис. 23, могут быть выделены следующие группы взаимосвязанных элементов: 1) уран — титан, 2) молибден — уран — титан — свинец, 3) молибден — ванадий — никель, 4) цирконий — уран.

Особенности примененной методики локального анализа и способа обработки его результатов позволяют считать, что указанные группы элементов соответствуют их геохимическим ассоциациям (в пределах тонкодисперсных урансодержащих минеральных агрегатов). Окончательное выяснение генезиса этих ассоциаций является задачей дальнейших минералогических исследований. Здесь могут быть высказаны лишь некоторые соображения, основанные на имеющихся к настоящему времени данных, относящихся к урановой минерализации. Полученные результаты показывают, что уран в изученных рудах ассоциирует главным образом с титаном, молибденом и цирконием. Наиболее тесной и устойчивой оказалась его связь с титаном, в связи с чем можно ожидать широкого распространения в рудах титанатов урана. Действительно, в ряде случаев в рудах установлены, как отмечено выше, мельчайшие выделения браннерита, что давало основание рассчитывать на выявление его тонкодисперсной фазы в других участках по величине отношения концентраций урана и титана, близкой к 2. Однако проведенное на лазерной спектральной установке профилирование радиоактивных участков показало, что в подавляющем числе случаев содержание урана здесь резко (в 5—10 раз и более) превышает содержание титана, хотя случаи согласованного распределения их концентраций при этом нередки (см. рис. 22). По-видимому, уран в рудах концентрируется главным образом в форме собственных окислов, ассоциирующих, в частности, с браннеритом и, возможно, со сложными смесями окислов урана и титана непостоянного состава, аналогичных описанным в работе Е. В. Копченовой и др. [14].

Вместе с тем выявленные особенности распределения титана в ураноносных натровых метасоматитах, традиционно относимых к

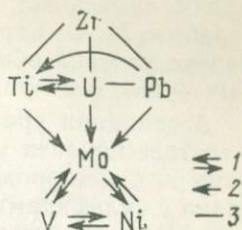


Рис. 23. Обобщенная схема связи между элементами по результатам факторного анализа.

Характер связи: 1 — сильная двусторонняя, 2 — умеренная односторонняя, 3 — ослабленная

уранмолибденовой формации, хорошо согласуются с высказанным в работе М. Ф. Стрелкина и др. [24] положением о широком диапазоне условий образования соединений урана и титана в различных типах месторождений.

Ассоциация урана с молибденом, устанавливаемая чаще всего в составе цемента микробрекчий (см. рис. 22), соответствует обычному для месторождений данной формации парагенезису окислов урана с сульфидами молибдена. Наложение зон минерализованных микробрекчий, отчетливо фиксируемое по их секущему положению, на более ранние образования и является, по-видимому, причиной многообразия выявленных здесь связей между элементами.

Цирконий устанавливается обычно в составе микроскопических прожилковидных образований; его минеральная форма пока окончательно не выяснена и лишь предпочтительно может быть отнесена к аршиновиту. Изученная цирконийсодержащая минерализация в целом характеризуется высоким содержанием урана, однако корреляционная связь между этими элементами в тонкодисперсной фазе проявлена довольно слабо.

Неотчетливо проявлена также локальная связь урана со свинцом. Последний зафиксирован в форме галенита в тонких прожилках и часто пространственно разобщен с урановой минерализацией.

Ассоциацию, включающую молибден, ванадий и никель, вследствие относительно низких средних содержаний входящих в нее элементов следует отнести к числу второстепенных. Необходимо лишь заметить, что содержание, в частности, ванадия в рудоносных альбититах может быть связано не только с его рассеянной формой. Так, содержание ванадия в единичных точках анализа при профилировании достигало 20—30%, что может свидетельствовать о собственных минеральных формах этого элемента, хотя их сколько-нибудь значительное распространение маловероятно.

Таким образом, полученные данные позволяют выделить в изученных рудах две продуктивные геохимические ассоциации: уран-титановую и уран-молибденовую. К первой из них, по-видимому, более высокотемпературной, тяготеют цирконий и часть содержащегося в рудах свинца (вероятнее всего радиогенного происхождения). Основная же масса свинца связана с проявлением второй, уран-молибденовой ассоциации; последняя характеризуется также повышенными содержаниями никеля и ванадия (преимущественно в рассеянной форме). Обе выделенные продуктивные ассоциации играют существенную роль в составе руд; более определенно вопрос о количественном соотношении их может быть решен на основе дальнейших минералогических исследований, с учетом возможных процессов эпигенетического преобразования уран-титановой минерализации, установленного, в частности, в работе [25].

Проведенные исследования с очевидностью показывают, что применение лазерного спектрального анализа открывает в области прикладных геохимических исследований широкие методические

возможности массового изучения распределения элементов на высоком уровне детальности строения рудного вещества, соответствующем минеральным зернам и их тонкодисперсным агрегатам.

Диагностика рудного вещества, цементирующего тонкодисперсный песчаник

Анализировался образец с одного из осадочных урановых месторождений Австралии. Рудное вещество выполняло межзерновые интерстиции. Размеры таких выделений составляли сотые доли миллиметра. Поэтому диаметр анализируемого участка с помощью диафрагмы задавался с таким расчетом, чтобы исключить захват окружающих минералов. Максимальный диаметр не превышал 30 мкм. Кроме этого анализировались тонкие корочки гидроокислов в том же образце. Результаты анализа рудного вещества (по двум параллельным) и анализ гидроокислов приведены в табл. 32. Из таблицы видна хорошая для большинства элементов сходимость результатов анализа. Для некоторых элементов расхождение значительное; так, для свинца наблюдается систематическое расхождение между микрозондированием и локальным спектральным анализом.

Так как вопрос о концентрации золота в урановой минерализа-

Таблица 32

Сопоставление результатов анализа, выполненного различными методами

Элементы	Рудное вещество				Гидроокислы	
	локальный анализ	спектральный анализ	микрохимический анализ	микрозондовый анализ	локальный анализ	микрозондовый анализ
Уран	> 50	n·10	71,04	73	50	61
Кальций	5,0	1,0	0,78	2,0	1,0	—
Свинец	1,0	1,0	6,7	7,7	1,0	18,7
Золото	0,1	1,0	—	—	—	—
Алюминий	0,01	0,3	0,09	н/о	0,1	—
Никель	0,01	—	—	—	0,01	—
Фосфор	0,1	0,2	0,37	—	—	—
Железо	—	0,01	0,21	н/о	—	—
Серебро	0,05—0,1	0,01	—	—	0,1	—
Скандий	0,1—0,5	0,01	—	—	0,05	—
Кремний	0,05—0,1	0,1	0,23	н/о	1,0	—
Мышьяк	0,05—0,1	—	—	—	—	—
Лантан	0,05—0,1	—	—	—	0,1	—
Торий	0,05—0,1	—	—	—	0,03	—
Ванадий	0,01	0,02	—	—	0,01	—
Сурьма	0,01	0,06	—	—	0,05	—
Висмут	0,01	—	—	—	0,005	—
Иттрий	0,01	0,06	—	—	0,01	—
Цирконий	0,001	—	—	—	0,001	—
Марганец	0,001	0,1	—	—	0,001	—

ции представляет определенный интерес, то для установления истинного содержания золота в определяемом образце часть отобранной мономинеральной фракции была проанализирована атомно-абсорбционным методом. По двум параллельным определениям количественного атомно-абсорбционного анализа содержание золота составило 0,099 и 0,100%, что согласуется с полученными на лазерной установке определениями. Выделить в чистом виде тончайшие корочки гидроокислов было практически невозможно, поэтому определения были сделаны только локальными методами: рентгеноспектральным микрозондированием и локальным спектральным анализом.

Изучение гидротермально измененных пород

Использование локального спектрального лазерного анализа дает возможность установить рудную геохимическую специализацию гидротермальных изменений в минералах на удалении (в первые сотни метров) от слепых рудных тел, что невозможно определить при применяемом в настоящее время геохимическом опробовании. Исследования, проведенные на одном из рудопроявлений, позволили осуществить прогнозирование по наличию геохимически специализированных гидротермальных изменений вмещающих пород.

На изученном рудопроявлении рудовмещающими являются породы умеренно кислого субщелочного состава — «нижние трахидациты», слагающие горизонт неоднородного строения. Постмагматический и гидротермальный процессы характеризуются многостадийностью и большим многообразием парагенетических ассоциаций рудных и нерудных минералов.

«Нижние трахидациты» на широкой площади, за пределами рудопроявлений, затронуты постмагматическими изменениями. Они выражаются в частичном, реже в полном разложении и замещении биотита вкрапленников гидрослюдистыми минералами, гематитом и лейкоксеном в опацитовой кайме, развитии тонкой вкрапленности карбонатов или гидрослюды по калиевому полевому шпату и плагиоклазу вкрапленников, в образовании линз, ориентированных по флюидалности, сложенных мелкозернистым кварцем и имеющих узкую кайму гематита, в распаде титансодержащих акцессорных минералов с образованием лейкоксена или анатаза по периферии зерен. По аналогии с другими районами континентальных эффузивов, где подобные новообразования имеют нередко региональное распространение, данную минерализацию не следует относить к продуктам гидротермального процесса. Образец подобных «трахидацитов», отобранный в нескольких километрах от рудопроявления, был принят в качестве «фонового».

Гидротермальное минералообразование, проявившееся в результате низкотемпературных процессов, начинается с формирования, преимущественно в околотрещинных зонах, в эффузивах ассо-

циаций гидрослюдистых, глинистых и карбонатных минералов, криптокристаллического кварца, сидерита, сульфидов, титан- и железосодержащих минералов. Эти минералы замещают частично вкрапленники, слагают мелкие гнезда в основной массе или имеют прожилковые формы выделений. При этом наблюдается осветление пород: темно-лиловая, сиреневато-лиловая окраска сменяется светло-красной, светло-лиловой и розовой.

Эти ассоциации минералов в рудовмещающих эффузивах соответствуют дорудным стадиям гидротермального процесса. Наиболее широким распространением в околотрещинных зонах пользуются ассоциации криптокварц-глинистых агрегатов — фация каолинизированных пород. Более локально развиты ассоциации карбонат-монтмориллонит-гидрослюдистого и пирит-гидрослюдистого состава.

К гидротермальным образованиям, характеризующимся обычно прожилковой формой выделения, относятся минеральные ассоциации кварц-сульфидной стадии: кварц-пиритовая, кварц-карбонат-пиритовая, кварц-карбонат-сульфидная. Прожилки нередко сопровождаются оторочкой аналогичных по составу метасоматитов.

При большом многообразии рудных минералов, выполняющих рудоносные трещины или встреченных в виде вкрапленности в околотрещинных зонах, внешние ореолы таких зон сложены ассоциациями нерудных минералов — зернистым и друзовидным кварцем, альбитом, гидрослюдами, карбонатами (анкерит, кальцит), хлоритами (шамозит), флюоритом и др. Образование ассоциаций нерудных минералов, сопровождающихся также выделением нескольких генераций пирита и других сульфидов, приводят к осветлению рудовмещающих пород вплоть до появления белой или светло-зеленой окраски на удалении и светло-кремовой или бурой окраски вблизи скоплений рудных минералов. Рудные образцы характеризуются красной или темно-красной окраской, главным образом за счет обильного развития гематита.

На изученном рудопроявлении были отобраны образцы руды и рудовмещающих «нижних трахидацитов», удаленных от рудного штокверка на расстояние 20, 100 и 200 м. Образцы рудовмещающих пород взяты из трещинных зон и содержат прожилковые выделения кварц-карбонат-сульфидного состава.

Микроскопическими исследованиями установлено преобладание дорудных минеральных ассоциаций в образце, наиболее удаленном от рудного штокверка, и развитие зернистого и друзовидного кварца, альбита, шамозита, анкерита и сульфидов, отвечающих рудной стадии и накладывающихся на кварц-сульфидный прожилок, в образце, наиболее близком к штокверку.

Валовой анализ проб, изготовленных из образцов, удаленных от штокверка на 200 и 100 м, не обнаруживает каких-либо заметных повышенных концентраций рудообразующих элементов, что соответствует отсутствию геохимического ореола (табл. 33). Тот же анализ пробы, наиболее близко расположенной от рудного тела

**Содержание элементов в геохимических пробах
по данным полуколичественного спектрального анализа**

№ пробы вмещающих пород и расстояние от рудного тела	Содержание элементов, %						
	Ti	U*	Mo	Pb	Zn	As	Tl
Проба 1, 200 м	0,1	0,00046	$1 \cdot 10^{-5}$	0,005	0,001	0,01	0,001
Проба 2, 100 м	0,1	0,00082	0,0001	0,005	0,001	0,01	0,001
Проба 3, 20 м	—	—	—	—	—	—	—
Проба 4, 10 м	—	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 33

№ пробы вмещающих пород и расстояние от рудного тела	Содержание элементов, %						
	Zr	Be	Y	Ni	Mn	Ba	Sr
Проба 1, 200 м	0,01	—	0,001	0,001	0,01	0,01	0,01
Проба 2, 100 м	0,02	0,0005	0,002	0,001	0,01	0,02	0,02
Проба 3, 20 м	0,01	0,0001	0,001	0,002	0,01	0,01	0,02
Проба 4, 10 м	0,12	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01	0,02

* По данным радиметрического метода.

в пределах геохимического ореола, обнаруживает аномально повышенные содержания молибдена, цинка и других элементов.

Из отобранных образцов были изготовлены прозрачные и полированные шлифы. В полированных шлифах сделан локальный спектральный анализ отдельных минералов (кварц, карбонаты, сульфиды и др.) и ассоциаций этих минералов. Кратер размером 20—30 мкм приходится на границы соприкосновения нескольких минералов. Соответственно анализируемое вещество содержит компоненты как участвующие в составе минералов, так и находящиеся в виде примесей на границе соприкосновения зерен, на участках коррозии одних минералов другими. В результате устанавливается высокая дисперсия содержаний элементов в одном полированном шлифе (табл. 34).

Например, в наиболее удаленном образце анализирован вкрапленник биотита, замещенный гидрослюдой и с выделениями гидроокислов титана по спайности. В точке, находящейся в центре чешуи биотита, анализировалась смесь, главным компонентом которой являются гидроокислы титана. Об этом свидетельствует высокое (9%) содержание титана. В точках, находящихся по периферии чешуй, анализировались кварц-карбонат-гидрослюдистые агрегаты с гидроокислами железа. Они содержат аномальные концентрации рудных элементов. В соответствии с минералогическими наблюдениями наиболее высокие содержания урана, молибдена, таллия и свинца отмечаются в зальбандах прожилка. В центре прожилка, между зерен кварца и карбоната, также отмечаются

мелкие выделения рудных минералов. Поэтому содержание рудообразующих элементов хотя и снижается, но остается высоким в центре прожилка. Таким образом, локальный спектральный анализ сложных минеральных агрегатов отражает особенности их состава и может быть использован при изучении минеральных ассоциаций гидротермально измененных пород и руд.

В качестве ведущих выделяется следующая ассоциация: молибден, свинец, цинк, таллий и мышьяк. Содержания этих элементов, хотя и неодинаковые в разных рудных ассоциациях, превышают фоновые содержания во многие десятки—тысячи раз. Коэффициент концентрации составляет $n \cdot 10$ — $n \cdot 1000$.

Характерными элементами руд является также иттрий, цирконий, бериллий, никель и титан; коэффициент концентрации равен $n \cdot 10$.

Ведущие элементы руд были использованы при определении геохимической специализации разновозрастных минеральных ассоциаций в охарактеризованных выше образцах гидротермально измененных пород. Содержания этих элементов установлены в минеральных ассоциациях, соответствующих по составу дорудным стадиям и сопровождающих оруденение.

В ранних минеральных ассоциациях из аншлифа, в 200 м от рудного штокверка, определены явно аномальные содержания свинца и таллия (коэффициент концентрации до 25—75). Высокие концентрации молибдена, цинка, мышьяка в дополнении к вышеуказанным элементам определяются в образце, отобранном в 10 м от штокверка (максимальные значения коэффициента концентрации достигают 70—250). Наиболее закономерно по мере приближения к руде возрастают содержания молибдена и свинца, т. е. основных компонентов руд.

В рудосопровождающих минеральных ассоциациях высокие концентрации всех ведущих элементов, за исключением молибдена, определены в том же образце, наиболее удаленном от руд. Закономерно возрастают по мере приближения к рудному телу концентрации молибдена, мышьяка и свинца.

Таким образом, в минеральных ассоциациях гидротермальных изменений устанавливаются аномальные содержания большинства ведущих элементов рудного процесса в образцах, отобранных на расстоянии, по крайней мере в два раза превышающем распространенность обычного геохимического ореола. С помощью локального спектрального лазерного анализа определяются высокие концентрации рудообразующих элементов в рудосопровождающих гидротермальных изменениях, развитых в околотрещинных зонах и представленных ранними минеральными ассоциациями, в частности жильными образованиями кварц-карбонат-сульфидной стадии.

Применение локального спектрального лазерного анализа позволяет более уверенно использовать гидротермальное изменение пород при поисках слабо проявленного оруденения. Определение в минеральных ассоциациях гидротермально измененных пород аномальных содержаний ведущей ассоциации элементов руд позво-

Содержание элементов в минеральных ассоциациях геохимических проб

Минеральные ассоциации	Число анализов	Содержание эле							
		IFe	Si	Ca	Mg	Al	Ti	U	Mo
Гидрослюда-карбонат-лейкокситовая	3	0,8	8,3	6,6	6	8,3	5,3	0,004	0,0005
Гидрослюда-кварц-карбонат-пиритовая	3	3,5	17	5,3	2,3	0,2	0,1	0,002	0,002
Кварц-карбонат-сульфидная	4	6,3	12	12	5,5	6,2	9	0,14	0,0007
Гидрослюда-карбонат-лейкокситовая	5	1,3	12	5,6	5	4,2	3,5	0,2	0,04
Гидрослюда-кварц-карбонат-пиритовая	4	2,4	27	2,5	3,5	6,5	0,5	0,004	0,002
Кварц-карбонат-сульфидная	4	1,1	15	11	3,5	1,5	0,4	0,02	0,0025
Гидрослюда-кварц-анкерит-хлорит-пиритовая	5	0,7	17	2,3	3,6	3,6	3,2	0,17	0,006
Гидрослюда-карбонат-лейкокситовая	3	0,52	20	8,3	23	2,8	11	0,43	0,045
Гидрослюда-кварц-карбонат-пиритовая	3	14,3	22	6,8	4,3	3	3,3	0,03	0,007
Кварц-карбонат-сульфидная	4	32,5	13	5,2	5,1	0,25	0,15	0,02	0,27
Гидрослюда-кварц-анкерит-хлорит-пиритовая	6	15,8	27	5,9	3,6	1	0,8	0,08	0,8
Кварц-альбит-гематит-рудная	3	20	17	5	2,4	1,3	0,4	0,5	0,7
Титанат-рудная молибденитовая	7	2,5	2,7	7	4,2	2,2	5,2	5,5	5,7
Кварц-карбонат-сульфидная с наложенной рудно-молибденитовой	5	2,4	12	7	2,6	2,2	2,5	1,7	13,6
Кварц-альбит-гематит-рудная	10	3,5	36	5,2	2,0	2	1,2	0,7	2,5
Рудно-молибденитовая	15	2,1	6,6	7,2	3,5	2,2	2,7	15	21
Фоновое содержание в трахидацитах по полуколичественному спектральному анализу	40	2,5	30,5	1,2	0,46	8,8	0,4	0,0008	0,0007

по данным локального спектрального лазерного анализа

ментов, %											
Pb	Zn	As	Tl	Ag	Zr	Be	Y	Ni	Mn	Ba	Sr
0,025	0,0005	0,004	0,15	—	0,05	0,002	0,002	0,003	0,003	3,0	0,2
0,045	0,0005	0,005	0,013	—	0,005	0,0005	0,004	0,002	0,21	0,02	0,17
0,076	0,014	0,06	0,3	—	0,15	0,012	0,5	0,1	0,9	0,3	0,2
0,24	0,17	0,06	0,008	0,0004	0,25	0,13	0,004	0,002	0,012	0,13	0,28
0,052	0,017	0,08	0,01	0,0004	0,02	0,0025	0,001	0,001	0,003	0,15	0,13
0,09	0,015	0,04	0,008	0,0008	0,003	0,002	0,002	0,003	0,08	0,08	0,14
0,17	0,002	0,03	0,004	0,0003	0,02	0,003	0,002	0,005	0,003	0,25	0,35
0,83	0,02	0,04	1,3	0,0004	1,3	0,017	0,064	0,02	0,01	0,18	0,02
0,05	0,0007	0,004	0,04	0,0003	0,04	0,012	0,004	0,0015	0,02	0,004	0,003
0,62	0,026	0,14	0,004	0,0005	0,01	0,0001	0,025	0,002	0,03	0,001	0,01
1	0,01	0,01	0,014	0,015	0,17	0,002	0,004	0,0005	0,7	0,01	0,12
1	0,008	0,02	0,03	0,0004	0,17	0,0004	0,017	0,033	0,02	0,02	0,01
1,9	0,4	0,2	0,5	0,003	1,2	0,07	0,17	0,03	0,45	0,17	0,17
1,8	0,2	0,3	0,5	0,012	0,12	0,009	0,17	0,18	0,11	0,2	0,1
0,9	0,07	0,5	0,04	0,002	0,07	0,002	0,004	0,004	0,16	0,002	0,007
2,6	0,9	0,24	0,3	0,02	0,9	0,04	0,7	0,12	0,3	0,17	0,12
0,002	0,001	0,006	0,001	—	0,015	0,002	0,002	0,001	0,03	0,02	0,01

ляет выделять в сочетании с геолого-структурными и другими минералого-геохимическими признаками участки с возможными рудовмещающими структурами.

Применение локального спектрального лазерного анализа в полевых условиях

Установка «Аргунь» позволяет использовать ее для решения целого ряда геологических задач непосредственно в полевых условиях.

К числу таких задач, например, можно отнести следующие:

1) выявление танталового оруденения в альбитизированных и грейзенизированных гранитах, метасоматитах, а также в карбонатитах;

2) исследование метасоматически измененных зон вокруг золоторудных жил с целью выявления в этих зонах золота;

3) диагностика минералов при шлиховой съемке;

4) изучение эндогенных ореолов и решение других задач, связанных с получением экспрессной информации о наличии оруденения, особенно тех металлов, промышленные концентрации которых составляют сотые доли (и менее) процента.

При региональных поисково-оценочных работах на тантал применение локального спектрального лазерного анализа в полевых условиях может принести большой экономический эффект в результате сокращения времени на выполнение работ. Известно, что редкометальное оруденение в гранитах сопровождается повышенными концентрациями лития в слюде. Содержание лития в слюде из альбитизированных и грейзенизированных гранитов изменяется от сотых долей (биотит) в неперспективных участках до десятых долей процента и выше (циннвальдит) в участках с проявлением танталового оруденения. Целесообразно в полевых условиях на установке «Аргунь» анализировать слюды на содержание лития (литиевая съемка). В случаях повышенного содержания лития в слюде особое внимание следует уделять выявлению с помощью спектрального лазерного анализа собственно танталовых минералов. Среди таких участков непосредственно в поле можно определять наиболее перспективные и ставить вопрос о проведении горных работ. Срок оценки территории с проявлением альбитизированных и грейзенизированных гранитов на тантал может быть сокращен в 2—3 раза.

Метод локального спектрального лазерного анализа эффективен и при выявлении редкометального оруденения в карбонатитах. Такие работы были проведены по керну скважин и штучным образцам на одном из карбонатитовых массивов и подтвердили наличие тантало-ниобиевой минерализации на обследованных участках. Были выполнены также исследования по распределению золота в околорудных метасоматитах одного из рудопоявлений. Эти работы показали, что полевой локально-лазерный метод является экспрессным и позволяет для этих типов золоторудных объектов окон-

туривать на стадии полевого детального картирования и оценки метасоматически измененные породы, содержащие повышенные (до промышленных) концентрации тонкодисперсного (невидимого) золота. В частности, выделены зоны в низкотемпературных метасоматитах с пленочной микровкрапленностью золота с содержаниями в точках до 0,0005—0,05%. Есть основания полагать, что в некоторых случаях при тонкодисперсном распределении этого металла в породах метод окажется единственным полевым методом.

Проводились также работы по исследованию сложного состава руд Фурмановского и Белогорского месторождений с целью выявления места локализации олова среди слагающих руды минералов. Было выявлено, что в образцах Белогорского скарнового железорудного месторождения олово локализовано в гранате, где его концентрация достигает 0,5%. В Фурмановском месторождении среди руд полиметаллического состава олово концентрируется в интерстициях между выделениями халькопирита и галенита, образуя, видимо, свои минеральные формы, не диагностируемые под микроскопом. Полевой локальный спектральный лазерный метод анализа оловянных руд сложного состава является перспективным при их изучении на стадии как поисково-оценочных, так и разведочных работ.

Приведенные примеры демонстрируют широкие возможности использования полевого варианта локального спектрального лазерного анализа при решении многих геологических задач и его эффективность.

1. Афанасьев Ю. В., Крохин О. Н. К теории взаимодействия излучения лазера с веществом. — В кн.: Квантовая радиофизика. М., Наука, 1970, с. 118—170.
2. Белов В. Н. Очерки по структурной минералогии. М., Недра, 1976.
3. Борисенко Л. Ф., Лизунов Н. В. К вопросу о нахождении скандия и некоторых других редких элементов в касситерите. — Геохимия, 1959, № 1, с. 64—69.
4. Вилор Н. В. Выщелачивание золота высокотемпературными водными растворами. — В кн.: Информационный бюллетень Института Земной коры АН СССР, Иркутск, 1967—1968 (1970), с. 38—39.
5. Геология месторождений уран-молибденовой формации/Б. П. Власов, И. М. Воловикова, Г. Д. Гладышев и др. М., Атомиздат, 1966.
6. Геология, минералогия, геохимия Комсомольского района/Е. А. Радкевич, В. Я. Асманов, Ю. И. Бакулин и др. М., Наука, 1971.
7. Действие излучения большой мощности на металлы/С. И. Анисимов, Я. И. Имас, Г. С. Романов и др. М., Наука, 1970.
8. Звелто О. Физика лазеров. М., Мир, 1979.
9. Иванов О. П., Ефременко Л. Я., Королук В. И. Основные тенденции в изменении состава касситерита во времени внутри парагенезиса. — ДАН СССР, 1977, № 6, т. 236, с. 1472—1475.
10. Иванов В. В. Минералого-геохимические черты и индиенность оловорудных месторождений Якутии. М., Наука, 1964.
11. Канищева Л. И., Романенко И. Р. Зональность касситерита оловорудных месторождений турмалинового типа Приморья. — ДАН СССР, 1977, № 6, т. 236, с. 1457—1460.
12. Квантовая электроника. Под редакцией С. А. Ахманова. М., Советская энциклопедия, 1969.
13. К вопросу об изоморфизме в касситерите/Е. И. Доломанова, А. М. Подольский, Н. В. Добровольская и др. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М., Наука, 1975, с. 48—51.
14. К изучению тонкодисперсных урано-титановых минералов из альбититов/Е. В. Колченова, А. С. Авдонин, Г. А. Сидоренко и др. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 1, с. 56—58.
15. Конуэл Э. Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях. М., Мир, 1970.
16. Косовец Т. Н., Андрусенко Н. И., Косовец Ю. Г. Генетические особенности золотой минерализации Личквас-Тейского золото-полиметаллического месторождения. — Тр. ЦНИГРИ, 1974, вып. 114, с. 90—100.
17. Косовец Т. Н., Косовец Ю. Г. К вопросу об условиях отложения тонкодисперсного золота в колломорфнополосчатых рудах. — Тр. ЦНИГРИ. М., 1978, вып. 136, с. 108—111.
18. Крылова В. В., Косовец Т. Н., Косова Г. П. Золотоносные минеральные ассоциации близповерхностного золоторудного месторождения. — Тр. ЦНИГРИ, М., 1979, вып. 143, с. 73—83.
19. Королев Н. В., Рюхин В. В., Горбунов С. А. Эмиссионный спектральный микроанализ. Л., Машиностроение, 1971.
20. Лисицина Г. А., Раудонис И. А. Кварц-альбититовый тип околорудных изменений вмещающих пород на гидротермальных уран-молибденовых месторождениях. — В кн.: Проблемы метасоматоза. М., Недра, 1970, с. 118—123.
21. Литаврина Р. Ф. Геохимические особенности касситерита и сульфидов Высокогорского месторождения в Приморье. — В кн.: Геохимические методы при поисках месторождений олова, вольфрама и ртути. Владивосток, 1975, с. 93—94.
22. Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. М., Мир, 1968.
23. Миллер Р., Дж. Кан. Статистический анализ в геологических науках. М., Мир, 1965.

24. Некоторые вопросы формирования браннеритовых руд/М. Ф. Стрелкин, Н. Н. Железняк, А. В. Заварзин и др. — В кн.: Вопросы прикладной радиологии. М., Атомиздат, 1967, с. 64—68.
25. Об изменениях браннеритовой минерализации в гидротермальных проявлениях/Я. Д. Готман, В. М. Полякова, А. К. Мигута и др. — Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 6, с. 87—89.
26. О воспроизводимости результатов обработки материалов излучением оптических квантовых генераторов/В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, М. М. Никитин и др. — В кн.: Использование оптических квантовых генераторов в современной технике. Ч.1, Л., 1969, с. 17—23.
27. Оптические свойства и типоморфные особенности состава минералов марганца Джизды-Улутауского района (Центральный Казахстан)/Е. Г. Рябьева, Ю. М. Лазур, Ю. Г. Косовец и др. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1981, № 12, с. 41—48.
28. Осипова Г. А. О распределении элементов-примесей в касситеритах жил Туренко и № 12 Лифудзинского месторождения. — В кн.: Вопросы металлогении и зональности месторождений Тихоокеанского рудного пояса. Владивосток, 1974, с. 187—196.
29. Петровская Н. В. Интраминерализационное развитие деформации и перераспределение минерального вещества при формировании золоторудных месторождений. — Тр. ЦНИГРИ, 1970, вып. 87, с. 118—143.
30. Письма в ЖЭТФ/Д. И. Маш, В. В. Морозов, В. С. Старунов и др. 1965, № 2, с. 216.
31. Письма в ЖЭТФ/А. И. Ритус, А. А. Маненков. 1967, № 6, с. 927.
32. Поглощение лазерного излучения и разрушение в полупроводниках/А. А. Гринберг, Р. Р. Михтеев, С. М. Рывкин и др. — Физика твердого тела. 1967, № 5, с. 1390—1397.
33. Поликов В. А., Соловьева Н. М. — Физика твердого тела. 1969, № 11, с. 3030.
34. Разрушение прозрачных диэлектриков под действием мощного лазерного излучения/Б. М. Ашкинадзе, В. И. Владимиров, В. А. Лихачев и др. — ЖЭТФ, 1966, № 5, с. 1187—1201.
35. Ставров О. Д., Зозуля Т. А. Величина отношения K/Rb в кварце оловянных месторождений — индикатор их связи с магматическим источником. — Геохимия, 1975, № 7, с. 1043—1048.
36. Ставров О. Д. Геохимический метод формационного анализа гранитов и критерии связи с ними месторождений. — Геохимия, 1981, № 12, с. 1102—1110.
37. Hann e. a. IEEE, J. of Quantum Electronics, QE-8, No 3, 1972, p. 732.
38. Reandy I. Effects of high-power laser radiation. New-York. 1971.
39. Reandy I. Effects Due to Absorbtion of laser Radiation. J. Appl. Phys., vol. 36, No 2, 1965, pp. 462—468.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Лазерные установки для локального спектрального анализа	4
Глава 2. Условия проведения анализа	21
Глава 3. Эталонные образцы и исследование влияния их состава на результаты анализа	23
Глава 4. Воспроизводимость и правильность метода	32
Глава 5. Применение локального спектрального лазерного анализа для решения геологических задач	52
Исследование состава касситеритов на элементы-примеси	53
Исследование состава руд месторождений марганца	76
Решение вопросов генезиса оруденения на примере золоторудного месторождения	78
Изучение ассоциаций элементов в тонкодисперсных рудах	83
Диагностика рудного вещества, цементирующего тонкодисперсный песчаник	93
Изучение гидротермально измененных пород	94
Применение локального спектрального лазерного анализа в полевых условиях	100
Список литературы	102

Юрий Григорьевич Косовец,
Олег Дмитриевич Ставров

ЛОКАЛЬНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ АНАЛИЗ В ГЕОЛОГИИ

Редактор издательства В. В. Кузовкин
Обложка художника Г. А. Петрова
Художественный редактор Е. Л. Юрковская
Технический редактор М. Е. Карева
Корректор К. И. Савенкова
ИБ № 4604

Сдано в набор 20.10.82. Подписано в печать 14.03.83. Т-06747
Формат 60×90^{1/16} Бумага тип. №2 Гарнитура «Литературная»
Печать высокая Усл. печ. л. 6,5 Усл. кр.-отт. 6,75 Уч.-изд. л. 7,65
Тираж 2350 экз. Заказ 477/8541—14 Цена 40 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра»,
103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19
Подольский филиал ПО «Периодика» Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли, г. Подольск, ул. Кирова, д. 25

40 коп.

4

3945

18

1 / 20000

103

НЕДРА