

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

П.В. ПАНКРАТЬЕВ, Г.А. ПОНОМАРЕВА

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

Рекомендовано Ученым советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия, для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по геологическим специальностям

Оренбург 2007

УДК 553.08:53/54(075.8)

ББК 30.3в6я73

П 16

Рецензенты

доктор геолого-минералогических наук В.Г. Гацков,

доктор физико-математических наук, профессор, М.Г. Кучеренко

П 16 **Панкратьев П. В.**
Лабораторные методы исследования минерального сырья.
Физико-химические методы исследования: учебное пособие /
П.В. Панкратьев, Г.А. Пономарева. – Оренбург: ГОУ ОГУ,
2007. – 133 с.

ISBN

Учебное пособие написано в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО – Государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников (введены в действие с 27.03.2000 г. Министерства образования Российской Федерации) и предназначено для студентов геологических специальностей высших учебных заведений.

П 1804020200

ББК 30.3в6я73

©Панкратьев П.В.,
Пономарева Г.А., 2007
©ГОУ ОГУ, 2007

ISBN

Содержание

Введение.....	4
1 Определение элементного состава.....	7
1.1 Атомно-эмиссионный анализ.....	10
1.2 Атомно-абсорбционный анализ.....	18
1.3 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	24
1.4 Масс-спектрометрия.....	28
1.5 Нейтронно-активационный анализ.....	33
1.6 Вопросы и упражнения.....	36
2 Исследование структур минералов, тонких особенностей их строения и состава.....	37
2.1 Рентгеноструктурный анализ.....	37
2.2 Электронография.....	53
2.3 Электронная микроскопия.....	60
2.4 Электронно-зондовый микроанализ.....	69
2.5 Термический анализ.....	82
2.6 Инфракрасная спектроскопия.....	93
2.7 Люминесцентная спектроскопия.....	100
2.8 Радиоспектроскопические исследования.....	110
2.9 Ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра).....	122
3.0 Вопросы и упражнения.....	130
Список использованных источников.....	131

Введение

Расширение минерально-сырьевой базы полезных ископаемых неразрывно связано с необходимостью комплексного освоения месторождений, совершенствованием технологии их переработки, детализации состава и строения минералов, пород, руд и продуктов их переработки. Для этого необходимо использовать и совершенствовать методы и подходы аналитических исследований, что особенно важно при геолого-минералогических и технологических исследованиях полезных ископаемых.

Знание целесообразности применения и информативности методов анализа позволит эффективно использовать их при решении конкретных задач, поиске и разведке месторождений полезных ископаемых, а также при детальных минералогических и геохимических исследованиях. Успешное проведение поисково-разведочных работ зависит от разрешающей способности аналитического оборудования, позволяющего оценить качество минерального сырья.

При подготовке данного пособия авторы стремились приблизиться к современному уровню в методах исследования вещества, и принять во внимание относительную значимость отдельных направлений и методов.

В пособии приведены как традиционные методы исследования, так и усовершенствованные, и новые. Кратко дано описание методов и аппаратуры, применяемых для изучения минерального и элементного состава геологических проб и продуктов технологической переработки минерального сырья, а также для исследования различных свойств минералов. Рассмотрены некоторые примеры возможности применения методов.

Рассмотренный арсенал методов позволяет получать необходимые сведения о составе и строении минералов, минеральных агрегатов и других объектов. Кроме определения содержаний петрогенных химических элементов (Si, Al, Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, P, S) в валовых пробах минералов и пород широко используются сведения о разнообразных элементах-примесях, содержащихся в породах и минералах в ничтожных количествах. Наиболее распространенные специальные аналитические методы перечислены в таблице 1.

Лабораторные методы исследования руд (диагностическое травление минералов, пленочные реакции, методы прокрашивания и др.) не вошли в данное учебное пособие.

Пособие состоит из двух разделов:

- методы исследования элементного состава минералов, руд и горных пород;
- исследование структур минералов, тонких особенностей их строения и состава.

Таблица 1 – Химические элементы, определяемые разными аналитическими методами, (+) [1], (*) [2]

Элемент	РФА	НАА	ААС	ИСП-МС	Элемент	РФА	НАА	ААС	ИСП-МС
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 Н					47 Ag		+	*	+
2 He					48 Cd				+
3 Li			+	+	49 In				
4 Be			+	+	50 Sn	+	+		
5 B				+	51 Sb				
6 C					52 Te				
7 N					53 I				
8 O					54 Xe				
9 F					55 Cs	+			+
10 Ne					56 Ba	+		+	+
11 Na	+		+	+	57 La	+	+		+
12 Mg	+		+	+	58 Ce	+	+		+
13 Al	+		+	+	59 Pr				+
14 Si	+		+	+	60 Nd	+	+		+
15 P	+		+	+	61 Pm				
16 S	+				62 Sm	+	+		+
17 Cl	+				63 Eu		+		+
18 Ar					64 Gd		+		+
19 K	+		+	+	65 Tb		+		+
20 Ca	+		+	+	66 Dy		+		+
21 Sc	+			+	67 Ho				+
22 Ti	+		+	+	68 Er				+
23 V	+		+	+	69 Tm		+		+
24 Cr	+	+	+	+	70 Yb		+		+
25 Mn	+		+	+	71 Lu		+		+
26 Fe	+		+	+	72 Hf		+		+
27 Co	+	+	+	+	73 Ta		+		+
28 Ni	+	+	+	+	74 W				
29 Cu	+		+	+	75 Re		+		
30 Zn	+		+	+	76 Os	*	+	*	+
31 Ga	+			+	77 Ir	*	+	*	*
32 Ge	+			+	78 Pt	*	+	*	*
33 As	+			+	79 Au	*	+	*	*
34 Se				+	80 Hg				
35 Br				+	81 Tl				
36 Kr					82 Pb	+		+	+
37 Rb	+		+	+	83 Bi				

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
38 Sr	+		+	+	84 Po				
39 Y	+			+	85 At				
40 Zr	+			+	86 Rn				
41 Nb	+			+	87 Fr				
42 Mo				+	88 Ra				
43 Tc					89 Ac				
44 Ru	*	+	*	+	90 Th	+	+		+
45 Rh	*	*	*	+	91 Pa				
46 Pd	*	+	*	+	92 U				

Примечание - Виды анализа: РФА – рентгенофлуоресцентный, НАА – нейтронно-активационный анализ, ААС – атомно-абсорбционный спектрометрический, ИСП – МС – индуктивно-связанной плазмы масс спектрометрический

Все разделы пособия написаны по единому плану, включающему теоретические основы метода в объеме достаточном для понимания сущности метода, характеристику применяемой современной аппаратуры, предъявляемые к ним метрологические требования, примеры решения конкретных практических задач, а также вопросы и упражнения в конце разделов.

Список литературы охватывает только основные фундаментальные и обобщающие работы, опубликованные в последние годы. Рисунки, фотографии и другие графические материалы взяты из источников, приведенных в списке литературы.

Введение, подразделы 2.2 – 2.7 и 2.10 написаны профессором П.В. Панкратьевым, разделы 1.1 – 1.6, 2.1, 2.8, 2.9 написаны заведующим лабораторией физических методов исследования геологических объектов Г.А. Пономаревой.

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой радиофизики ОГУ, доктору физико-математических наук, профессору М.Г. Кучеренко и исполнительному директору ООО КНИиВЦ «Геоэкология», доктору геолого-минералогических наук В.Г. Гацкову за обстоятельное рецензирование рукописи.

Для студентов геологических специальностей, геологов, минералогов, технологов и работников аналитических лабораторий, геологоразведочных организаций.

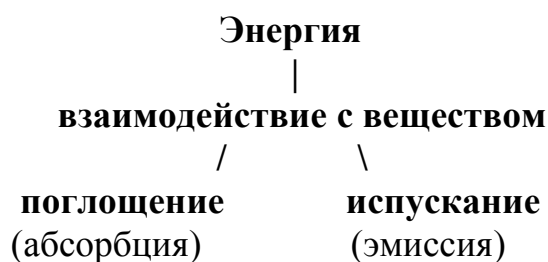
Авторы

1 Определение элементного состава

Главная цель, которой руководствуются при исследовании геологических объектов, заключается во всестороннем изучении свойств минералов, руд, горных пород и продуктов их технологической переработки. Как известно, свойства геологических объектов определяются их составом, причем, составом, как основных компонентов, так и примесей. Поэтому из всех методов исследования выделяется группа методов, целью которой является собственно определение *качественного и количественного состава вещества*. Эта группа методов и представляет собой область физико-химических методов анализа.

Определение качественного и количественного состава, определение распределения основных и не основных компонентов по объему материала является начальным этапом при исследовании разнообразных свойств вещества. Методы анализа – это вполне самостоятельная часть методов исследования вещества. Граница между методами анализа и методами исследования свойств достаточно условна: одни и те же методы могут использоваться и как методы анализа, и как методы исследования. Теория этих методов одна и та же, вопрос только в их применении. Главное, что отличает методы анализа от методов исследования – это преобладающее значение *метрологических* характеристик в первом случае (метрология – наука об измерениях) [3].

К **физическим методам анализа** (ФМА) относятся методы, в которых в качестве «аналитического реагента» выступает **энергия**. Взаимодействие компонентов анализируемой пробы с энергией в виде излучения приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения (абсорбционные методы) или эмиссии (испусканием) кванта энергии предварительно возбужденными атомами или молекулами вещества (эмиссионные и люминесцентные методы анализа).



При этом возможно взаимодействие атомов – *атомные методы* или молекул – *молекулярные методы* [3, 4]. В атомных методах анализируемую пробу чаще всего необходимо перевести в атомарное состояние («атомный пар»). В молекулярном анализе исследуется вещество в молекулярной форме, и в этом случае анализируются растворы проб.

Поскольку в этих методах качественное и количественное определение вещества осуществляют по *спектрам электромагнитного излучения*, постольку методы имеют общее название – **«спектроскопия»**.

К классическим физическим методам, основанным на возбуждении атомов в плазме или поглощении излучения, относятся атомный эмиссионный анализ и молекулярный абсорбционный анализ. Оба метода используют и в качественном химическом анализе: эмиссионный атомный анализ - для обнаружения щелочных и щелочноземельных элементов по окрашиванию пламени, а молекулярный абсорбционный метод – для обнаружения металлов по собственной окраске неорганических соединений.

Среди методов **атомной** спектроскопии выделяют:

- атомный эмиссионный анализ в пламени;
- рентгенофлуоресцентный анализ;
- атомно-абсорбционный анализ;
- масс-спектрометрический анализ;
- нейтронно-активационный анализ и др.

Молекулярный анализ представлен:

- фотометрическим методом;
- спектрофотометрическим методом и др.

Анализ, в широком смысле этого понятия, является составной частью *метрологии – науки об измерениях* [3].

К важнейшим метрологическим характеристикам относятся:

- точность: точность характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) определения в процентах;
- погрешности подразделяют на случайные и систематические. К систематической погрешности результата анализа относят погрешности, обусловленные наличием постоянно действующей причины. Основным признаком наличия случайных погрешностей является несовпадение результатов повторных анализов;
- степень близости результатов единичных определений друг к другу (рассеяние единичных результатов относительно среднего значения) характеризует воспроизводимость результатов анализа;
- рабочая область;
- относительный предел обнаружения (мкг/мл);
- абсолютный предел обнаружения (г).

Спектральные методы анализа основаны на использовании явления испускания электромагнитного излучения атомами или молекулами определяемого вещества или явлений, возникающих при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением – чаще всего поглощения излучения [3].

Спектральные методы позволяют получать аналитические сигналы в различных областях спектра электромагнитного излучения. Природа взаимодействия столь различающихся по энергии квантов с веществом принципиально разная:

- излучение γ -квантов связано с ядерными процессами (ядерно-физические методы, например, активационные);
- излучение квантов в рентгеновском диапазоне обусловлено электронными переходами во внутренних электронных слоях атома – рентгеноспектральный и рентгенофлуоресцентный методы анализа;
- испускание квантов УФ и видимого излучения или взаимодействие вещества с ними есть следствие перехода внешних, валентных электронов (атомно-эмиссионная спектроскопия АЭС);
- поглощение ИК и микроволновых квантов излучения связано с переходом между колебательными и вращательными уровнями молекул (инфракрасная спектроскопия);
- излучение в радиоволновом диапазоне обусловлено переходами с изменением ориентации спинов электронов или ядер атомов (метод электронного парамагнитного резонанса и ядерная магниторезонансная спектроскопия) [3].

Атомный спектральный анализ позволяет установить элементный состав вещества. Определение элементного состава проводят по атомным спектрам испускания и атомным спектрам поглощения (рисунок 1).

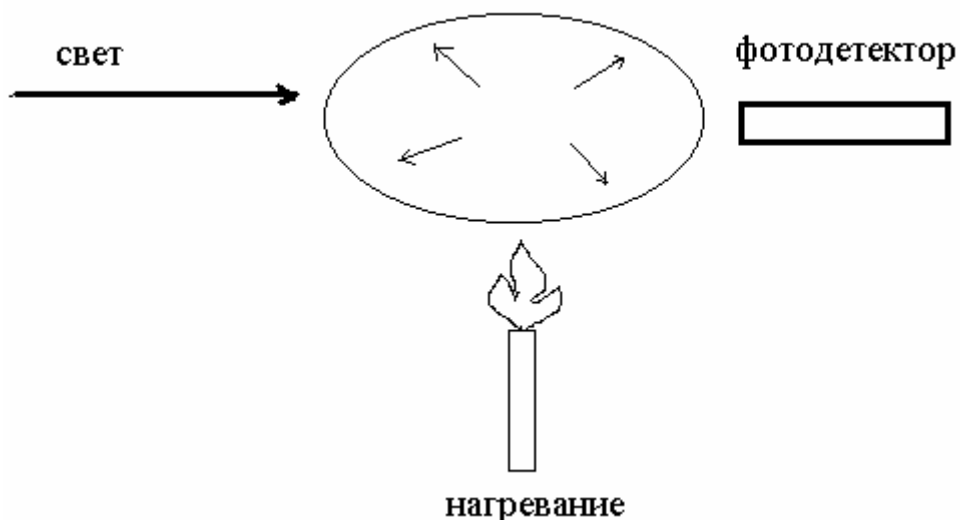


Рисунок 1 – Принцип атомной эмиссии и абсорбции [5]

Если атомной системе сообщать достаточную энергию, то электроны атомов переходят в возбужденное состояние и примерно через 10^{-8} секунды спонтанно возвращаются на нижележащие энергетические уровни с испусканием (эмиссией) избыточной энергии в виде характеристических для каждого вида атомов квантов электромагнитного излучения. Наблюдаемые при этом спектры носят линейчатый характер. Излучаемые линии могут располагаться в видимой, УФ, рентгеновской части спектра, в зависимости от того, чем облучали исследуемое вещество, или как его активировали.

Характерной особенностью атомных спектров является их линейчатая структура. Поэтому атомные спектры достаточно информативны. Положения линий являются индивидуальными для каждого элемента и используются для

качественного анализа. На зависимости интенсивности спектральной линии от содержания элемента в пробе основан количественный анализ. Так как ширина атомных спектральных линий относительно мала, то мала и вероятность наложения линий различных элементов. Поэтому многие методы атомной спектроскопии используют для обнаружения и определения одновременно нескольких элементов, т.е. для многоэлементного анализа [4].

Как известно, по точности результатов все методы делятся на количественные или приближенно-количественные (или полуколичественные).

Ниже рассмотрим основные методы элементного анализа: атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный анализы и масс-спектрометрию.

1.1 Атомно-эмиссионный анализ (АЭС)

Атомно-эмиссионная спектроскопия основана на переводе внешних (валентных) электронов свободных атомов (ионов, молекул, радикалов) в возбужденное состояние с последующим спонтанным переходом их на нижележащие орбитали с эмиссией избыточной энергии. Последняя проявляется в виде характеристических квантов электромагнитного излучения в видимой и ультрафиолетовой или других областях спектра.

Чтобы получить линейчатые атомные спектры элементов, составляющих анализируемое вещество, его необходимо перевести в состояние «атомного пара». При этом внешние электроны атома элемента не будут испытывать влияние атомов других элементов, которое имеется при наличии химической связи. Рентгеноспектральный или рентгенофлуоресцентный метод позволяет проводить элементный анализ вещества в любом агрегатном состоянии, так как в этом случае возбуждаются внутренние электроны атомов, не участвующие в образовании новых связей.

Известно, что энергия атома имеет ряд дискретных значений (энергетических уровней). В спектроскопии они называются «**термами**». Переход электрона между верхним и нижним термами сопровождается излучением кванта с определенной энергией, при этом в спектре элемента возникает линия, соответствующая этому переходу.

Переходы электронов с вышележащих термов на основной называют **резонансными**. Им соответствуют резонансные спектральные линии, при этом резонансному переходу с близлежащего возбужденного уровня отвечает, как правило, наиболее яркая линия в спектре. Возможность тех или иных переходов определяется квантовомеханическими правилами отбора. Число линий в спектре элемента определяет количество разрешенных электронных переходов. Это имеет существенное значение для качественного эмиссионного спектрального анализа.

Сложность (структура) спектра зависит от многих факторов: концентрации атомов элемента в плазме, от числа валентных электронов в атоме элемента, строения электронных оболочек (s-, p- и d-элементы), температуры плазмы и др. Чем меньше число валентных электронов, проще

электронное строение атома и ниже температура плазмы, тем проще спектр элемента. Например, спектры щелочных металлов в области от 200 до 800 нм имеют несколько десятков линий, а в спектрах d- и f-элементов их несколько тысяч. Появление в спектре линий ионов приводит к еще большему его усложнению.

Как отмечалось выше, в методах атомно-эмиссионной спектроскопии и атомно-абсорбционной спектрофотометрии вещество переводится в состояние, при котором атомы не связаны (атомный пар). Вещество переводится в «атомный пар» в плазме различных видов. Плазма - квазинейтральный электропроводящий газ, состоящий из свободных электронов, а также атомов, ионов, радикалов, молекул в основных и различных возбужденных энергетических состояниях. Поэтому кроме спектральных линий в спектре плазмы наблюдаются системы электронно-колебательно-вращательных полос, принадлежащих молекулам и радикалам, и сплошной фон [3].

По первому потенциалу ионизации элемента (потенциал ионизации – энергия, необходимая для отрыва одного электрона от атома или иона) можно определить оптимальную температуру плазмы, при которой ионизация его нейтральных атомов еще не будет проявляться и резонансные спектральные линии имеют максимальную интенсивность. Низкотемпературные пламена используют для возбуждения легкоионизируемых элементов (щелочные и щелочноземельные металлы), дуговой разряд или высокотемпературные пламена для трудноионизируемых, «среднеионизируемых» элементов, - остальные металлы и искровой разряд - для неметаллов (см. таблицу 2).

Чтобы подавить ионизацию атомов и поддержать постоянной температуру плазмы при эмиссионном спектральном анализе в пробу исследуемого вещества добавляют буферные компоненты, элементы которых имеют низкие потенциалы ионизации.

Итак, характеристичность линейчатых спектров служит основой качественного эмиссионного спектрального анализа, а функциональная зависимость между концентрацией элемента в пробе и интенсивностью его спектральных линий – основой количественных определений. При выполнении анализа пробу переводят в атомарное состояние (плазменное). Излучение плазмы преобразуют в спектральном приборе в спектр, затем идентифицируют спектральные линии (качественный анализ) и измеряют их интенсивность (количественный анализ) [3, 4].

На первом этапе геохимических работ почти всегда используют полуколичественный (приближенно-количественный) эмиссионно-спектральный анализ (ПКЭСА), точность 10 - 20 %. **До настоящего времени этот метод по экспрессности и дешевизне – вне конкуренции.** Помимо решения отдельных геохимических, поисковых и прочих задач, ПКЭСА может быть чрезвычайно эффективен как предшествующий для выбора оптимального количественного метода (оценка состава матрицы, уровень содержаний интересующих элементов, наличие мешающих элементов и их содержания) [6].

Таблица 2 – Виды плазмы [3]

Вид плазмы	Температура, К	Определяемые элементы (потенциалы ионизации, эВ)
Пламена (смесь горючее-окислитель)	1800 – 5000	Легко- и средне возбудимые элементы: Li (5,39); Na (5,14); Ba (5,21); Fe (7,90); Ni (7,63)
Дуговой разряд постоянного или переменного тока	4000 - 8000	Средне возбудимые элементы: Mn (7,43); Cr (6,76); Si (8,15); Zn (9,39) и др.
Искровой разряд	5000 – 10 000	Трудновозбудимые элементы: Cl (12,6); B (11,84); I (10,44); P(10,49)
Плазма плазмотронов	5000 – 12 000	Средне- и трудновозбудимые элементы: Mg (7,64); Cr (6,76); Be (9,32) и др.
Термодинамически неравновесные виды плазмы (газоразрядные трубки, электрический разряд при пониженном давлении, например, разряд в полом катоде)	Температура электронов n *10000 К, атомов n*100 К	Газы, неметаллы: Ar (15,76); H (13,6); N (14,5); C (11,26)

Обычно используют два варианта этого метода:

- просыпка порошка пробы в дуговой разряд; этим методом определяют элементы с низкой температурой кипения (легколетучих) – Mo, Pb, Ag, As, P, Sb, Tl, Vi, Sn, Li, Cu, Zn и др. Чувствительность для этих элементов – $3 - 5 \times 10^{-3} \%$;

- испарение из канала угольного электрода – применяется для труднолетучих элементов, так как обеспечивает длительность сгорания пробы; метод применяют для определения Ba, Be, Sc, Hf, Ti, Cr, W, Nb, V, Ct, La, Ni, Sc, Zr, Be [6].

Минимальная аналитическая навеска: для испарения из канала электрода – 30 мг; для просыпки – 400 мг. Интервалы содержаний, определяемых методом ПКЭСА приведены в таблице 3.

Для определения содержания основных оксидов и серы в различных природных типах руд и вмещающих пород также используется полуколичественный спектральный анализ. Этот анализ дает **предварительную экспресс-оценку** состава руд, и его качество удовлетворяет минералогов. К основным недостаткам метода относятся определения железа в виде Fe_2O_3 и серы общей. В этом методе по некоторым компонентам

наблюдается занижение содержания (например, Fe, S). По элементам-примесям сходимость с другими методами анализа хорошая, этот метод более точен. К дополнению этого анализа проводят определение оксидного, закисного железа, серы сульфидной, CO₂ и потери при прокаливании.

Таблица 3 - Интервалы содержаний, определяемых методом ПКЭСА [6]

Определяемый компонент	Испарение из канала	Просыпка	Определяемый компонент	Испарение из канала (ppm)	Просыпка (ppm)
SiO ₂	0,01 – 10%	0,01–10%	Ce	100-1 000	80-3 000
Al ₂ O ₃	0,01 – 10%	0,01–10%	La	10-1 000	30-1 000
MgO	0,005-10%	0,01–10%	Y	1-300	15-1 000
CaO	0,005–10%	0,01–10%	Yb	0,3-30	3-1 00
Fe ₂ O ₃	0,01 - 10%	0,03–10%	U	100-1 000	
K ₂ O	1,0 - 10%	0,1 – 10%	Th	100-1 000	
Na ₂ O	0,01 – 10%	0,01–10%	Be	0,3-300	1-100
P ₂ O ₅	0,1 – 10%	0,03-10%	Li	10-3 000	15-1 00
TiO ₂	0,01- 10%	0,001-	W	10-1 000	3-3 00
MnO	0,01 - 10%	10%	Mo	1-300	0,5-300
		0,001-	Sn	2-3 000	1-3 000
		10%	Cu	0,5-10 000	1-1 000
Определяемый компонент	Испарение из канала (ppm)	Просыпка (ppm)	Pb	5-10 000	3-10 000
			Zn	10-30 000	10-10 000
Sr	100-10 000	10-10 000	Cd	3-1 000	1-300
Ba	100-30 000	10-10 000	Bi	1-300	1-1 000
V	5-3 000	1-3 000	Ag	0,03-100	0,02-100
Cr	10-10 000	1-3 000	In	2-100	
Co	0,5-1 000	4-1 000	Ge	2-100	1-300
Ni	3-3 000	1-3 000	Ga	2-1 000	1-300
Zr	10-3 000	60-3 000	Tl	3-300	
Hf	10-1 000		As	100-10 000	80-3 000
Nb	10-1 000	8-1 000	Sb	20-10 000	30-3 000
Ta	100-1 000		Te	100-1 000	
Sc	1-100	8-1 000	B	20-3 000	10-3 000

Примечание - 1 ppm = 1·10⁻⁴ %

Количественный эмиссионный спектральный анализ (КЭСА).

При количественном анализе чаще всего применяют классический метод внутреннего стандарта (элементы сравнения – палладий и индий). Ниже приведены интервалы определяемых содержаний в случае использования спектрографа со скрещенной дисперсией СТЭ-1, источник возбуждения спектров – дуговой генератор ИВС – 28. Минимальная навеска пробы – 50 мг. Результаты соответствуют третьей категории точности по ОСТ 41 - 08 –212 - 82 (таблица 4).

Таблица 4 – Интервалы определяемых содержаний (в г/т) [6]

Определяемый компонент	Интервал содержаний	Определяемый компонент	Интервал содержаний
Ba	20–10000	Sn	2-100
Be	1-1000	Pb	2-10000
V	2-1000	Ag	0,1-20
Bi	2-200	Sc	3-50
Ga	1-100	Sr	100-3000
Fe	10-5000	Sb	50-1000
Co	2-300	Ti	50-20000
Li	20-400	Cr	5-3000
Mn	10-10000	Zn	50-30000
Cu	5-10000	Zr	30-500
Mo	1-300	Y	1-100
As	50-1000	Yb	1-30
Ni	2-3000	La	7-500
Nb	5-100	Ge	2-100

Пределы обнаружения в АЭС зависят от способа атомизации и природы определяемого элемента и могут изменяться в широких пределах.

Для более стабильных источников атомизации (пламя, ИСП) относительное стандартное отклонение результатов – 0,01 – 0,05 (S_r), что является хорошей воспроизводимостью для инструментальных методов анализа. Для искрового и дугового разрядов воспроизводимость существенно хуже (0,05 – 0,1 и 0,1 – 0,2 соответственно) [4].

Для выполнения анализов используются спектрографы ДФС-8 (13), СТЭ-1 и др. Эти же приборы используют и для количественного анализа. Для этого применяют так называемые «буферные смеси» различного состава, добавки в порошок породы для равномерного сгорания и управления процессом испарения вещества.

При выполнении количественных определений спектральным методом используют метод внутреннего стандарта. На полученных спектрограммах фотометрируются линии анализируемой пробы.

Аналитический эмиссионный спектрографический комплекс, как правило, включает следующие приборы [6, 7]:

- спектрограф, например, СТЭ-1;
- источник возбуждения спектров ИВС-28, предназначенный для возбуждения атомных спектров при количественном и качественном анализе материалов;
- камеру разряда источника, обеспечивающую крепление анализируемой пробы с определенными габаритными размерами;
- микрофотометр регистрирующий, предназначенный для относительных измерений оптических плотностей почернения на фотопластинках, фото- и рентгеновских пленках;

Диапазон измерения оптической плотности: 0 - 2,5.

Пределы погрешности измерения плотности в диапазоне [6]:

0-1,8	±0,01
1,8-2,5	±0,02

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП)

ИСП – это самый современный источник атомизации. Он обладает рядом показателей наилучшими аналитическими возможностями и метрологическими характеристиками [4]. При использовании ИСП образец испаряется за счет тепла генерируемого ИСП, которая представляет собой поток нагретого до высокой температуры инертного газа в сжатой электрической дуге высокой мощности или высокочастотной катушке. Образующаяся ИСП термодинамически неравновесна: температура свободных атомов составляет 3000 - 8000 К, а температура свободных электронов намного выше. В спектре ИСП имеются атомные и ионные спектральные линии присутствующих элементов, а также молекулярные полосы. При фотоэлектрической регистрации спектра (спектрометры, квантометры) относительное стандартное отклонение составляет 0,01 - 0,02, что позволяет этому методу успешно конкурировать с атомно-абсорбционной спектрометрией, тем более, что с помощью плазмотрона возбуждаются практически все элементы. При использовании полихроматоров можно быстро определять до 20 - 30 элементов одновременно. Основной недостаток метода – высокая стоимость оборудования и расходных материалов.

Примером, демонстрирующим этот метод, является спектрометр «ОРТИМА - 4300» фирмы «Perkin-Elmer» с улучшенными техническими характеристиками, обеспечивающий высокую точность измерений и надёжность полученных результатов, улучшенные пределы определения и расширенный динамический диапазон [6].

Объектами анализа являются пробы воды (питьевой, природной, сточной), а также порошкообразные образцы горных пород, руд, почв, донных отложений. Такие образцы перед проведением анализа с использованием индуктивно-связанной плазмы (ИСП) требуют переведения их в раствор. (Это относится и к атомно-абсорбционному и масс-спектрометрическому методам). В зависимости от состава пробы применяется один из двух основных способов разложения: прямой перевод вещества пробы в раствор смесью кислот или кислотное разложение сплава порошка пробы с флюсом (метаборатом или тетраборатом лития). Нижние пределы определения из растворов, достигаемые на приборе «ОПТИМА - 4300» приведены в таблице 5.

Метод АЭС широко применяется в геологической практике.

АЭС является универсальным методом анализа, который позволяет определять элементный состав веществ, находящихся в любых агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. От агрегатного состояния зависят пределы обнаружения элементов и точность их количественного определения.

Методом АЭС ИСП определяют основные породообразующие элементы в баритовых, фосфатных и других рудах, а также, при специфических требованиях в различных объектах при геолого-геохимических исследованиях, при количественных определениях кларковых содержаний благородных, редких и других металлов и т.д. [8, 9].

Метод применяется для качественного и, в ряде случаев, приближенного количественного определения содержания микроэлементов в баритовых рудах. Анализ проводится классическим способом – сжиганием навески 25 мг из кратера угольного электрода. При определении летучих элементов экспозиция составляет 30 сек при токе 5 - 6 А, для труднолетучих элементов проводится дожигание образца при токе 15-18 А. Анализ выполняется на дифракционном спектрометре ДФС - 458 с решеткой 1800 штрихов на 1 мм.

Набор определяемых элементов на примерах анализа шести образцов баритовых руд следующий: Ag, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, La, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn, Zr [8].

Щигарева с соавторами (1998) разработала методику, позволяющую анализировать минералы-спутники алмаза из отдельных зерен и получать результаты, сравнимые с микрорентгеноспектральными и химическими.

Анализируются минералы: гранаты, пироксены, хромшпинелиды, оливин, амфиболы, слюды, ильменит, рутил, муассанит и др. Особое внимание обращается на примесные элементы (Mn, Ni, Co, Cr, Ti, V, Nb, Sr, Ba). Параллельное проведение спектральных, силикатных и микрозондовых анализов некоторой части образцов и сравнение полученных результатов позволяет исключить систематические погрешности ПКЭСА и сделать выводы об обосновании и целесообразности использования этого дешевого и экспрессного метода для получения первичной достаточно обширной информации о составе минералов, включая очень важные микропримесные элементы.

Таблица 5 – Нижние пределы определения из растворов, достигаемые на приборе «ОПТИМА - 4300» [6]

Элемент	Нижний предел, мкг/дм ³ (ppb)	Элемент	Нижний предел, мкг/дм ³ (ppb)	Элемент	Нижний предел, мкг/дм ³ (ppb)
Ag	0.8	Hg	2	Ru	5
Al	2	Ho	0.5	S	25
As	10	I	240	Sb	8
Au	5	In	6	Sc	0.06
B	3	Ir	5	Se	30
Ba	0.05	K	10	Si	20
Be	0.03	La	0.6	Sm	1
Bi	8	Li	0.1	Sn	20
Br	250	Lu	0.1	Sr	0.02
C	75	Mg	0.06	Ta	3
Ca	0.05	Mn	0.1	Tb	2
Cd	0.7	Mo	2	Te	10
Ce	5	Na	2	Th	8
Cl	1100	Nb	3	Ti	0.3
Co	1	Nd	2	Tl	10
Cr	1	Ni	1	Tm	0.6
Cu	0.5	Os	6	U	15
Dy	1	P	10	V	0.5
Er	1	Pb	6	W	5
Eu	0.2	Pd	3	Y	0.3
Fe	1	Pr	2	Yb	0.1
Ga	4	Pt	7	Zn	0.5
Gd	0.9	Rb	50	Zr	0.3
Ge	10	Re	2		
Hf	2	Rh	5		

Примечание – 1 ppb = 1 · 10⁻⁷ %

При поиске скрытых месторождений полезных ископаемых методом полуколичественного атомно-эмиссионного анализа, возможно анализировать несколько миллионов проб в год [4].

Метод также используют для анализа жидкой фазы флюидных включений.

АЭС методы используют для определения металлов платиновой группы и золота в природных и промышленных материалах. Большинство аналитических задач, когда приходится иметь дело с предельно малыми содержаниями этих металлов решается методами, комбинируемыми с предварительным концентрированием: пробирным, химическим, пробирно-химическим [2].

1.2 Атомно-абсорбционный анализ (ААА)

Атомно-абсорбционный метод основан на резонансном поглощении характеристического излучения элемента его невозбужденными атомами, находящимися в свободном состоянии [3].

Англичанин Уолш А. в 1955 году предложил просвечивать атомный пар светом лампы, излучающей спектр определяемого металла.

Свет соответствующих длин волн, поглощается атомами, возбуждая их, а резонансное излучение, проходя через плазму, ослабляется. Ослабление происходит по экспоненциальному закону, который идентичен закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-klC},$$

где I – интенсивность выходящего светового потока;

I_0 - интенсивность падающего света;

e - экспонента, основание натурального логарифма, $\approx 2,71$;

k – коэффициент поглощения, рассчитанный для 1 моль элемента для центра линии поглощения;

l – толщина поглощающего слоя плазмы;

C – концентрация поглощающих атомов.

Логарифмирование и переход от натуральных логарифмов к десятичным дает зависимость:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = klC,$$

где A – абсорбция поглощающего слоя плазмы [3].

Для атомизации вещества в ААС используют пламена различных типов и электротермические атомизаторы (ЭТА). В ЭТА свободные атомы элемента получают путем импульсного испарения вещества (кювета Львова, графитовая кювета Массмана, графитовый трубчатый атомизатор и т.д.). Техника измерений при ААС почти не отличается от техники, применяемой для эмиссионной пламенной фотометрии. Современные приборы настраивают автоматически при помощи компьютерных программ. Измеряют эталонные растворы (с известной концентрацией), строят градуировочный график, который обычно представляет собой зависимость абсорбции (оптической плотности) A от концентрации C :

$$A = f(C)$$

График должен быть прямолинейным.

Затем в атомизатор специальным дозатором подают пробы и определяют концентрацию элемента в них.

Измерение производят из растворов, поэтому образец (порода, минерал и т.д.) должен быть предварительно переведен в раствор. Для этого используются различные кислоты или их смеси. А если содержание определяемого элемента очень низкое, то применяют концентрирование, например, экстракцию (перевод элемента в меньший объем органического растворителя), соосаждение, сорбцию и т.д.

Чувствительность определяется как концентрация элемента в растворе (мкг/мл), которая создает абсорбционный сигнал величиной 1 %, т.е. это концентрация элемента, соответствующая поглощающей способности равной 0,0044. Эту величину называют характеристической концентрацией. Однако, для сравнения различных аналитических методов более удобным является понятие «предел обнаружения», поскольку в нем учитываются не только факторы, определяющие аналитическую чувствительность, но и факторы, характеризующие уровень фоновых флуктуаций при анализе. Под **пределом обнаружения** понимают концентрацию, соответствующую значению аналитического сигнала, равному удвоенному стандартному отклонению. Последнее устанавливается по серии единичных измерений при содержании определяемого элемента близком к уровню холостого опыта, т.е. предел обнаружения соответствует наименьшему содержанию элемента, которое может быть определено с доверительной вероятностью 95 % [10].

Помехи в ААС могут иметь как физическую, так и химическую природу. Спектральные помехи в ААС практически отсутствуют: линии поглощения имеют небольшую ширину, а разрядные лампы с полым катодом (источник света) не излучают молекулярных полос.

Спектр атомного поглощения элемента проще, чем спектр испускания, так как состоит только из спектральных линий резонансной серии. Однако среди линий резонансной серии имеются такие, которые в спектре испускания отсутствуют вследствие высоких потенциалов их возбуждения. Но излучение и поглощение фона все же присутствует. Эти помехи удается скомпенсировать с помощью дейтериевого корректора фона или коррекции основанной на эффекте Зеемана. Излучение дейтериевой лампы, не будучи монохроматическим, практически не поглощается свободными атомами, однако поглощается фоном. Электронная система прибора разделяет сигналы от обоих источников света и автоматически делает поправку на измеренное поглощение фона.

Коррекция фонового поглощения, основанная на эффекте Зеемана, является более современным способом.

Такие химические помехи как ионизация, образование термически стойких оксидов и др. с увеличением температуры исчезают.

Теоретически в методе градуировочного графика должна соблюдаться полная идентичность проб и стандартных образцов. Однако это требование

обычно трудно выполнить практически, так как состав проб неизвестен заранее. В результате возникают физические помехи - несовпадение свойств эталонов и измеряемых растворов.

Метод атомной абсорбции обладает целым рядом достоинств:

- методом ААС определяют более 70 элементов из веществ различной природы: металлов, сплавов, горных пород и руд, технических материалов, нефтепродуктов, особо чистых веществ, из воды (природной, сточной и др.), почв и т.д.;

- высокая селективность, так как взаимное влияние помех невелико, вследствие отсутствия наложения спектральных линий;

- высокая точность и чувствительность. Пределы обнаружения в ААС для большинства элементов в электротермическом варианте составляют 10^{-9} - 10^{-7} % масс; относительное стандартное отклонение результатов ААС для электротермических способов атомизации - менее 0,02 – 0,10 (S_r). Это связано с тем, что аналитический сигнал формируют атомы, находящиеся в основном (невозбужденном) состоянии, т.е. в формировании сигнала участвует основная доля атомов определяемого элемента;

- надежность;

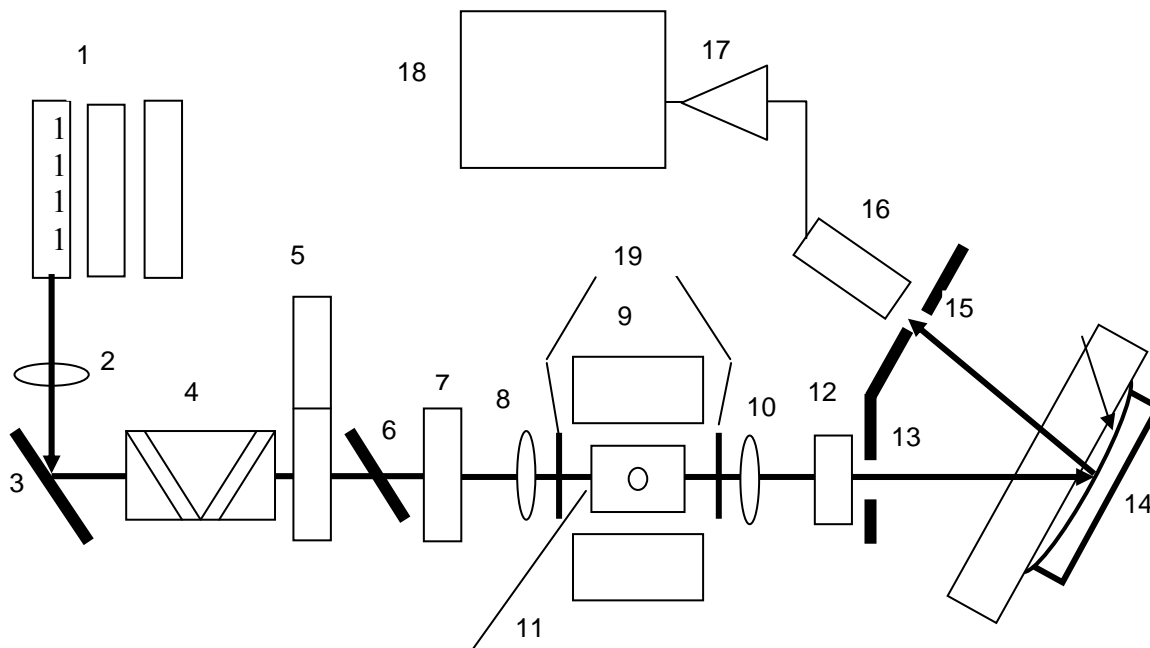
- экспрессность [4].

Все это позволяет выявить следы и очень малые количества определяемого элемента.

Для выполнения анализа могут быть использованы различные атомно-абсорбционные спектрометры (ААС) – Перкин Элмер, Сатурн, С-302, МГА-915 и другие.

Рассмотрим принцип действия спектрометра на примере «МГА-915». В этом спектрометре используется метода зеемановской поляризационной спектроскопии с высокочастотной модуляцией (модуляция – периодическое изменение интенсивности) (ЗПСВМ), который является одним из вариантов селективного атомно-абсорбционного анализа. В качестве печи атомизатора используется стандартная графитовая кювета Массмана (рисунок 2).

Резонансное излучение от источника проходит через поляризационную оптическую систему, графитовую кювету, представляющую собой трубчатую печь, покрытую слоем пиролитического графита (длина печи - 28 мм, внутренний диаметр – 6 мм, внешний – 8 мм). Кювета расположена в воздушном зазоре между полюсниками магнита, причем, линии магнитной индукции последнего перпендикулярны оптической оси. Излучение, прошедшее через графитовую кювету, с помощью объектива фокусируется на входной щели монохроматора, который выделяет спектральный интервал, содержащий используемую резонансную линию определяемого элемента.



1 - источник резонансного излучения (лампа с полым катодом или ВЧ-лампа), помещенный в револьверную систему; 2 – объектив, 3 - поворотное зеркало; 4 – поляризатор; 5 - оптоакустический модулятор; 6 - наклонная кварцевая пластинка; 7 - фазовая пластинка; 8 – объектив; 9 – магнит; 10 – объектив; 11 - кювета графитовая; 12 – формирователь входной щели монохроматора; 13 - входная щель монохроматора; 14 - зеркальная сферическая дифракционная решетка, 15 - выходная щель монохроматора; 16 - фотоэлектронный умножитель; 17 - усилители и аналого-цифровые преобразователи, 18 – компьютер, 19 – кварцевые окна

Рисунок – 2 Функциональная схема спектрометра «МГА-915»

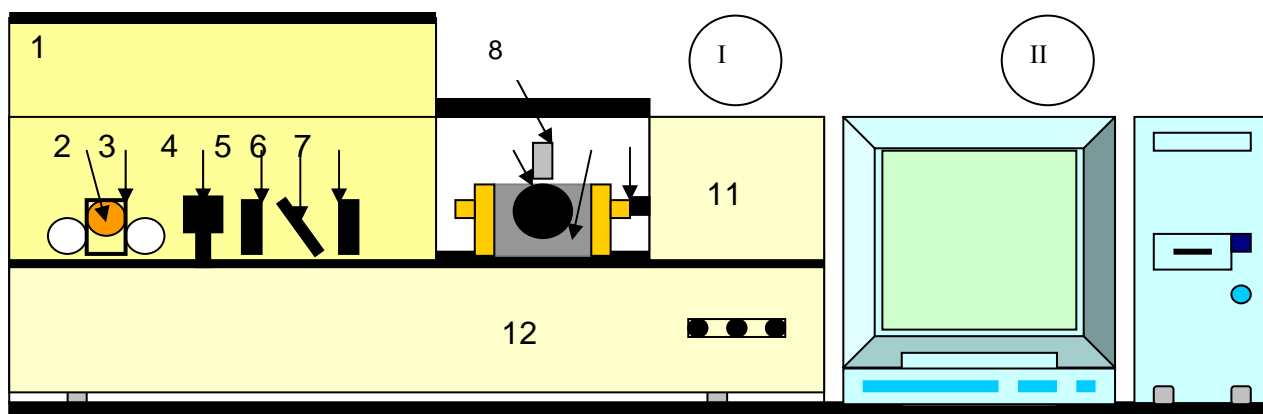
Переход от измерения концентрации одного элемента к другому производится по команде с компьютера. В револьвере может находиться одновременно шесть источников спектрального излучения. Монохроматор перестраивается на соответствующую данному элементу длину волны, определенную на основе предварительно зарегистрированного спектра. Параметры атомизации автоматически устанавливаются с помощью компьютера в соответствии с данными, находящимися в пакете для данного элемента.

Программное обеспечение спектрометра «МГА-915» работает с операционными системами Windows - 98 и Windows - 2000.

Конструкция спектрометра

В состав спектрометра (рисунок 3) входят измерительная часть (I), кнопки общего включения 12, фотоэлектрический умножитель с высоковольтным источником питания, усилители, плата обработки аналогового сигнала и АЦП, синхродетекторы на 50 и 100 кГц, плата источника питания,

фотодиод, силовой трансформатор. Спектрометр работает только под управлением персонального компьютера (II).



1 – откидывающаяся крышка; 2 - источник излучения; 3 - зеркало; 4 – поляризатор; 5 – оптоакустический модулятор; 6 – наклонная пластинка; 7 – фазовая пластинка; 8 – откидывающаяся крышка блока атомизации (в последних модификациях отсутствует); 9 – постоянные магниты; 10 – блок атомизации; 11 – монохроматор; 12 – кнопки «сеть» и «стоп»; 13 – формирователь изображения входной щели монохроматора

Рисунок 3 - Конструкция спектрометра

МГА-915 используется для определения содержания меди, никеля, марганца, серебра, молибдена, элементов платиновой группы и других элементов в технологических растворах, природных и сточных водах, пробах почв и донных отложений, а также в геологических пробах.

Уникальные возможности прибора позволяют использовать его для исследования фундаментальных основ распределения вещества в горных породах земной коры, изучения геохимии элементов платиновой группы, других благородных, редких и рассеянных элементов и создания научных основ прогнозирования, поисков и комплексного использования месторождений полезных ископаемых. Информация о содержаниях благородных и редких элементов, получаемая с помощью таких приборов является основой для любых фундаментальных и прикладных исследований геолого-геохимического и технологического направления.

Прибор позволяют выявить все полезные компоненты руд и отходов горнорудного производства, определить места промышленных скопления элементов, что используется для решения проблем комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов. Одной из многих актуальных задач для эффективного использования прибора МГА-915 является определение содержаний элементов платиновой группы в геологических объектах. Прибор незаменим также при определении степени загрязнения объектов окружающей среды (питьевой воды, почв, растений) вредными техногенными примесями.

В общем, как было показано выше, методом ААС определяют более 70 элементов из веществ различной природы.

Методом ААС определяют основные породообразующие элементы в баритовых, фосфатных и других рудах, а также, при специфических требованиях в различных объектах при геолого-геохимических исследованиях, при количественных определениях кларковых содержаний благородных, редких и других металлов, а также токсичных элементов (ртуть, мышьяк, кадмий) и т.д. [8, 9].

Данные элементного анализа могут быть пересчитаны на минеральный состав классическим способом – сопоставлением полученных в анализируемом образце концентраций элементов (в виде оксидов) с теоретическим содержанием этих элементов в соответствующих минералах по формуле

$$C_i = \frac{M_{iэ}}{M_{it}} \cdot 100 \%,$$

где C_i - содержание минерала;

$M_{iэ}$ - содержание оксида i – элемента в образце;

M_{it} - теоретическое содержание оксида i – элемента в минерале.

Теоретический химический состав основных минералов различных руд, необходимый для расчета, приводится в специальных справочниках. При пересчете содержания барита и карбонатов необходимо использовать и катионную (BaO, SrO, MgO, CaO) и анионную (SO₃, CO₂) составляющие. Производимый таким образом расчет дает достоверные результаты для руд карбонатно-баритового типа, но, как правило, некорректен для кремнисто-глинисто-баритовых руд, поскольку химический состав глинистых минералов очень изменчив.

Метод также используют для анализа жидкой фазы флюидных включений.

ААС является одним из основных методов определения платиновых металлов. Развитие аналитической ААС платиновых металлов в настоящее время идет по двум направлениям: продолжают совершенствоваться методы определения в растворах и начинают утверждаться методы анализа твердых образцов [2].

Метод атомной абсорбции нашел широкое применение в нефтяной промышленности для анализа некоторых металлов (Ni, Cu, Fe, Na, V), отравляющих катализаторы при переработке нефти [5]. Методом АА определяют содержание благородных металлов в нефтях [11].

Метод ААС с успехом применяется для определения не только низких содержаний элементов, но и высоких с достаточной степенью точности.

1.3 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Линейчатые рентгеновские спектры могут быть получены при облучении анализируемого вещества рентгеновскими квантами. РФА метод основан на получении в качестве аналитического сигнала вторичного излучения (флуоресценции) свободных атомов элементов в плазме, возникающего за счет поглощения ими квантов электромагнитных колебаний более высоких энергий [3]. Для того чтобы все присутствующие в образце элементы флуоресцировали (испускали характеристические рентгеновские лучи), используют непрерывный спектр, который генерируется рентгеновской трубкой прибора (белое излучение). На рисунке 4 показан РФА-спектрометр. Он похож на электронно-зондовый микроанализатор. Рентгеновские лучи, которые поступают от образца, сравнивают с рентгеновскими лучами, исходящих от стандартных образцов, и измеряют в тех же экспериментальных условиях. Для получения точных результатов делаются поправки на атомный номер, поглощение и флуоресценцию (поправка ZAF).

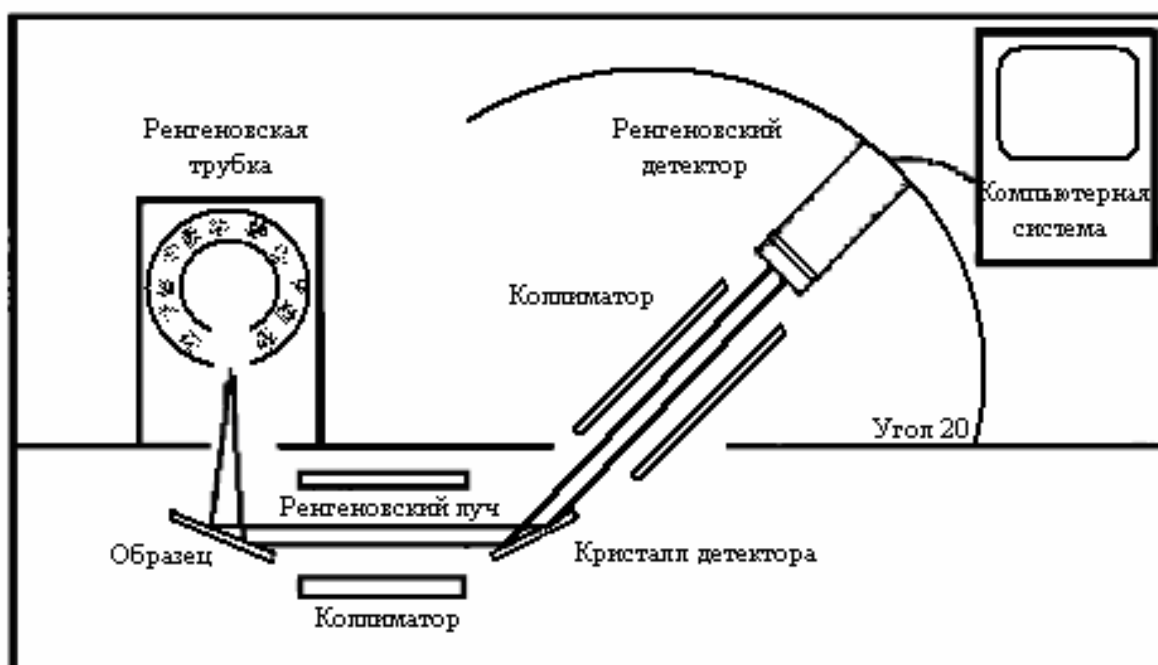


Рисунок 4 – Рентгеновский флуоресцентный спектрометр [12]

Источником ионизирующего излучения здесь служит рентгеновская трубка, а не электронная пушка (отличие от электронного зонда), а поскольку рентгеновские лучи в отличие от электронов не могут фокусироваться магнитными линзами, то для образования узкого пучка рентгеновских лучей применяется коллиматор. Коллиматор состоит из ряда близко расположенных металлических пластин, которые и участвуют в формировании узкого пучка.

Число химических элементов, которые анализируют с помощью РФА довольно большое - от натрия до урана, но пространственное разрешение оказывается значительно худшим – порядка сантиметра, а не нескольких микрометров (по сравнению с электронно-зондовым микроанализом). Недостаточная разрешающая способность ограничивает использование РФА

при анализе минералов, и рассматриваемый метод применяют главным образом для **валового анализа пород и руд** [12].

Формулу зависимости интенсивности рентгенофлуоресцентной линии i -го элемента ($I_{f,i}$) от его содержания (c_i) можно записать следующим образом:

$$I_{f,i} = k \mu_i P_i I_p c_i,$$

где k – коэффициент, учитывающий величину скачка поглощения, влияние атомов других элементов (избирательное поглощение и возбуждение флуоресцентной линии i -го элемента), геометрические факторы;

μ – массовый коэффициент поглощения первичного излучения атомами i -го элемента;

P_i – вероятность флуоресцентной релаксации возбужденного атома;

I_p – интенсивность первичного рентгеновского излучения.

Из формулы видно, что РФА относится к силовым методам, т.е. интенсивность флуоресцентной линии растет с увеличением интенсивности первичного возбуждающего рентгеновского излучения.

Количественный РФА проводят с использованием метода градуировочного графика. Однако имеются сложности с приготовлением необходимого образца сравнения (из-за сложности его состава и структуры). Поэтому более перспективным считается способ безэталонового РФА, который основан на определении элементов с использованием теоретически рассчитанных фундаментальных физических параметров (вероятность флуоресценции, массовые коэффициенты поглощения рентгеновского излучения и т.д.). Успех анализа обеспечивается, правильными условиями проведения анализа.

Для большинства элементов, за исключением тех, атомная масса которых меньше, чем у магния, чувствительность РФА анализа меньше 10^{-3} %. Отсюда следует, что данный метод идеален для валового анализа рассеянных элементов. Диапазон определяемых содержаний 10^{-5} % - 100 % масс. Относительное стандартное отклонение результатов РФА менее 0,05 (S_r) [4].

К преимуществам РФА относят простоту подготовки образцов. Образцы могут быть в виде спрессованных шариков или таблеток, получаемых из тонко измельченного вещества путем сплавления его с боратом лития или другим подобным соединением. Именно простота подготовки образцов, а также современный уровень проведения анализа, способствует чрезвычайно широкому применению этого метода в исследовании состава руд [12].

Рассмотрим приборное обеспечение метода.

Прибор ED-2000 предназначен для быстрого многоэлементного (от натрия до урана) количественного и полуколичественного анализа геологических и технологических проб любого типа (твердых, порошковых, и технологических проб любого типа (твердых, порошковых, тонких пленок и т.д.) на содержание основных породо- и рудообразующих элементов (от 0,001 до 100 весовых процентов). Одновременно определяется содержание до 50

элементов. Прибор снабжен 16-позиционной турелью для автоматической смены образцов. Работа прибора полностью контролируется компьютером, управление с помощью клавиатуры компьютера. Прибор наиболее эффективен для силикатного химического анализа, так как исключает необходимость применения трудоемких операций по разложению проб, не требует применения дорогостоящих химических реагентов и прост в управлении и обслуживании.

Использование прибора ED-2000 позволяет выполнять фундаментальные научные исследования. Знание полного химического состава является основой при выполнении любых фундаментальных и прикладных геолого-геохимических научных исследований. На этой основе принимаются решения о выборе методов подготовки и анализа редких и рассеянных элементов, способах извлечения полезных компонентов, возможностях утилизации отходов горнорудных предприятий (в частности, применимость их в качестве строительных материалов и добавок).

Рентгенофлюоресцентный анализатор HORIBA MESA-500W обеспечивает измерение всех элементов от натрия до урана одним нажатием клавиши. Его отличают простота управления, высокая точность анализов и множество автоматических функций. HORIBA MESA-500W сам определит, имеет ли он дело с твердым массивным предметом, жидкостью или порошком, и в соответствии с этим оптимизирует условия измерений. Ток рентгеновской трубки автоматически устанавливается на оптимальный уровень, и процедура стабилизации занимает несколько секунд. Автоматическое переключение напряжения рентгеновской трубки с 15 кВ на 50 кВ позволяет оптимизировать условия измерения. Чувствительность анализа легких элементов обеспечивается автоматическим выбором режима вакуумной откачки. Программное обеспечение MESA-500W предназначено для работы в среде MS Windows. Используемый в HORIBA MESA-500W детектор из особого чистого кремния (технология Xerophy®) устраняет необходимость в непрерывной подаче жидкого азота. Теперь азот нужен только во время проведения анализа.

Везде, где требуется высокопроизводительный и точный химический анализ с минимальной пробоподготовкой или вообще без нее, применяются рентгенофлюоресцентные анализаторы (РФА). Основное преимущество волновых РФА по сравнению с энергодисперсионными – высокое спектральное разрешение и лучшее соотношение сигнал / фон. Благодаря этому достигается более высокая точность анализа, особенно для легких элементов, улучшаются характеристики чувствительности. Примером таких приборов является новый одноканальный волновой рентгенофлюоресцентный анализатор с возможностью локального анализа XRF-1800 Lab Center фирмы Shimadzu. Основные особенности:

- высокая точность, высокое разрешение спектрометра, высокая чувствительность гарантируются специально разработанной системой рентгеновской оптики. Чувствительность по всем элементам почти удваивается по сравнению с прежними моделями;

- рентгеновская трубка мощностью 4 кВт с тонким окном – чувствительность более чем на 30 % выше по сравнению с системами, оснащенными обычными 3 кВт трубками;
- быстрый и надежный качественный анализ, скорость сканирования 180 °/мин;
- определение углерода, водорода и кислорода в органических материалах. Оригинальный метод Shimadzu – метод измерения интегральной интенсивности в сочетании с методом фундаментальных параметров для фона – позволяет количественно определять углерод, водород и кислород в органических материалах;
- возможность надежного локального анализа (1мм) в произвольно выбранном участке образца;
- возможность картирования распределения элементов в образце с пространственным разрешением 1мм [13].

Для локального анализа поверхностных слоев твердого тела применяют современные РФ-спектрометры на основе капиллярной рентгеновской оптики.

С помощью этого метода можно проводить неразрушающий одновременный многоэлементный качественный и количественный анализ твердых и жидких образцов. РФА применяют для анализа металлов, сплавов, горных пород, экологического мониторинга почв, донных отложений и пр. [4].

Рентгенофлуоресцентный метод применяют и для определения макрокомпонентов и отдельных компонентов со средним содержанием (обычно не менее 0,01 %). Метод используют для определения урана, тория, цинка, меди, свинца, молибдена, ниобия и некоторых других элементов.

Классический так называемый силикатный анализ (анализ силикатных пород) выполняют сейчас с использованием физических методов, из которых наиболее перспективен рентгенофлуоресцентный [4].

Бентониты и бентонитоподобные глины, как типичные силикатные породы, анализируют на содержание основных породообразующих элементов (оксидов): Si, Al, Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, P, S – методом рентгенофлуоресцентного анализа [8, 9].

Для определения содержания основных оксидов и серы в различных природных типах руд и вмещающих пород используют полуколичественный рентгеноспектральный анализ, выполняемый обычно на рентгенофлуоресцентных спектрометрах (например, SRS-3000 или др.).

РФА с использованием синхротронного излучения (электромагнитное излучение релятивистских заряженных частиц в магнитном поле) дает возможность решать задачи по определению малых количеств платиновых металлов в небольших навесках образца без сложной предварительной пробоподготовки. Такие проблемы возникают, например, в геохимии при изучении типов месторождений, особенностей поведения или условий концентрирования платиновых металлов в магматических процессах [2].

1.3 Масс-спектрометрический анализ (МСА)

Масс-спектрометрический метод анализа основан на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества и последующем разделении образующихся ионов в пространстве или во времени.

Существуют различные способы ионизации атомов и молекул, специфичные для конкретной цели анализа (таблица 6).

Таблица 6 - Способы ионизации атомов и молекул [2]

Способы ионизации	Аналитическое использование
Электронный удар	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических газов
Химическая ионизация	Анализ органических соединений
Искровой разряд Лазерное излучение Бомбардировка пучком ионов	Элементный анализ твердых неорганических веществ

Ионизованные молекулы и атомы разделяют в масс-спектрометре (рисунок 5). Он состоит из устройства для ввода пробы 1, в которое газы вводят непосредственно, а жидкости испаряют заранее или в приборе. Задача системы напуска заключается во вводе такого количества газообразной пробы, чтобы обеспечить давление 0,013 Па ($10^{-4} - 10^{-5}$ мм рт.ст.) в ионном источнике 2, где молекулы ионизируются. Электроны испускаются раскаленным катодом при ионизации электронным ударом, соударяются по пути к аноду с молекулами введенного вещества, при этом часть этих молекул электроны ионизируют. Образовавшиеся ионы удаляют из зоны ионизации, ускоряют электрическим полем и одновременно фокусируются в пучок (узел ускорения и фокусировки ионов 3). Нейтральные молекулы удаляются вакуумным насосом. Все узлы прибора находятся под глубоким вакуумом (вакуумная система 4), что обеспечивает необходимую длину пробега ионов. Поток ускоренных ионов попадает в масс-анализатор 5, где ионы разделяются по массе. Разделенные пучки ионов затем попадают в детектор 6, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается усилителем 7 и обрабатывается ЭВМ 8 [2].

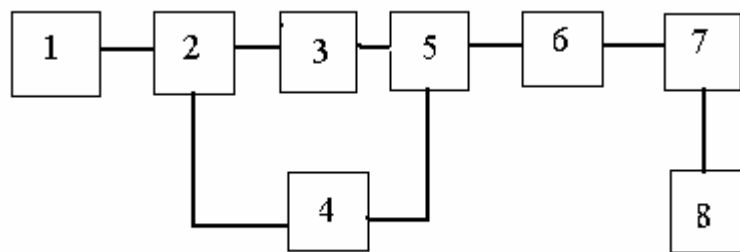


Рисунок 5 – Принципиальная схема масс-спектрометра [2]

Масс-спектрометры можно классифицируют по принципу разделения ионов по массе. Чаще всего используют магнитные и квадрупольные масс-спектрометры, но применяют также и масс-анализаторы, принцип действия которых основан на «ионной ловушке» и времени пролета ионов.

В магнитных масс-спектрометрах применяют однородное магнитное поле для разделения ионов. В квадрупольных масс-спектрометрах разделение ионов осуществляет при прохождении ионного пучка между четырьмя параллельными стержнями, к которым одновременно приложено постоянное и переменное высокочастотное напряжение.

После ионизации определяемых молекул, образующиеся ионы имеют определенное значение $\frac{m}{z}$.

Элементный анализ – самый молодой раздел масс-спектрометрии. Его развитие началось в конце 50-х – начале 60-х гг. и интенсивно продолжается в наше время.

Основные достоинства МСА:

- отсутствие ограничений, касающихся физической формы образца (жидкости, компактные или порошкообразные твердые пробы - металлы, полупроводники или диэлектрики);

- простота пробоподготовки и качественного анализа;

- отсутствие необходимости в предварительной информации о составе образца;

- универсальность: возможность анализа произвольных объектов на любые примеси;

- полнота анализа, т.е. определение до 60 элементов в чистых веществах и 35 - 40 элементов - в сложных по составу природных объектах (при одновременной регистрации всех изотопов);

- широкий динамический диапазон, т.е. возможность определения основных, примесных и следовых составляющих;

- низкие пределы обнаружения – относительные ($10^{-5} - 10^{-8}$ % без использования концентрирования) и абсолютные ($10^{-10} - 10^{-20}$ г), что позволяет расходовать предельно малые количества пробы, т.е. проводить практически неразрушающий анализ;

- возможность как валового, так и локального или послойного анализа с высоким разрешением по поверхности (до 30 нм) и по глубине (до 3 нм);

- слабое влияние «третьих» элементов, либо полное отсутствие этого элемента [2].

Эти достоинства способствуют широкому распространению масс-спектрометрических методов анализа. Кардинально усовершенствованы известные способы ионообразования, на которых основаны искровая, лазерная масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрия с тлеющим разрядом.

Изотопный газовый статический масс-спектрометр Micromass' NG-5400 - является статическим масс-спектрометром, предназначенным для анализа благородных газов. Прибор имеет высоко чувствительный источник, масс-спектрометр большого радиуса - 27 см, улучшенной геометрии, с небольшим объемом.

Конфигурация прибора предназначена анализировать как Ar и более тяжелые благородные газы, так и He. Коллектор с разрешением более 600 позволяет легко разделять пики 3He^+ от HD^+ и H^{3+} . Электрополировка внутренних металлических поверхностей и прогрев их до $350\text{ }^\circ\text{C}$ минимизирует дегазацию и фон на массе 38 (интерференции $^{12}\text{C}^{3+}$ и $1\text{H } 35\text{Cl}$) соответственно. Этот прибор также оснащен одновременно коллектором Фарадея, ионным счетчиком с электронным множителем и аналоговым Дейли детектором.

Область применения прибора - измерения изотопного состава He, Ne, Ar, Kr, Xe и соотношений этих элементов в природных газах, водах, нефтях, микровключениях и кристаллической решетке минералов и горных пород ($3\text{He} / 4\text{He}$, $22\text{Ne} / 20\text{Ne}$, $40\text{Ar} / 36\text{Ar}$, $36\text{Ar} / 38\text{Ar}$ и др.).

Широкие перспективы открывает использование масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме. Этот метод интенсивно развивается и находит различные применения, в том числе связанные с переработкой минерального сырья и извлечением благородных металлов из геологических объектов.

В целом масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом представляется одним из наиболее перспективных методов обзорного высокочувствительного элементного анализа.

ИСП масс-спектрометр ELAN-6000 – один из современных высокочувствительных полностью автоматизированный прибор для точного элементного и изотопного анализа жидких и твердых геологических, технологических проб и объектов окружающей среды на содержание любых элементов периодической системы с высокой производительностью. Пределы обнаружения для большинства элементов составляют менее 0,001 грамма на тонну, линейный динамический диапазон составляет 8 порядков измеряемой величины и позволяет одновременно определять концентрации примесных элементов и основных компонентов пробы. Лазерная система испарения позволяет анализировать пробы без предварительной химической обработки и исключает возможность загрязнения проб или занижения содержаний элементов из-за неполного разложения. Для автоматического ввода растворов используется автоматическая поточно-инжекционная система. Прибор наиболее эффективен при анализе содержаний платины и всех остальных

элементов платиновой группы, золота, скандия, иттрия, всех редкоземельных элементов, тантала, ниобия, рения и др. Как известно, перечисленные элементы трудны для анализа другими методами и многие из них либо не определяются в химических лабораториях России, либо их определения недостаточно надежны [14].

Изучение распределения платиноидов в минералах показало, что платиноиды могут концентрироваться в самородном золоте. В частности, с использованием этого метода повышенные концентрации платиноидов обнаружены также в халькопирите и пирите (Pd от 0,01 до 6,6 г/т, Pt от 0,013 до 3,09 г/т, месторождение Чадак, Узбекистан). Достоверность определений повышенных содержаний в пробах легко контролируется с помощью изотопного анализа – наличие всех изотопов элемента в природных соотношениях указывает на отсутствие мешающих влияний (рисунок 6). При столь низких содержаниях нахождение собственных минералов платиноидов маловероятно [14].

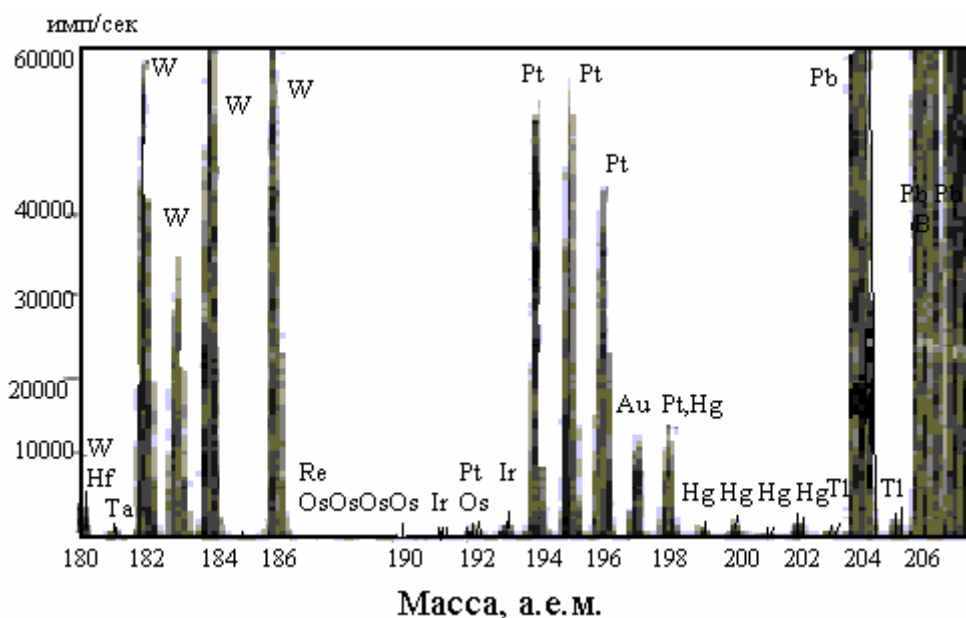


Рисунок 6 – Соотношение изотопов платины и других элементов в пирите из Чадака (Узбекистан). Фрагмент масс-спектра в диапазоне 180-200 а.е.м., 0-60000 имп/с [14]

Элементный высокоразрешающий, высокочувствительный Плазменный Масс-Спектрометр (ICP-MS) ThermoQuest Finnigan MAT ELEMENT 2 – с двойной фокусировкой – один из самых совершенных по своему техническому исполнению прибор данного типа.

Прибор имеет стандартный для ИСП масс-спектрометров диапазон измерения масс от 6 (Li) до 260 и позволяет определять свыше 70 элементов природного и искусственного происхождения.

Наличие трёх ступеней разрешения даёт возможность решать разнообразные задачи. В режиме низкого разрешения - достигать пределов

обнаружения на уровне от 10 до 15 г/т для многих элементов, при общем содержании определяемого компонента порядка от 10 до 14 г.

В режиме среднего и высокого разрешения - проводить измерения сложных образцов в свободном от наложения оксидов, карбидов и пр. виде. Это значительно увеличивает точность определения при сохранении чувствительности на уровне от 10 до 13 г/т.

По скорости сканирования этот прибор не уступает стандартным квадрупольным системам ИСП / МС и значительно превосходит те, которые снабжены камерами соударений. Динамический диапазон детектора позволяет в одной съемке образца анализировать матрицу и микропримеси, отличающиеся по концентрации друг от друга до 9 порядков, а в ряде случаев и более, без разбавления и концентрирования пробы.

Система регистрации и обработки позволяет получать точные результаты количественного анализа, а также использовать его для изотопного скрининга. Точность определения изотопных отношений составляет сотые доли процента, что позволяет решать многие геологические, природоохранные (в том числе источники загрязнения) и технические задачи.

Технические параметры ELEMENT 2 делают его незаменимым в контроле окружающей среды, ядерной энергетике, геологии и геохимии, нефтепереработке, металлургии, полупроводниковой промышленности и т.д.

Изотопный мультиколлекторный Плазменный Масс-Спектрометр (МС-ICP-MS) ThermoQuest Finnigann MAT Neptune – многоколлекторный масс-спектрометр высокого разрешения сконструирован на базе лучшей в мире многоколлекторной изотопной платформы. Успешно используется для задач ядерной промышленности и энергетике, геохронологии, геохимии, космологии и многих других применений, где важна точность и эффективность изотопных измерений.

Данный прибор позволяет реализовать изотопно-геохимические методы, требующие изотопного анализа трудноионизируемых элементов, таких как W, Hf, Pt, Os, что определяет возможность реализации Lu - Hf, Pt - Pt и Re - Os геохронологических методов. Ввод пробы из раствора, 100 % ионизация всех компонентов, стабильная масс-дискриминация и высокая точность мультиколлекторного измерительного блока позволяют максимально упростить предварительные химические процедуры пробоподготовки и повысить точность и производительность при реализации стандартных геохронологических методов (U - Pb, Sm - Nd, Rb - Sr).

Одна из особенностей прибора - он может работать совместно с системой лазерной абляции, что позволяет реализовать высоколокальные методики изотопно-геохимических исследований. Система позволяет выполнять высоколокальные изотопно-геохимические исследования по зонам роста минералов непосредственно из аншлифа или даже стандартного петрографического шлифа.

Масс-спектры привели к открытию стабильных изотопов (Томсон, 1910 и Астон, 1919), и, вначале масс-спектрометрия применялась преимущественно для определения изотопного состава элементов и измерения их атомных масс.

В настоящее время – это один из основных методов получения информации о массах ядер и атомов и оценки распространенности изотопов в природе. По соотношению масс изотопов материнского и дочернего излучений (пар U – Pb, K – Ar, Rb – Sr) определяют возраст горных пород, геологических, археологических и других объектов [4].

Определение платиновых металлов связано с рядом проблем. Так при прямом анализе пород и минералов с низким содержанием благородных металлов чувствительность искровой масс-спектрометрии оказывается недостаточной. Поэтому применяют экстракционное концентрирование.

Метод ИСП МС применяют в связи с переработкой минерального сырья и извлечением благородных металлов из геологических объектов. С помощью метода прямого анализа определяют в золоте и серебре примеси с пределами обнаружения до $1 \cdot 10^{-7}$ масс. %.

При разработке методик определения таким методом платины и золота в природных высокоминерализованных водах используют предварительное концентрирование для устранения матричного влияния солей натрия [2].

Важным аспектом аналитической химии масс-спектрометрии является молекулярный анализ неорганических газов. В частности, с помощью этого метода измерен нейтральный и ионный состав верхних слоев атмосферы Земли, Марса и Венеры [4].

1.4 Нейтронно-активационный анализ (НАА)

Метод радиоактивационного анализа появился после открытия искусственной радиоактивности и основан на образовании радиоактивных изотопов определяемого элемента при облучении пробы ядерными или γ -частицами и регистрации полученной при активации искусственной радиоактивности. Природу определяемого элемента характеризуют тип распада и энергия излучения образовавшегося радиоизотопа [4].

Ядерно-физические или ядерно-аналитические методы активно развиваются и находят широкое применение. Особенностью ядерно-физических методов элементного анализа является избирательное взаимодействие излучения с анализируемой пробой, в результате чего возникает вторичное излучение, характерное для каждого определяемого элемента или изотопа.

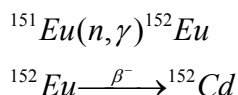
Общей для большинства ядерно-аналитических методов является следующая последовательность основных процедур анализа:

- выбор ядерной реакции;
- облучение исследуемого образца первичным излучением (обеспечивающим протекание первичной реакции с образованием и накоплением необходимых радионуклидов или возбужденных ядер);
- регистрация и исследование вторичного излучения (по интенсивности, спектральным временным и другим параметрам которого судят о количественном содержании определяемого элемента). Чаще всего регистрируют гамма- или рентгеновское излучение. А так как его поглощение

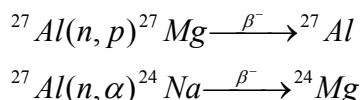
(или потери) не велико, то анализ можно проводить без разрушения образца, т.е. инструментально, а иногда и на расстоянии [2].

В зависимости от характера облучающих частиц различают несколько типов активационного анализа.

Классическим примером таких методов является нейтронно-активационный анализ (НАА). В этом методе для облучения чаще всего используют тепловые (медленные) нейтроны с энергией 0,025 эВ, способные активировать практически все химические элементы, начиная с натрия. Основное преимущество нейтронов низких энергий связано с тем, что они вызывают только одну ядерную реакцию. Нейтрон захватывается ядром определяемого элемента, причем происходят в основном n, γ -реакции, в результате которых получается изотоп того же элемента с атомной массой на единицу большей. Образующийся дочерний радиоизотоп обычно радиоактивен, и по его радиоактивности определяют нужный элемент. Например,



При использовании быстрых нейтронов с энергией порядка 14 МэВ возможно протекание реакций с выделением протонов или α -частиц:



Одновременно с основной первичной реакцией могут протекать и реакции иного типа с определяемым элементом, мешающие основной.

На ядерных реакторах (ЯР), создающих интенсивные потоки тепловых ($\geq 10^{13}$ н / (см² · с)) нейтронов и реализуется классический нейтронно-активационный анализ, основанный на реакции n, γ .

В методе НАА используют главным образом тепловые, надтепловые и быстрые нейтроны реактора, а также нейтронного генератора и радиоизотопных источников. Содержание элементов определяется с учетом равенства величин соотношений массы элемента (m) к его активности (A) или площади пика (N) в образце и стандарте

$$\frac{m_0}{A_0} = \frac{m_c}{A_c}$$

Применяют образцы сравнения из природных или промышленных материалов или модельных смесей. При этом используют различные модификации формул расчета содержаний.

Погрешности определения зависят от природы исследуемого вещества и возникают вследствие первичных реакций на ядрах матрицы и вследствие реакций второго порядка.

Для метода НАА характерными являются следующие показатели:

- универсальность, поскольку почти все элементы в реакциях с нейтронами, гамма-квантами и заряженными частицами образуют радионуклиды (по которым и проводят определение);
- селективность, обусловленная пороговым характером ядерных реакций (вызываемых быстрыми нейтронами, гамма-квантами и заряженными частицами);
- общность в методологии и последовательности процедур анализа, а также в средствах детектирования, приема, накопления и обработки первичной информации [2].

Достоинствами активационного анализа как аналитического метода является:

- **высокая чувствительность.** Предел обнаружения некоторых элементов составляет 10^{-11} %;
- возможность определения большого числа элементов (до 30 - 35) из одной навески образца, малая величина требуемой навески;
- часто неразрушаемость пробы;
- отсутствие поправки на контрольный опыт, так как в большинстве случаев химическая обработка проводится после облучения образца [4].

Кроме того, для НАА-метода характерна высокая представительность анализов, связанная с большой проникающей способностью нейтронного и тормозного гамма-излучения.

Однако имеются и трудности, осложняющие применение данного метода. Среди них – малые величины выходов радиоактивных продуктов реакций, вызываемых быстрыми нейтронами и тормозным излучением; большое число конкурирующих реакций, определяемого радионуклида или матрицы; малая доступность источников активирующих частиц; необходимость защиты от радиоизлучений и др.

Метод НАА применяют и для анализа золота, мышьяка и сурьмы больших навесок порошковых проб [14], а также платиноидов и других элементов в различных объектах: метеоритах, горных породах, рудах, минералах и др. [2].

Приведем некоторые сводные экспериментальные данные о нижней границе определяемых содержаний платиновых металлов (таблица 7).

Из таблицы видно, что пределы определения сильно различаются для каждого элемента. Самый низкий уровень $2 \cdot 10^{-11}$ г наблюдается для иридия с использованием реакторных нейтронов; для платины он составляет $2 \cdot 10^{-8}$ г.

Проведенные исследования по выбору оптимальных условий анализа позволили в составе почв и растений впервые определить Ge, In, установить их средний состав, оценить участие в биогеохимических процессах. Разработан ряд мероприятий по оздоровлению и улучшению структуры почв хлопкосеющих зон и показана возможная перспективность двух районов на золото-серебряное оруденение [14].

Таблица 7 – Экспериментальные данные о нижней границе определяемых содержаний платиновых металлов (10^{-6} г при массе образца 0,1-10 г) [2]

Метод	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
НАА с использованием реактора	0,09	0,002	0,0008	0,09	0,00002	0,02

Активационный анализ нашел применение и в космогеохимии. Методом нейтронно-активационного анализа обнаружено повышенное содержание иридия при исследовании слоев торфа в районе падения Тунгусского метеорита, что указывает на космический и, возможно, кометный состав тела. Аномально высокое содержание иридия в отложениях эпохи около 65 млн. лет назад (приведшее к массовому вымиранию биоты) подтверждает возможность столкновения земли с космическим телом [4].

Итак, этот метод позволяет решать геологические и экологические задачи при изучении горных пород, руд, почв, растений и т.д. без химического разложения. Метод также нашел применение в биологических, криминалистических исследованиях, в анализе веществ высокой чистоты [4].

Вопросы и упражнения

- 1 По каким принципам можно классифицировать аналитические методы?
- 2 Каков характер физических процессов в атомах и молекулах в зависимости от энергии электромагнитного излучения сопровождающего или вызывающего эти процессы?
- 3 Приведите примеры высокоточных методов анализа.
- 4 Какой метод – атомно-эмиссионной или атомно-абсорбционной спектроскопии целесообразно использовать для качественного анализа? Почему?
- 5 Какой метод вы бы выбрали при поиске скрытых месторождений полезных ископаемых с необходимостью анализа большого количества проб?
- 6 Какой метод вы бы использовали для определения макрокомпонентов и отдельных компонентов со средним содержанием в минеральном сырье?
- 7 Предложите методы для проведения классического анализа (анализ силикатных пород).
- 8 Укажите методы, применяемые для изучения изотопного состава.
- 9 В каких областях геологической практики целесообразно использование нейтронно-активационного метода анализа?

2 Исследование структур минералов, тонких особенностей их строения и состава

2.1 Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Как видно из названия, анализ структуры вещества проводят с помощью рентгеновских лучей. В качестве исследуемых объектов могут быть твердые и жидкие, кристаллические и аморфные вещества. РСА применяют преимущественно при исследовании твердых объектов, обладающих упорядоченным строением – кристаллических веществ, поскольку они могут служить дифракционной решеткой для рентгеновских лучей. Это свойство кристаллических веществ используют при качественном и количественном анализе для идентификации веществ и определения состава смесей, поэтому в основе рентгеноструктурного анализа лежит явление дифракции рентгеновских лучей.

Основная задача РСА - определение кристаллической структуры минерала. Для того чтобы установить кристаллическую структуру минерала, необходимо дать полную характеристику ее элементарной ячейки (элемента повторяемости): определить ее сингонию, пространственную группу симметрии, которой подчинено расположение атомов, ионов в элементарной ячейке, ее размеры (линейные и угловые параметры), координаты атомов в ячейке, межатомные расстояния [15, 16].

Разработаны различные методы рентгеновского исследования, каждый из которых позволяет получать специализированную информацию. Самый первый рентгеновский метод – метод Лауэ – используется для определения структур кристаллов. Однако это достаточно сложный процесс. Информация, получаемая при использовании метода вращения кристалла недостаточна для полного выяснения распределения атомов в кристалле. Чаще всего используют методы работы с порошком.

Взаимодействие рентгеновских лучей с кристаллом можно рассматривать как их отражение сериями параллельных атомных плоскостей и интерференцию отраженных лучей. При отражении от атомных плоскостей лучи интерферируют и ослабляют или усиливают друг друга. Отраженные лучи, максимальные по интенсивности, наблюдаются под определенным углом к плоскостям кристалла, обеспечивающим разность хода лучей, отраженных от смежных параллельных атомных плоскостей, равную целому числу длин волн первичного рентгеновского излучения. Математическое выражение этого условия - уравнение Вульфа-Брегга:

$$2d \sin \theta = n\lambda .$$

Где θ – угол Вульфа-Брегга, под которым лучи, отраженные атомной плоскостью, имеют максимальную интенсивность;

d – расстояние между отражающими атомными плоскостями (межплоскостные расстояния);

n – любое целое число;

λ – длина волны используемого рентгеновского излучения.

Схема явления иллюстрируется рисунком 7, из которого очевиден вывод уравнения. Формула Вульфа-Брегга позволяет, зная λ и определив θ по рентгенограмме, определить значение межплоскостных расстояний d , которые имеются в данной структуре.

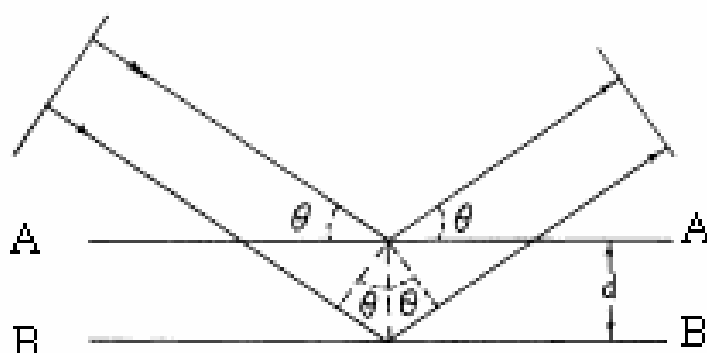


Рисунок 7 – Схема получения отражений от атомных плоскостей (А и В)

Для определения кристаллической структуры минерала необходимо проанализировать набор плоскостей, выявляющий правила погасания (отсутствия) некоторых из них, и интенсивность отражений на рентгенограмме. Для этого выполняют индцирование (обозначение индексами) отражающих плоскостей, которые определяют их пространственное положение в элементарной ячейке относительно выбранных в ней координатных осей (h, k, l – индексы Миллера).

Расстояния l_i атома, принадлежащего ячейке, от начала координат принятой системы координатных осей в единицах, кратные параметрам ячейки, определяются индексами Миллера (рисунок 8).

$$h = \frac{a}{l_x}, k = \frac{b}{l_y}, l = \frac{c}{l_z}.$$

Расстояние между соседними плоскостями $d_{h k l}$ равно длине перпендикуляра, опущенного из начала координат на плоскость, пересекающую оси x, y, z в точках $a / h, b / k, c / l$.

Форма кристаллической ячейки отражает зависимость между размерами элементарной ячейки, межплоскостными расстояниями d и индексами отражающих плоскостей h, k, l .

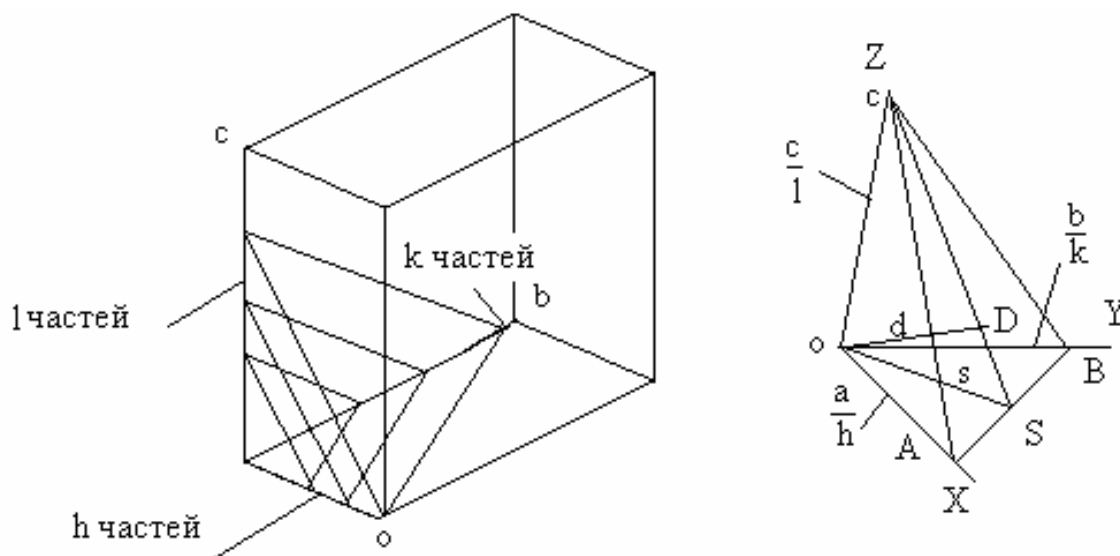


Рисунок 8 – Определение межплоскостных расстояний d через индексы Миллера h, k, l [12, 17]

Для того чтобы рассчитать размеры элементарной ячейки исследуемого кристаллического вещества, необходимо:

- снять его рентгенограмму;
- измерить значение брегговских углов θ , при которых появляются дифракционные отражения;
- рассчитать соответствующие этим углам межплоскостные расстояния и проиндцировать их [17].

Для подавляющего числа минералов созданы рентгенометрические определители, картотеки. Наиболее полной и постоянно пополняемой новым материалом является картотека Американского общества ASTM, известная под названием «ICPDS». Надежно проверенные диагностические характеристики некоторых групп минералов содержат рентгенометрические определители Е.К. Васильева.

Приборы, на которых выполняют РСА, называются дифрактометрами (например, Дрон – дифрактометр рентгеновский общего назначения, АПД – автоматический порошковый дифрактометр и др.). В комплект дифрактометров, как правило, входят:

- генераторное устройство с источником излучения (рентгеновской трубкой); катод, в качестве которого служит вольфрамовая спираль, разогреваемая электрическим током; катод является источником электронов в рентгеновской трубке. Материал анода (медь, молибден, железо, кобальт, хром и др.) определяет длину волны излучения;

- гониометрическое устройство, осуществляющее фокусировку рентгеновского пучка на поверхность образца и измерение углов падающего и дифрагированного лучей во время съемки;

- детектор излучения, соединенный с регистрирующим устройством – самопишущим потенциометром, компьютером и др.

Для анализа на дифрактометре используется плоский образец, спрессованный в виде таблетки, либо порошок, нанесенный на плоскую поверхность подложки. Анализируемую пробу тщательно растирают со спиртом в агатовой ступке. Высохшую смесь помещают в кювету, чтобы поверхность образца была ровной и совпадала с верхним краем кюветы.

После включения аппарата образец и счетчик поворачивают с заданными скоростями в горизонтальной плоскости вокруг вертикальной оси гониометра, при этом угол падения лучей на плоскость образца постепенно возрастает. Счетчик измеряет интенсивность дифрагированных лучей последовательно под разными все увеличивающимися углами.

Когда образец поворачивается, часть «отражающих» плоскостей кристаллитов, слагающих исследуемое вещество, проходит через положение, при котором выполняется условие Вульфа - Брегга.

Так как в процессе съемки счетчик вращается в два раза быстрее образца, то он пересекает все дифрагированные лучи. Показания счетчика регистрируются на синхронно движущейся диаграммной ленте. Интенсивность отраженных лучей прямо пропорциональна числу атомных плоскостей, попадающих в «отражающее» положение. Увеличению интенсивности дифрагированных лучей соответствует увеличивающаяся амплитуда отклонения от фоновой линии.

Поскольку отражение происходит в узких интервалах значений угла θ , то отклонения эти обычно имеют вид треугольника (пика). Центр тяжести такого треугольника и фиксирует угол θ , при котором определенная система плоскостей находится в отражающем положении. При фазовом (минеральном) анализе вместо центра тяжести пика определяют положение его вершины. Чтобы рассчитать значения угла θ , полученные значения необходимо разделить пополам, так как отметка углов обычно происходит через каждый градус поворота счетчика (угла 2θ). Определив угол θ с точностью до $0,01^\circ$ и зная длину волны излучения, по таблицам находят значения межплоскостных расстояний d для каждого пика и записывают их над вершинами (см. рисунок 9 ниже). Интенсивность самого мощного пика (I_{\max}) принимают за 10 или 100 единиц, интенсивность остальных (I_i) оценивается приблизительно в долях от этой величины [17]:

$$I_{i\text{отн}} = \frac{I_i}{I_{\max}}$$

Ниже показано как выглядят рентгенограмма α -кварца, снятая на дифрактометре ДРОН-2, рентгенограмма неподвижного объекта (лауэграмма), а также рентгенограмма вращения кристалла (рисунки 9, 10, 11).

В ряде переводных работ, а также в монографиях Бокия Г.В. и Порай-Кашица М.А. подробно рассмотрены теория и методика решения кристаллических структур.

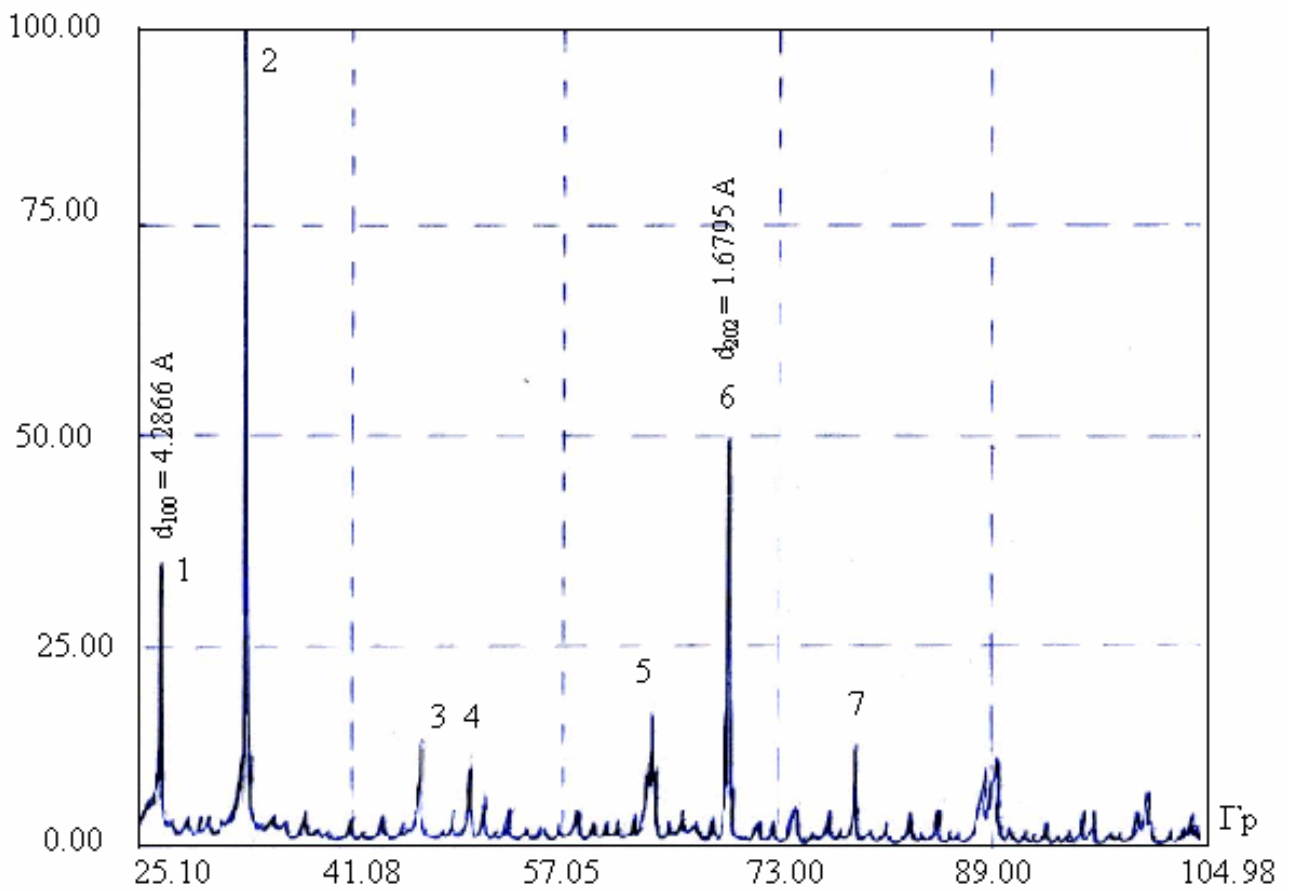
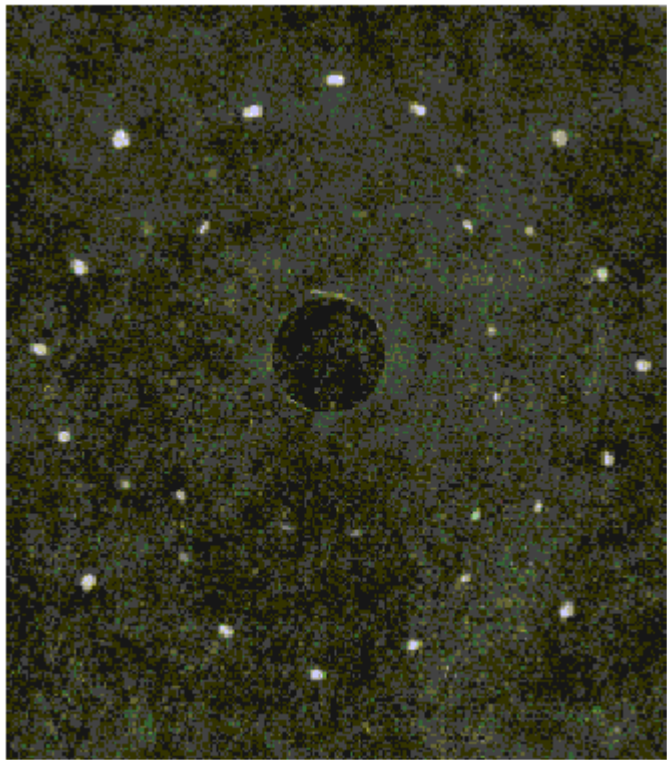
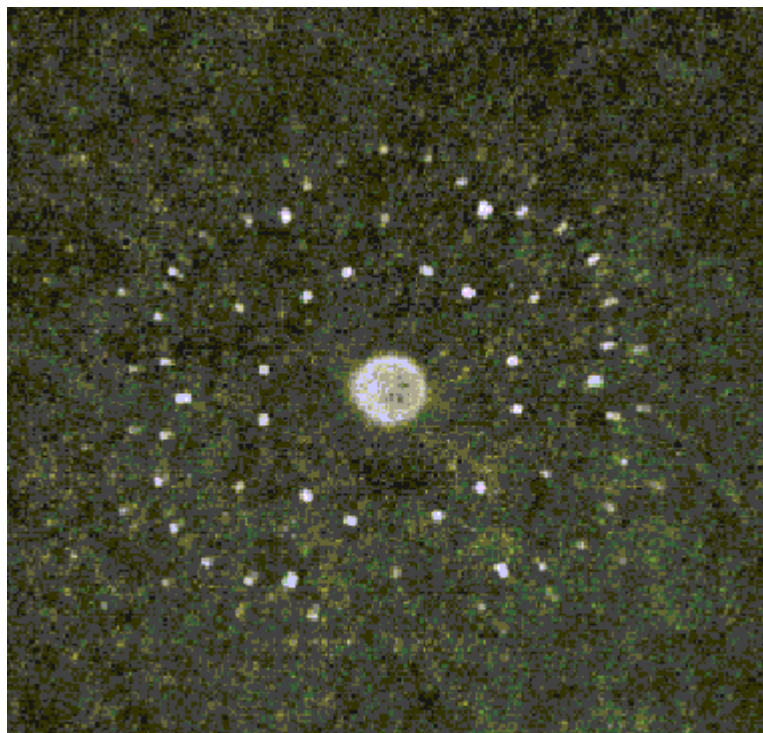


Рисунок 9 – Рентгенограмма α -кварца, снятая на FeK_{α} излучении [17]



а



б

а – лауэграмма каменной соли ($L_4 \perp$ лучу), б - берилла ($L_6 \perp$ лучу)

Рисунок 10 – Лауэграммы [15]

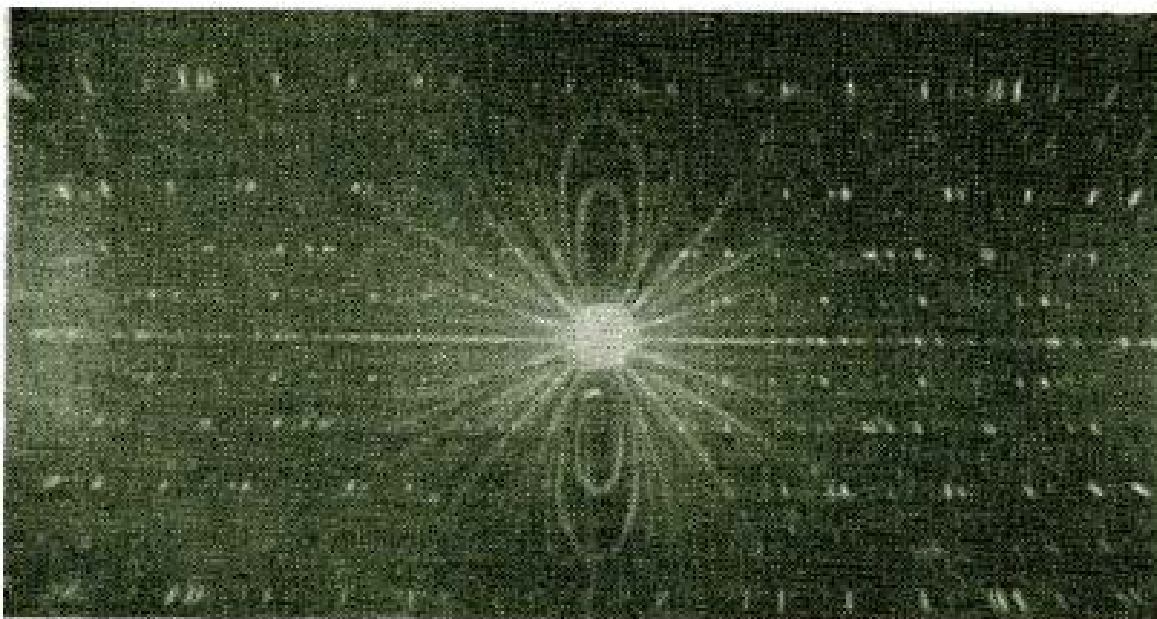


Рисунок 11 – Рентгенограмма вращения монокристалла берилла вокруг оси c [16]

Монокристалльные методы РСА находят применение при исследовании минералов в том случае, когда кристаллическая структура известна, но она в определенной мере идеализирована. Кристаллическая структура природного минерала может отличаться от ее идеализированной модели по многим параметрам. Выявление этих структурных и типоморфных особенностей и обеспечивает структурный анализ монокристаллов, анализ монокристалльных рентгенограмм, интенсивностей их рефлексов.

Рентгенографические исследования позволяют диагностировать минералы, изучать изоморфизм, определять дисперсность минералов и определять микронапряжения в минералах.

Итак, рентгенографические исследования позволяют надежно диагностировать минералы:

- 1) определять минеральный вид;
- 2) устанавливать минеральные разновидности;
- 3) выявлять структурные разновидности;
- 4) выявлять структурные и типоморфные особенности;
- 5) оценивать качественный и количественный состав изоморфных примесей;
- 6) выявлять степень упорядоченности структуры, ее совершенства и размеров элементарной ячейки.

Выявление структурных разновидностей минералов связано с выявлением их структурных типоморфных особенностей и важно при решении геологических и технологических задач. Структурное состояние полевого шпата, определяемое типом распределения Al и Si в тетраэдрических структурных позициях, зависит от условий образования и существования минерала. В частности, от степени упорядоченности в распределении Fe , Mn ,

Ta, Nb по катионным позициям в кристаллической структуре колумбит-танталита зависит поведение минерала в технологическом процессе.

Параметры элементарной ячейки зависят от типа и количества изоморфных примесей в минерале, определяющих качественную и количественную оценку состава минерала, а также тип связи между атомами. При изоморфных замещениях характер химической связи может меняться. При проведении рентгенографического анализа состава минерала необходимо предварительно выявить зависимость «состав-f (параметры)» в аналитической (уравнение) или графической форме [16].

При изучении изоморфизма или изоморфной емкости кристаллической структуры минерала выявляют:

- наличие непрерывных или ограниченных рядов твердых растворов между различными изоструктурными минеральными видами;
- характер распределения по структурным позициям замещающих друг друга ионов;
- характер зависимости параметров элементарной ячейки от количества изоморфной примеси (соблюдение закона Вегарда).

Если выявляется формирование серии изоструктурных фаз с закономерно и постепенно изменяющимися метриками или угловыми характеристиками элементарной ячейки, которое сопровождается непрерывное изменение состава от одного крайнего члена к другому, то это служит доказательством существования непрерывного изоморфного ряда (например, серии от флюорита CaF_2 до стронцианита SrF_2 , от уранинита UO_2 до торинита ThO_2 и др.). При этом изменение состава сопровождается увеличением размера a кубической элементарной ячейки (рисунок 12). В случае ограниченного ряда твердых растворов, изменение параметра элементарной ячейки наблюдается до определенного содержания изоморфного элемента, после которого либо формируется смесь двух изоструктурных фаз различного состава, либо проявляются структурные изменения. Например, в серии гётит FeOOH — диаспор AlOOH в диапазоне атомных долей от 45 до 65 % Fe на формульную единицу наблюдается разрыв ряда (рисунок 13). В серии колумбит – танталит при соотношении в минерале Nb : Ta ~1 формируется одна фаза с неупорядоченной кристаллической структурой типа иксиолита [16].

В случае изоморфных замещений ионов (как катионов, так и анионов) расселение их по той или другой структурной позициям может носить случайный, статистически неупорядоченный характер, а может быть подчинено определенной закономерности, тип которой определяется и составом минерала, и условиями его образования (генетическая информация). Характер упорядоченности отражается в дифракционной картине. Установление типа и степени упорядоченности структуры минералов, которые являются членами изоморфных серий, ведется по рентгенограммам монокристаллов и по дифрактограммам порошковых объектов, по метрикам элементарной ячейки и по интенсивности рефлексов.

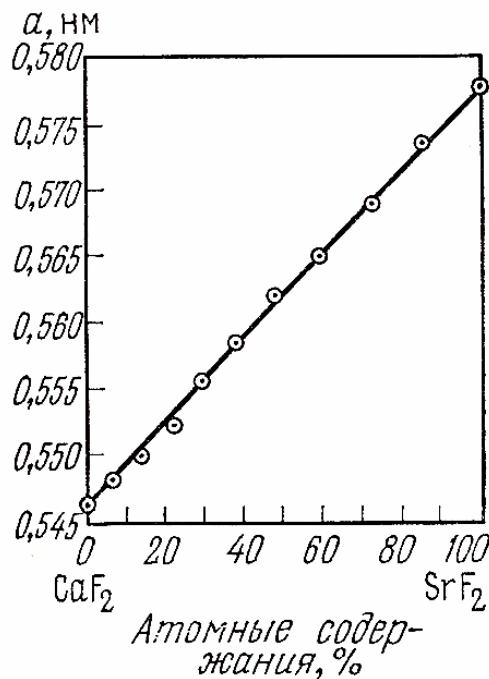


Рисунок 12 – График зависимости параметра элементарной ячейки (a) от состава соединения в ряду флюорит – стронцианит. По В.А. Франк-Каменецкому [16]

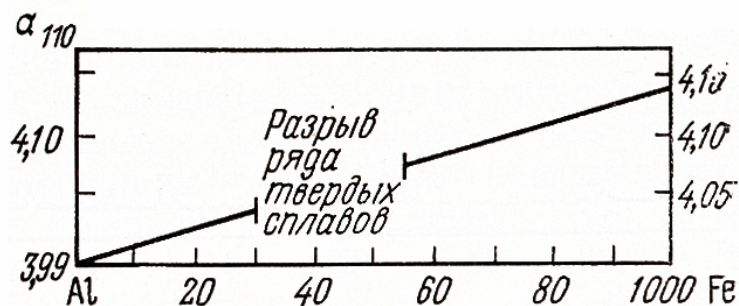


Рисунок 13 – График зависимости межплоскостного расстояния (110) от состава фазы в органическом ряду твердых растворов гетит-диаспор [16]

Зависимость определенной параметрической характеристики элементарной ячейки от содержания какой-либо изоморфной примеси определяют по сериям минералов с переменным составом. Эта зависимость выражается графически и может служить эталоном для определения содержания изоморфной примеси в минерале. Точность определения структурных параметров зависит от количества такой примеси в минерале. Например, чтобы обнаружить изоморфный алюминий в кварце, необходимо определять размеры элементарной ячейки минерала с погрешностью в 10^{-5} нм [16].

Изучение степени дисперсности (разброса размеров) кристаллитов минеральных образований базируется на зависимости характера дифракционного рефлекса от этой величины. В случае кристаллитов размерами порядка десяти микрометров дебаевское кольцо становится точечным, поскольку число кристаллитов недостаточно для образования конуса отраженными лучами. Если кристаллит имеет размер менее 0,1 мкм, то наблюдается уширение дифракционного луча. Это и используют в практике для определения величины кристаллитов минерала без растирания.

Если приходится иметь дело с крупными кристаллитами, фиксируют полное дифракционное кольцо и подсчитывается число отраженных лучей.

Природные углеродистые образования типа битумов считались аморфными. При их дифрактометрическом изучении обнаружили определенную степень порядка в их строении, присутствие в этих образованиях высокодисперсных фрагментов ароматического (графитового, пластинчатого) и алифатического (волокнистого) типа при величинах этих фрагментов в первые десятки нанометров. Дифрактограммы таких образований позволяют выявить:

- тип упорядоченности (слоистой, волокнистой);
- полуколичественно оценить соотношение ароматической и алифатической компонент;
- величину кристаллитов (степень дисперсности) этих компонент в исследуемом веществе.

Микронапряжения в структуре минерала – следствия воздействия на минералы внешних условий в процессе метаморфизма; при неоднородных прогревах или охлаждениях, при возникновении новых фаз (распад твердого раствора), при радиационном воздействии, когда в кристаллической структуре минералов происходят смещения ионов структурных частиц с их позиций. Для выявления и количественной оценки микронапряжений требуется оценить уширение дифракционного рефлекса, что позволяет получить информацию о том, насколько структура данного минерала совершенна [16].

Рентгенографический фазовый анализ

Два основных явления лежат в основе фазового анализа смеси кристаллических фаз рентгенографическими методами:

- 1) каждая кристаллическая фаза имеет свою индивидуальную дифрактограмму;
- 2) смесь кристаллических фаз характеризуется наложением (сложением) индивидуальных дифракционных картин. При этом наблюдается прямо пропорциональная зависимость интенсивности рефлексов каждой фазы от ее содержания в исследуемом веществе.

Дифрактометрия является оптимальным методом фазового анализа.

Сложение (аддитивность) дифракционной картины механической смеси кристаллических фаз затрудняет ее интерпретацию, поскольку может происходить перекрытие рефлексов различных фаз, что приводит к искажению

реального отношения интенсивностей, характеризующих конкретные фазы. Дифракционные рефлексы фаз низкого содержания могут стать незаметными. Чем больше фаз присутствует в пробе, тем труднее расшифровка дифрактограмм. Надежные результаты можно получить при анализе смеси, содержащей не более 6 - 8 компонентов, с содержанием каждого компонента выше его порога обнаружения. Порог обнаружения минерала изменяется в зависимости от состава и кристаллической структуры минерала, так как они определяют интенсивность рассеянного ими излучения, а также от общего фазового состава исследуемой пробы и от условий эксперимента.

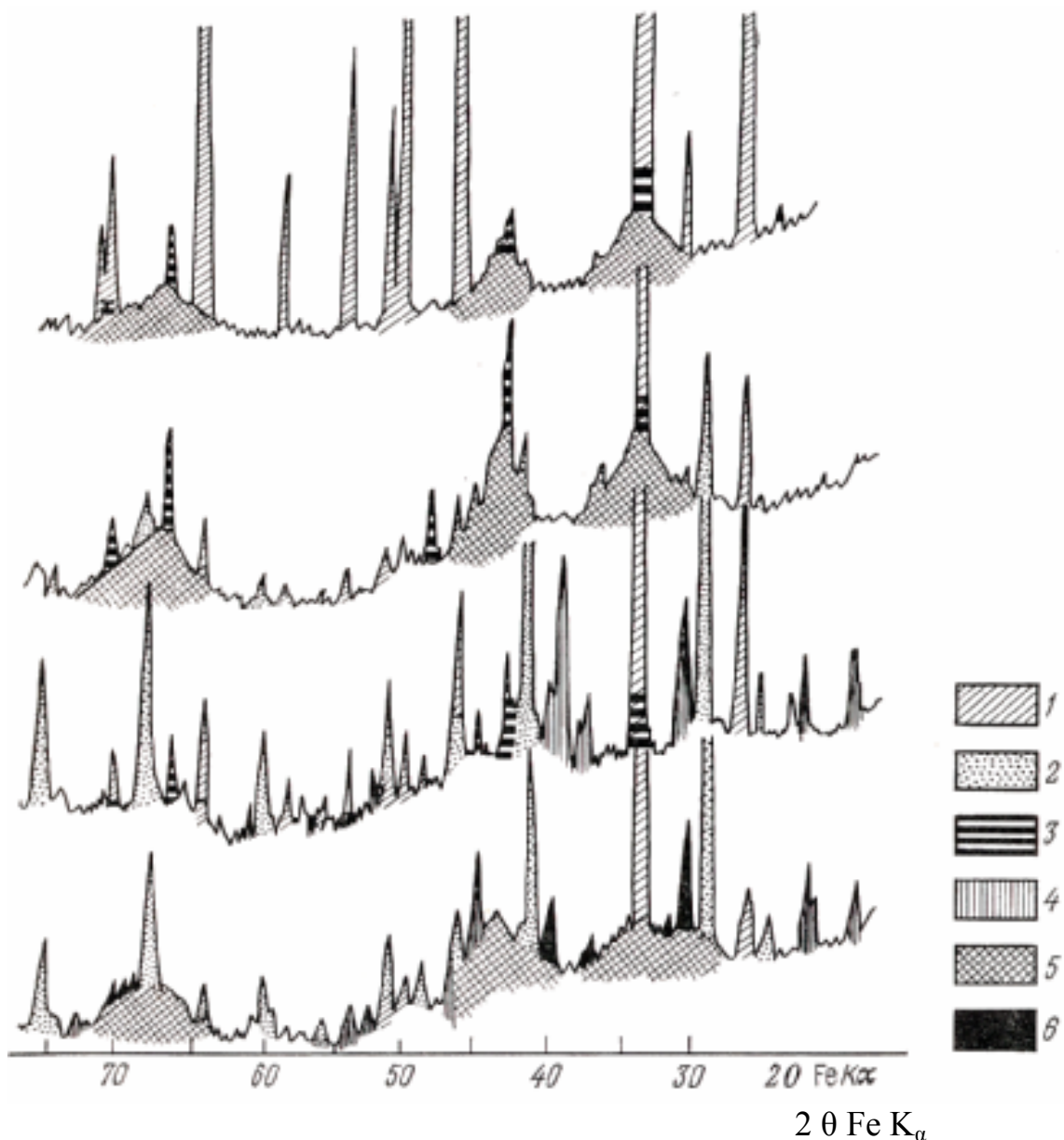
Порог обнаружения минералов находится в пределах от 0,5 до 3 % массовых долей. Для того чтобы обнаружить фазы низкого содержания, необходимо предварительно фракционировать (разделить на фракции по плотности) геологические объекты (породы, руды и т.д.).

Таким путем были выявлены минеральные формы олова, высокая степень дисперсности которых затрудняет их обнаружение [16]. Дифрактограммы гидростаннат-варламовитовых руд, на которых особо выделяются диффузные рефлексы высокодисперсного варламовита представлены на рисунке 14.

Рентгенографический фазовый анализ является основным методом определения минерального состава фосфоритовых и апатитовых руд [9]. На первом этапе идентифицируются все кристаллические фазы. Производится это обычным способом — путем сопоставления экспериментально полученных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных рефлексов с эталонными.

Минералы группы апатита надежно идентифицируются по порошковым рентгенограммам, характеризуясь интенсивным триплетом или дуплетом линий в области от $2,80 \cdot 10^{-10}$ до $2,62 \cdot 10^{-10}$ м. Различия между самими фосфатными минералами на рутинной порошковой дифрактограмме незначительны и для уточнения их кристаллохимических особенностей требуются более детальные исследования, например, определение параметров элементарной ячейки, об этом более подробно будет сказано ниже.

Примесные минералы в желваковых и песчаниково-зернистых фосфоритах представлены карбонатами (кальцит, доломит, сидерит), силикатами (кварц, полевые шпаты, глауконит), гидроокислами железа (гетит, лепидокрокит), сульфидами (пирит) имеют достаточно индивидуальные дифракционные картины, и их идентификация однозначно осуществляется при содержании фазы в исследуемом образце в пределах 1 - 3 %. При диагностике сидерита в смеси с минералами группы апатита требуется его концентрация не менее 10 %. Возможности рентгенографической идентификации малых содержаний гидроокислов железа также ограничены ввиду того, что они часто присутствуют в полуаморфном состоянии.



1 – кварц; 2 – гидростаннат; 3 – касситерит; 4 – малахит; 5 – варламовит;
6 – азурит

Рисунок 14 – Дифрактограммы гидростаннат-варламовитовых руд различного состава [16]

Исследованию изоморфизма в фосфатах кальция и выявлению зависимостей между составом и структурными параметрами посвящено значительное количество работ (Л.Г. Глинская и М.Я. Щербакова 1975, Л.М. Кривошукская 1976 и др.). Данные, приводимые авторами этих работ указывают на широкий спектр изоморфных замещений, как в катионной, так и в анионной частях структуры. Среди апатитовых минералов, слагающих фосфатное вещество фосфоритов, наиболее характерными являются, как известно, замещения PO_4^{3-} на CO_3^{2-} и F^- на OH^- , в результате чего образуется некая гамма фтор-гидроксил-карбонатапатитов.

При вхождении в структуру апатита углерода вместо фосфора наблюдается уменьшение параметра ячейки, а при замещении фтора на гидроксил – увеличение. В результате получается усредненная величина, характеризующая оба типа изоморфизма.

Для определения концентрации карбонат-апатита в корках выветривания редкометальных карбонатитах метод РКФА был использован в варианте метода внутреннего стандарта (корунда); в качестве аналитических рефлексов апатита были приняты отражения 002 и 300 [9].

Особого внимания заслуживает рентгенофазовый анализ различных глин. Известно, что глинистые образования имеют высокую степень дисперсности. Это затрудняет их оптическое изучение, а структурные трансформационные преобразования вообще можно определить только рентгенофазовым анализом [16]. При надежном анализе глин необходимо их освободить от породообразующих минералов (кварца, полевого шпата и др.) и проводить рентгенофазовый анализ на тонких (меньше 0,001 мкм) фракциях. Фазовому анализу подвергаются: 1) исходная проба; 2) тонкая фракция; 3) та же фракция ориентированная осаждением на предметное стекло для получения серии базальных (диагностических) рефлексов; 4) эта же фракция после насыщения этиленгликолем или глицерином; 5) после прокаливания при 550 - 570 °С на воздухе.

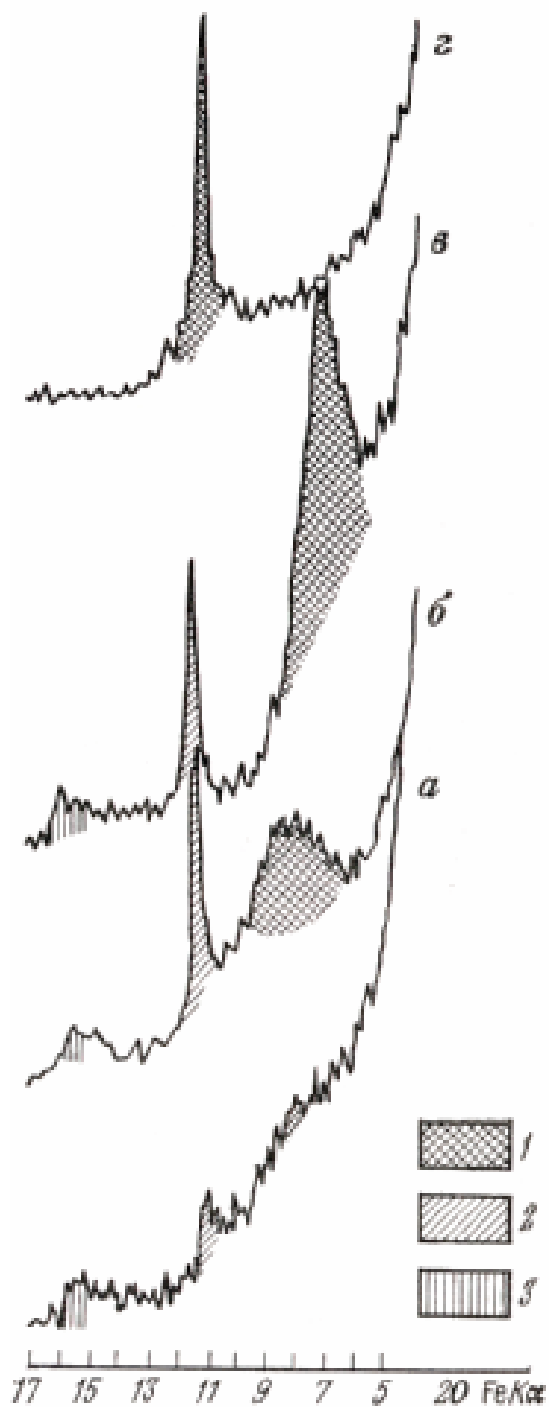
Рентгенофазовый анализ позволяет:

- определить основные минеральные компоненты исходной пробы;
- диагностировать слоистые силикаты;
- оценить степень упорядоченности смешаннослойных фаз и степень гидратированности слюд.

На рисунке 15 представлены фрагменты дифрактограмм одной пробы после указанных обработок, что позволило выявить в тонкой фракции содержание слюды и смешаннослойного хлорит-монтмориллонитового образования [16].

Рентгеноструктурный анализ также позволяет оценивать изменение структуры модифицированных монтмориллонитов по значениям величины первого базального рефлекса d_{001} , регистрируемого от воздушно-сухих ориентированных препаратов. В исходных пробах эта величина составляет около 1,4 нм, что характерно для нахождения в межслоевых промежутках преимущественно двух слоев молекул воды. Последнее наблюдается обычно в монтмориллонитах, в катионном обменном комплексе которых преобладают двухвалентные катионы. После различных режимов механической и химической активации бентонитовых проб значение d_{001} уменьшается до 1,24 нм, что присуще монтмориллонитам, в обменном катионном комплексе которых преобладают одновалентные (щелочные) катионы и в межслое формируется один слой молекул воды [18].

Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) базируется на том, что интенсивность дифракционной картины каждой фазы прямо пропорциональна ее содержанию в пробе. Соотношение интенсивностей рефлексов каждой фазы остается постоянным (как правило), но меняется их



1 - монтмориллонит; 2 – гидрослюда; 3 – каолинит; а – исходная проба; б – ориентированный препарат; в – он же после насыщения этиленгликолем; г – он же после прокаливания при 550 °С

Рисунок 15 – Дифрактограммы глинистой фракции (0,001мкм) пород гранитоидного типа [16]

абсолютная величина. Эта величина определяется содержанием минерала в образце и общим фазовым составом образца.

Рентгенографическое определение содержания отдельных минеральных фаз в глинах носит полуколичественный характер. Это объясняется структурным несовершенством этих фаз и другими причинами.

Метод применяют для приближенной количественной оценки содержания монтмориллонита в глинах. Он основан на зависимости интенсивности дифракционного рефлекса 060 монтмориллонита от его содержания в исследуемом образце. При этом пользуются методом внутреннего стандарта с применением корунда в качестве стандартного вещества. РФА позволяет определять содержание монтмориллонита в породе от 50 % и более. При меньших содержаниях полезного компонента используют специфические приемы пробоподготовки, съемки, расшифровки рентгенограмм глинистых объектов (определение относительных концентраций глинистых минералов по анализу интенсивностей базальных рефлексов от ориентированных препаратов).

Рентгенографический анализ также позволяет оценивать изменение структуры модифицированных монтмориллонитов по значениям величины первого базального рефлекса 001, регистрируемого от воздушно-сухих ориентированных препаратов [18].

Метод РКФА можно применить в принципе к объектам любого типа. Данный метод позволяет определять содержание всех раскристаллизованных фаз, содержание которых выше их порога обнаружения, т.е. обнаруживающих себя на дифрактограмме, оценивать качество руды, использовать при минералогическом картировании геологических объектов. Метод применим для оценки всех раскристаллизованных фаз, т.е. фаз, величина кристаллитов которых более 0,01 мкм (более высокодисперсные фазы рентгеноаморфны) (Сидоренко, 1985). Ниже приведены результаты рентгеноструктурного анализа золото-сульфидных прожилково-вкрапленных руд (см. таблицу 8).

Таблица 8 – Результаты рентгеноструктурного анализа золото-сульфидных прожилково-вкрапленных руд (по данным компании «Вотемиро», Хасанов, 2006 г.)

№ п/п	Минеральный состав (прибл. вес. %)						
	Кварц	Каолинит	Слюдистый минерал	Хлорит	Полевой шпат	Пирит	Гетит
10	28	63	9		1		
14	34	58	6		2		
16	30	65	4		1		
17	81	11	2	Наличие	1	4	
18	46	52	1	Наличие	1	1	
19	45	44	Следы	Наличие		10	
20	50	30	5	Наличие		15	

Примечание - Анализ проб проводился в лаборатории физических методов исследования минерального сырья в Институте минералогии УрО РАН, аналитик П.В. Хворов.

Метод рентгеноструктурного анализа применяется к решению следующих задач:

- 1) определение структурного состояния минералов;
- 2) минералогическое картирование геологических объектов;
- 3) отработка оптимальных схем технологической переработки минерального сырья и решения конкретных геологических задач.

Так Г.К. Кривоконева и Г.П. Токсубаева в 1971 году выявили многостадийность (этапность) формирования Бом-Горхонского массива с помощью рентгенографического анализа структурного состояния полевых шпатов. Г.К. Кривоконева и А.А. Ашихмин в 1976 году сделали вывод о наложенном характере рудной минерализации на примере редкометалльного рудопроявления, так как структурное состояние полевых шпатов вмещающих пород и рудного тела оказались аналогичными.

В.В. Матиас провел минералогическое картирование и представил графически пространственное распределение минералов на некоторых месторождениях Сибири, используя количественный рентгеноструктурный фазовый анализ гранитоидов. РКФА позволил И.В. Кириченко откартировать железорудное тело одного из месторождений Центрального Казахстана.

Качественный рентгенографический фазовый анализ является основным методом определения минерального состава баритовых руд [8]. Идентификация всех кристаллических фаз производится обычным способом – путем сопоставления экспериментально полученных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных рефлексов с эталонными. Эталонные данные для важнейших минералов баритовых руд – справочные данные.

Идентификация барита, доломита, кальцита – основных минералов карбонатно-баритовых руд, а также спорадически встречающихся баритокальцита и виверита не представляет особых трудностей ввиду индивидуальности их дифракционных картин и отсутствия перекрывания ключевых рефлексов.

Наибольшие трудности возникают при дифрактометрическом определении железосодержащих минералов: пирита, гематита, гетита. Если пирит или гематит находятся в исследуемом образце в количестве меньшем 10 %, то рентгенографически они могут не проявляться ввиду тесного совпадения углового положения наиболее интенсивных рефлексов этих минералов с сильными рефлексами барита и доломита. Степень разрешения перекрывающихся линий, зависит от температурных параметров съемки.

Анализ можно проводить на дифрактометрах любых моделей серии «ДРОН», наиболее подходящим является медное излучение.

Для баритовых руд кварц-гидрослюдисто-баритового минерального типа (месторождения Толчеинское, Кутень-Буйлукскон) характерна значительная примесь тонкодисперсных слюд (серицита) и глинистых минералов. Дифрактометрическая идентификация слоистых силикатов и, в первую очередь, глинистых минералов требует использование специальных методических приемов препарирования, съемки и интерпретации экспериментальных данных. Глинистые минералы, входящие в состав баритовых руд данных месторождений, представлены смесью слюды и каолинита, что устанавливается по наиболее интенсивным базальным рефлексам этих минералов.

Определение концентраций основных минералов баритовых руд методом РКФА производится с использованием внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта берется корунд, аттестованный согласно стандарту [8].

2.2 Электронография

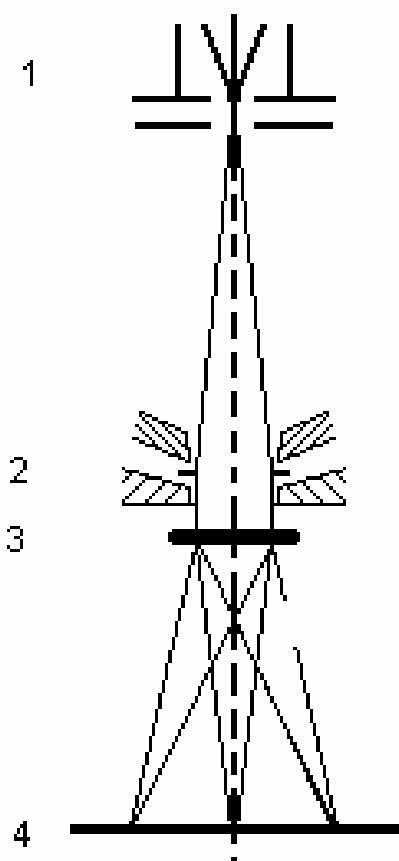
Электронография - это метод исследования вещества, основанный на явлении дифракции электронов. По назначению он подобен рентгенографии, но имеет специфические особенности и возможности, обусловленные физической природой лучей и характером их взаимодействия. Электронография исследует разнообразные тонкие пленки, поверхности твердых тел, молекулы газа. Электронография с высокой энергией электронов применяется при изучении минералов.

На рисунке 16 приведена схема дифракции электронов, которая реализуется в вакуумном пространстве прибора и дополнительными узлами, совершенствующими процесс дифракции [16].

При электронографических исследованиях использовались разные приборы типа ЭМ-4 и ЭГ, электронографы ЭР-100, ЭРМ-100.

Сейчас используют трансмиссионные электронные микроскопы ТЭМ при выполнении микродифракционных исследований. Имеющаяся в них промежуточная линза может переносить на экран изображение и дифракционную картину образца.

При исследовании минералов в качестве препаратов используют выделяемые из суспензий тончайшие осадки дисперсного вещества на пленки-подложки. В приготовленных таким образом препаратах неизометричные частицы ориентированы определенным образом. Пластинчатые частицы ориентируются параллельно подложке наиболее развитой гранью, а игольчатые – вдоль направлений оси удлинения. Изометричные частицы ориентируются произвольно.



1 – источник электронов и диаграмма; 2 – конденсорная линза; 3 – препарат; 4 – плоскость детектора дифракционной картины

Рисунок 16 – Схема дифракций электронов [16]

После снятия электронограммы необходимо произвести расчеты. При расчете электронограммы используют образ обратной решетки. Ее параметры связаны определенными соотношениями с параметрами исследуемой кристаллической («прямой») решетки. Необходимо учесть и то, что электронограмма дает изображение, проходящего через нулевой узел плоского сечения обратной решетки, перпендикулярное первичному лучу электронов. Описание экспериментальной методики по электронографии можно найти в книгах и руководствах по этому вопросу [16, 19].

Метод электронографии используют при исследовании нерудного сырья. Сюда относятся различные слоистые силикаты, например, слюды, каолиновые и серпентиновые минералы, пирофиллиты, тальки, смектиты и хлориты как составляющие глин и как самостоятельные объекты. Изучаются и минералы со слоистой или псевдослоистой структурой (графит, молибденит, астрофиллит и др.). Изучение этих минералов электронографией оказалось очень эффективным ввиду их разнообразия, широкого распространения в природе. Электронография позволяет также решать задачи, выходящие за рамки рентгеновского метода.

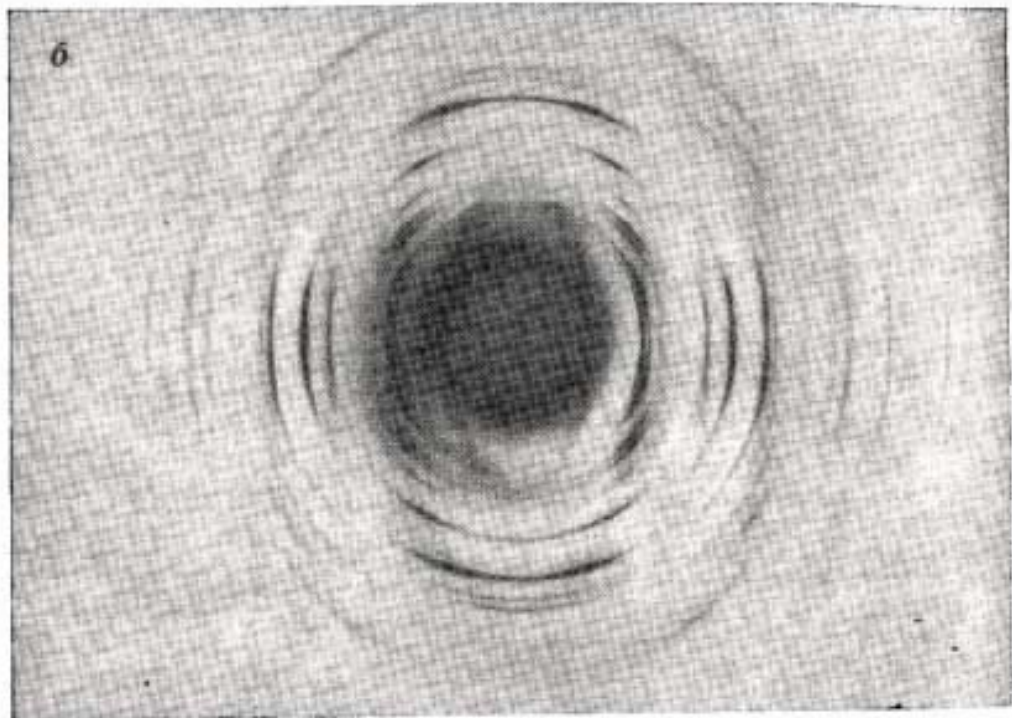
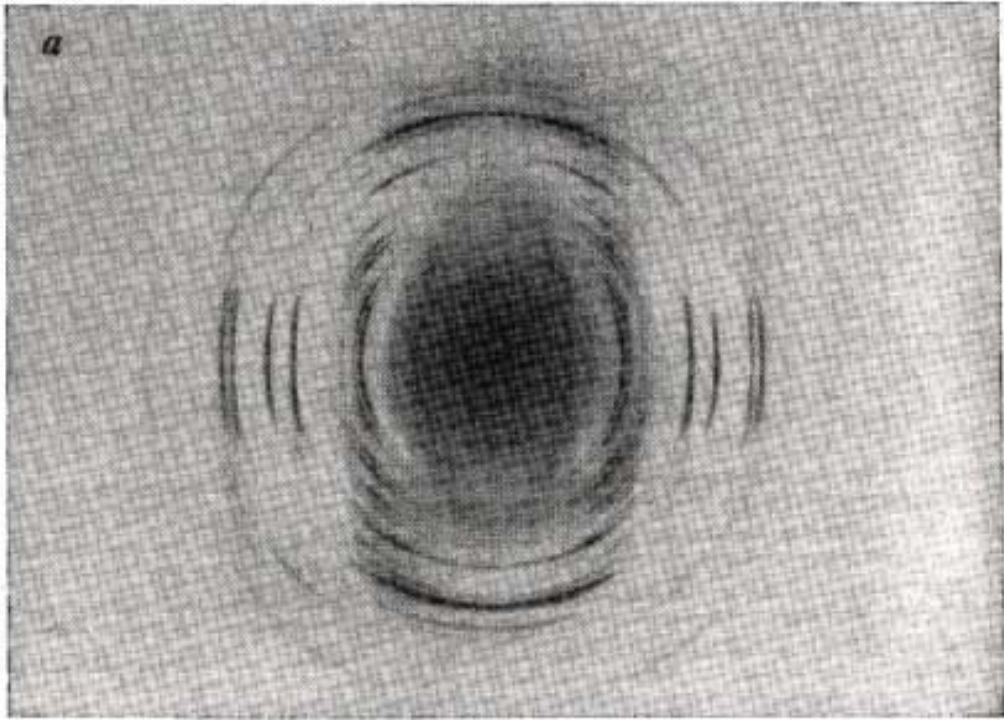
Примером может служить исследование феррипирофиллита [16]. На электронограммах исследованных образцов воспринимаются визуально: 1) мономинеральность объекта; 2) принадлежность данного минерала к классу слоистых силикатов; 3) тип слоев (2:1); 4) их диоктаэдричность; 5) расположение слоев по пирофиллитовому закону; 6) двухслойная моноклинная политипная модификация. Достаточно простые измерения позволяют определить параметры решетки, которые близки, но все же существенно отличаются от характерных параметров для талька. При расшифровке характерных параметров необходимо учитывать результаты химического. Интерпретация электронограмм позволяет:

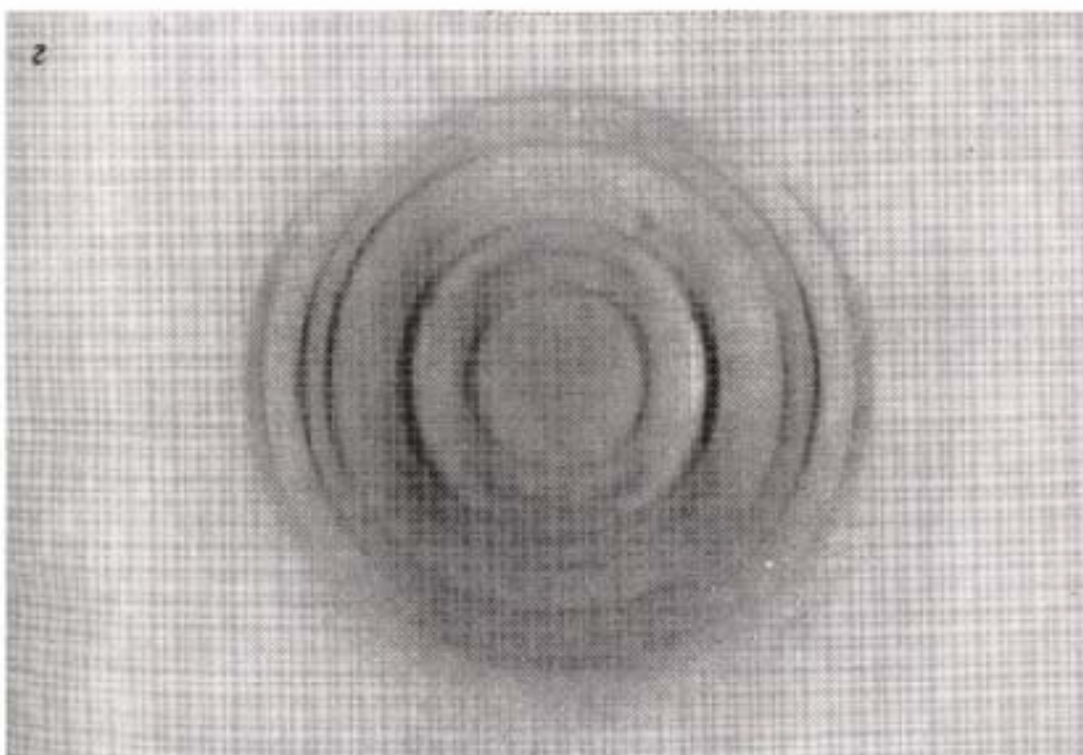
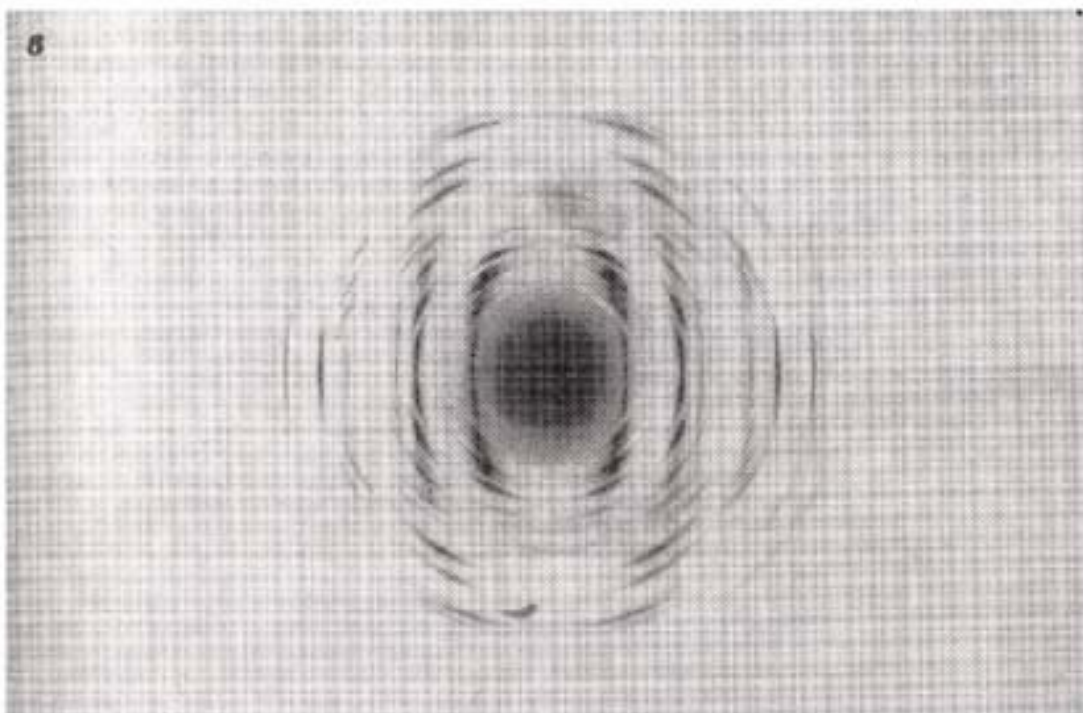
- 1) идентифицировать слоистый силикат;
- 2) определить политипию минерала;
- 3) установить структурную модель минерала.

На рисунке 17 приведены электронограммы текстур пирофиллита, талька, селадонита и феррипирофиллита. Для всех слоистых силикатов характерна определенная совокупность эллипсов. Во время эксперимента при одинаковых условиях наблюдаемые ограниченные различия длин малых осей эллипсов, соответствуют изменениям параметров a , b в установленных для слоистых силикатов пределах. Как видно из рисунка, различия между ди- и триоктаэдрическими слоистыми силикатами выражаются в соотношениях интенсивностей шестого и седьмого эллипсов, наблюдаемых в электронограммах пирофиллита и талька: у триоктаэдрических силикатов рефлексы седьмого эллипса проявлены слабее. Анализ электронограмм позволил Звягину с соавторами (1971) не только установить пирофиллитоподобную структуру исследуемого вещества, но и определить конкретное расположение слоев, однозначно характерное только для одной из трех возможных политипных модификаций.

Электронография дает структурную характеристику тонкой фракции вещества, если вещество неоднородно по величине частиц. Структурная характеристика отражает особенности решеток по трем измерениям. Микродифракция позволяет выявить локальную двухмерную структурную характеристику. Но чаще всего микродифракция используется для установления однородности или неоднородности минералов. В локальных участках проявляются тонкие структурные изменения, фиксируется более высокая степень упорядоченности, обнаруживаются черты кристаллического состояния, когда вещество в целом аморфное.

С использованием метода электронографии в сочетании с методами аналитической сканирующей электронной микроскопии и аналитической просвечивающей электронной микроскопии С.В. Титковым с соавторами (2006) исследованы микронные включения в темно-серых кристаллах алмаза из кимберлитов Якутии. Включения диагностировались не только по составу (см.





а - электронограммы пирофиллита, б - талька, в - селадонита, г - феррипирофиллита

Рисунок 17 – Электронограммы текстур слоистых силикатов [16]

раздел 2.3) но и по структурным характеристикам, полученным при анализе электронограмм (рисунок 18).

В целом, электронография позволяет решать следующие задачи.

1 Определение кристаллических структур минералов при анализе электронограмм текстур. Монокристаллы тонко-дисперсных глинистых минералов – селадонита и каолинита и слюд – мусковита и флогопита практически невозможно выделить для рентгеновского структурного анализа. С помощью электронограммы текстур можно получить полезные сведения о таких существенных структурных особенностях слоистых силикатов, как величина дитригонального разворота тетраэдров, сплюснутость октаэдров, смещения атомов из идеальных положений. При анализе трехмерных наборов интенсивностей и можно уточнить кристаллические структуры, характеризующие разнообразные диоктаэдрические слоистые силикаты. Таким путем описаны структуры ранее не известных слоистых силикатов, чампанита и бисмутоферрита. В частности, были установлены пределы вариаций длин связей $Si - O$, являющихся показателем устойчивости и фактором распространенности кристаллических структур слоистых силикатов [19].

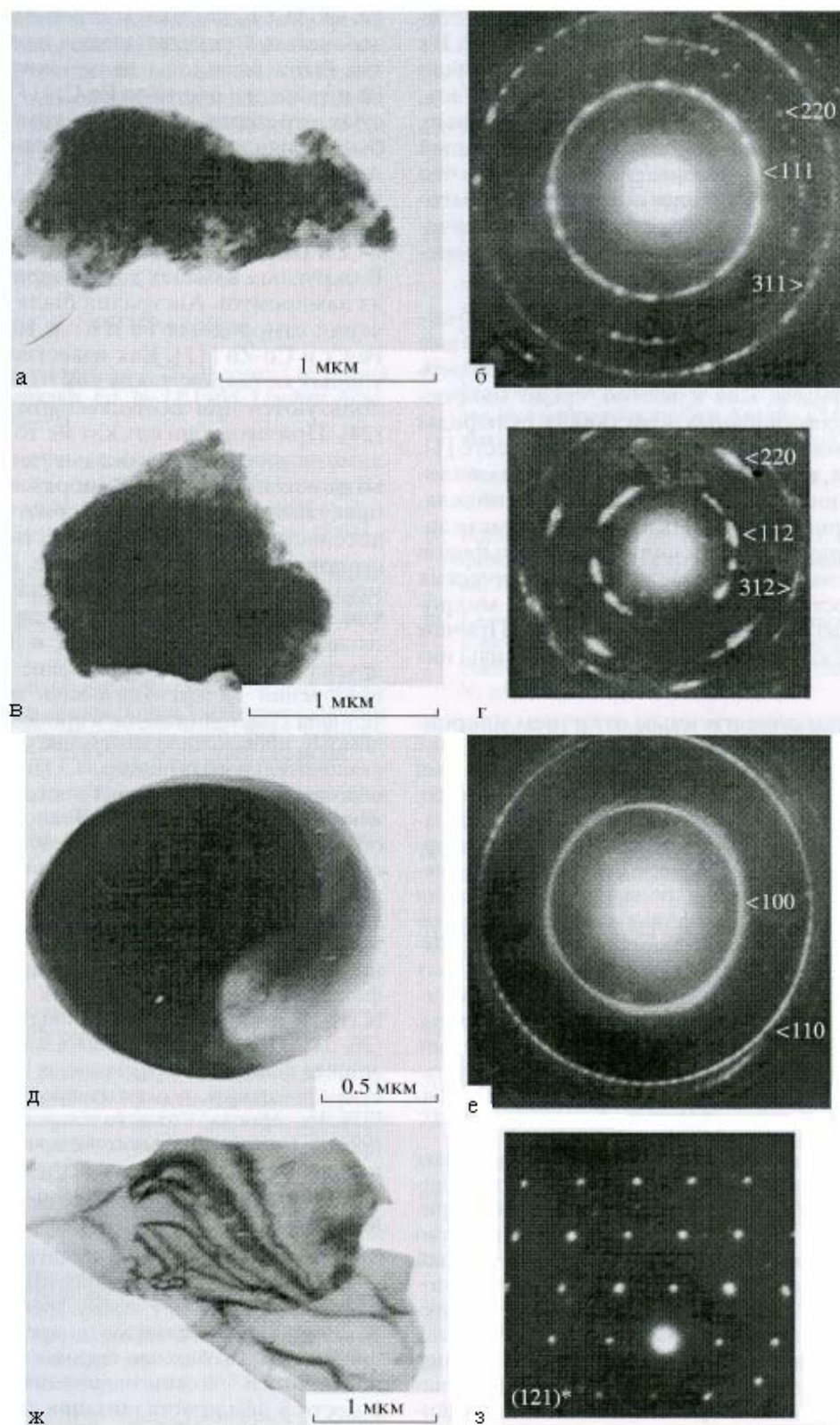
2 Исследование политипии минералов. Метод позволил проанализировать политипное разнообразие почти всех слоистых силикатов [19]. Известно большое разнообразие теоретических типов хлоритов (минералов из чередующихся трехэтажных и одноэтажных октаэдрических слоев). Однако очень редко встречаются трехмерно строго упорядоченные структуры. Одна из таких структур была обнаружена в продуктах изменения бокситов по электронограммам от текстур [16].

При исследовании псевдослоистых Ti-силикатов – астрофиллитов использование электронограмм от текстур позволило сделать вывод о политипных модификаций с разнообразием триклинных и моноклинных ячеек, и внести определенность в трактовке соотношений между результатами рентгеноструктурных исследований астрофиллита, выполненных разными авторами.

Метод был также применен при исследовании политипии молибденита и графита. В природных и синтетических образцах идентифицированы лишь 2 из 5 выведенных политипов молибденита.

3 Идентификация минералов. Электронографическая диагностика выявляет индивидуальные отличия (степень упорядоченности, искажения решеток и т.д.), свойственные некоторым образцам. Электронографически было установлено структурное своеобразие галлуазита, чампанита, феррипирофиллита, цинальсита и других.

Микродифракция электронов широко используется в структурной минералогии. Картины микродифракции электронов, полученные от микромонокристаллов или локальных поликристаллических участков, помогали решению ряда задач структурной минералогии.



самородное железо (а, б), халькопирит (в, г), графит (д, е), кальцит (ж, з)

Рисунок 18 - Электронно-микроскопические изображения и микродифракционные картины включений в алмазах [20]

Значительный эффект был получен при изучении гидроокислов железа, считавшихся аморфными. Это позволило Ф. В. Чухрову идентифицировать

новые минералы – ферригидрит и фероксигит, для которых в результате интерпретации их электронограмм от текстур и микродифракционных картин были предложены структурные модели в виде каркаса из Fe-октаэдров, имеющих периоды в четыре и два слоя гексагональной плотной упаковки O, OH, H₂O.

Микродифракция электронов дала поразительные результаты в исследовании гибридных минералов, состоящих из разных слоев (бруситоподобных и сульфидных), присущих совсем разным минералам, но закономерно чередующихся в единой последовательности, образуя как бы две вложенные друг в друга структуры, с разными периодами *a* и *b* и единым *c*. Анализ интенсивностей точечных рефлексов был успешно применен для построения проекций структур на плоскость, параллельную слоям, выявивших различные узоры распределения вакантных позиций катионов, характеризующихся разными ячейками, находящимися в рациональных соотношениях друг с другом и с некоторой минимальной субъячейкой.

Сверхрешетки и новые структурные разновидности минералов выявлены этим методом при исследовании системы оксидов и гидроксидов марганца (тодорокита, бернессита) [16].

2.3 Электронная микроскопия

Электронная микроскопия (ЭМ) широко применяется при исследовании микростроения, фазовой и элементной гетерогенности твердых тел (минералов).

Метод позволяет получить не только высококачественное изображение наблюдаемого объекта, но и количественную информацию об особенностях его строения. Современный электронный микроскоп превратился из прибора для исследования наблюдений в прибор для измерения и анализа.

Отметим основные направления в развитии электронной микроскопии [16]:

- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), включающая микродифракцию;
- растровая (расфокусированная, развертка в растр) электронная микроскопия (РЭМ) с микрозондовым анализом;
- электронная микроскопия - микрозондовый анализ (ЭММА), которые взаимно дополняют друг друга.

Электронный микроскоп-микроанализатор – это прибор, который совмещает в себе рентгеновский микроанализатор и электронный микроскоп. Принцип работы микроскопа основан на том, что узкий пучок электронов, сформированный системой электронных линз, падает на тонкий объект, изображение которого сформировано на флуоресцирующем экране, и возбуждает в нем рентгеновское излучение. Это характеристическое излучение используется для рентгеноспектрального анализа химического состава исследуемого участка микрообъекта (1,5 мкм²), а часть электронов, прошедших через объект, при помощи линз создает на флуоресцентном экране

увеличенное изображение объекта. Иницируемое рентгеновское излучение характеризует элементы, имеющиеся в извлеченной на реплику частице, в участке ультратонкого среза анализируемого препарата, бомбардируемого электронами. Интенсивность характеристического излучения исследуемых объектов, как известно, пропорциональна содержанию анализируемого элемента в исследуемом образце, что позволяет количественно определять элементы от бора до урана в микрообъектах.

С помощью растрового электронного микроскопа дают характеристику гетерогенным минералам и их поверхности; проводят качественный и количественный анализ объекта и топографию поверхности.

Электронно-оптическая система микроскопа вместе с изучаемым образцом помещаются в глубокий вакуум, так как электронный пучок поглощается воздухом. Изучаемый образец должен быть прозрачным для электронов [16].

Широко используются отечественные (РЭМ-100 и РЭМ-200) и зарубежные (Тесла, Чехия и др.) сканирующие микроскопы. Микроскоп РЭМ-200 включает универсальный столик объектов, который наклоняет объекты от плюс 50° до минус 45° , совершает поворот вокруг оси на 360° . Регистрация вторичных электронов осуществляется с помощью сцинтилляционного счетчика и коллектора электронов. Камера объектов предусматривает установку дополнительных детекторов и спектрометров для регистрации вторичного излучения. Допускается установка приставки для рентгеновского микроанализа. На практике используются микроскопы и ряда фирм Японии, ФРГ, Англии.

В развитии электронной микроскопии наблюдается тенденция к созданию различных спектрометрических методов. Базовые модели электронных микроскопов оснащаются различного вида приставками для электронной микроскопии, ОЖЕ-спектрометрии, масс-спектрометрии, рентгеновского микроанализа на основе волновой и энергодисперсии, а также приставкой для сканирования электронного луча. Практически для всех перечисленных приставок требуется математическая обработка результатов, поэтому электронные микроскопы комплектуются ЭВМ.

В качестве примера можно рассмотреть сканирующий электронный микроскоп CamScan MX 2500S с рентгеновским микроанализатором и катодолюминесцентным детектором [21]. Цифровой сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) CamScan MX 2500S (CamScan Electron Optics, Ltd, UK) предназначен для наблюдения микрообъектов при увеличениях от 8х до 500'000х, исследования их топографии (морфологических элементов поверхности), фазовой неоднородности и позиционирования электронного пучка для последующих рентгеновских и катодолюминесцентных измерений. Детектор вторичных электронов (SE) Эверхарта-Торнли предназначен для регистрации низкоэнергетических вторичных электронов, формирующих топографическое изображение (с разрешительной способностью меньше 3 нм при 30 кВ ускоряющего напряжения). Детектор обратнорассеянных электронов (BSE) позволяет выявить фазовую неоднородность объекта.

Для проведения электронно-зондового микроанализа СЭМ оборудован системой INCA Energy 200 с энергодисперсионным спектрометром фирмы Oxford Instruments, позволяющей определять химический состав объекта в широком элементном диапазоне (от В до U). Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия используются для решения широкого спектра задач:

- качественная диагностика и определение химического состава пороодообразующих и аксессуарных минералов (от 3 мкм);
- определение распределения элементов (профилирование вдоль выбранной линии или сканирование по площади с получением картин распределения заданных химических элементов);
- исследования поверхностей;
- анализ изменения концентраций компонентов вблизи границы раздела между фазами (геохимические и термодинамические задачи);
- система анализа изображения (в режиме обратно рассеянных электронов) позволяющая проводить экспресс-диагностику компонентного состава анализируемого объекта, например состава горной породы в объемных процентах слагающих ее минералов.

Входящий в комплект СЭМ катодолюминесцентный детектор CLI/QUA 2 существенно расширяет возможности электронной микроскопии. Основной причиной катодолюминесценции в минералах является присутствие в кристаллической решетке микропримесей редкоземельных элементов (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Th^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} и Mn^{2+}).

В случае неравномерного вхождения микропримесей в процессе кристаллизации минералов, даже тончайшие зоны роста кристаллов будут иметь разные характеристики катодолюминесцентного спектра, что делает эти зоны визуально различимыми и позволяет выявлять внутреннюю морфологию кристаллов и эволюцию ростовых форм.

С помощью детектора качественно определяется, какими именно микропримесями обусловлена катодолюминесценция в той или иной зоне кристалла. Явление катодолюминесценции возникает в минералах, не содержащих главных окислов (FeO , MgO и т. д.) в главенствующих позициях, т. к. они являются гасителями такого вида люминесценции. Главными объектами катодолюминесцентного изучения являются алмазы, цирконы, флюориты, апатиты, карбонаты, полевые шпаты и бариты.

Методы ЭМ используются для исследования минерального сырья с целью его комплексного изучения, при постановке экспериментов моделирования процессов минералообразования, выявлении процессов накопления и миграции полезного компонента, синтеза минерального сырья, а также при выявлении форм вхождения элементов в состав минералов и решении ряда других вопросов.

При решении изотопно-геохимических и геохронологических задач растровая электронная микроскопия и катодолюминесценция играют важнейшую роль на этапе предварительного минералогического изучения вещества. Эти методы позволяют окончательно определиться в выборе

наиболее корректного и эффективного метода изотопного анализа, а также выделить подходящие для исследований участки образца.

Информация, получаемая при изучении минералов с помощью растровой и просвечивающей ЭМ, огромная и разнообразная. Рассмотрим кратко **возможности** электронно-микроскопического метода исследования.

Морфометрия минералов. С помощью ЭМ можно определять размер и форму зерен (от целых мкм до десятых долей нм), кристаллографическую огранку зерен, их взаимную ориентацию и т.д. Эти данные используют для выявления вопросов генезиса. Размер зерен, слагающих индивиды, иногда позволяет судить о скорости охлаждения минералов и условиях их кристаллизации при эндогенном рудообразовании.

При определении возможности фильтрации растворов через породу большое значение имеют следующие факторы: характер межзернового пространства, взаимная укладка блоков, кристалломорфность пелитовой составляющей, пористость агрегатов

Важную роль играет выявление процессов образования новых минеральных фаз при растворении и переотложении вещества минералов. Прослеживаются пути микромиграции элементов, накопления, устанавливается возможность выноса-привноса микрокомпонентов за пределы индивида. Это имеет большое значение при изотопных исследованиях, когда содержание определенного компонента в матрице акцессорного минерала определяет возраст вмещающей породы.

Кристаллохимические особенности. ЭМ позволяет выявлять формы нахождения полезного компонента в геологических объектах (связь полезного компонента с матрицей вмещающего субстрата). Сочетание с другими методами позволяет выявить следующие формы связи [16].

1 – Тонкодисперсные фазы размером в несколько элементарных ячеек. Чаще всего объектами таких исследований являются осадочные породы, а также окисленные или разрушенные минералы, метамиктные обособления, вулканические стекла и др. Информация позволяет судить о характере процесса осадконакопления и последующего метаморфизма осадочных пород.

2 – Рассеянные микрофазы – микровключения в породах и минерале. Их взаимосвязь с вмещающей матрицей, характер их обособления позволяют сделать вывод о характере данных микровключений.

3 – Фазы газожидких включений, которые образовались в результате вскрытия при раскалывании минерала. Определяя фазовый и элементный состав включений, можно выявить состав маточных растворов, температуру образования минералов и горных пород.

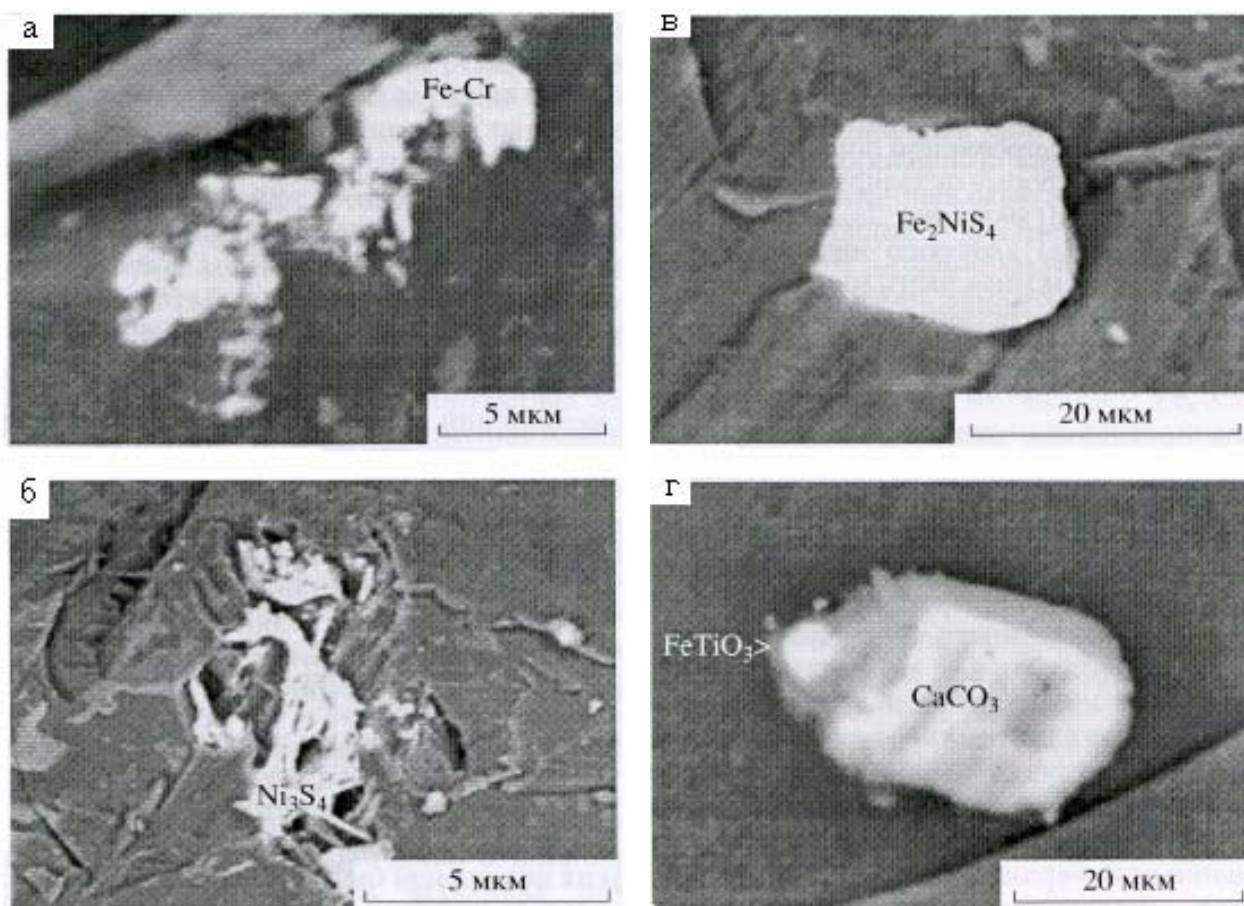
4 – Сорбционную форму связи полезного компонента с матрицей, что позволяет судить о путях привноса, характере накопления и перераспределения этих элементов-примесей, миграции изотопов и т.д. Тяготение примесей к трещинкам указывает на их наложенный, пострудный характер, а распределение их по границам неразрушенных блоков – о пострудном перераспределении вещества в результате диффузионных процессов.

С помощью ЭМ определяют **термодинамические характеристики** (температуры сублимации, кристаллизации, структурных превращений отдельных минералов и микровключений), которые играют особую роль при выявлении термодинамических условий образования геологических объектов; **выявляют и определяют формы нахождения элементов-примесей в известных и распространенных минералах**. Электронно-микроскопическое изучение позволяет установить неравномерное распределение пленочных включений размером 1-2 мкм², которые внутри зон распределены статистически равномерно.

С.В. Титковым с соавторами (2006) исследованы микронные включения в темно-серых кристаллах алмаза из кимберлитов Якутии не только с помощью электронографии (см. раздел 2.2), а также и с привлечением методов аналитической сканирующей электронной микроскопии и аналитической просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что в них наряду с силикатными включениями перидотитового парагенезиса (энстатит и оливин) широко распространены включения самородных металлов (интерметаллиды Fe-Cr, Fe-Cr-Ti, самородное Fe), сульфидов (сульфиды железа и никеля, полидимит, халькопирит), карбонатов (кальцит) (рисунок 19). Обсуждаются возможные глубинные процессы образования алмазов с такой необычной ассоциацией включений в связи с новыми данными по их экспериментальному синтезу [20].

В.В. Кнауф с соавторами (2007) изучали распределения элементов платиновой группы (ЭПГ) и их минералов в породах мафит-ультрамафитовых интрузивов (Балтийский щит, Россия). Используя метод электронной микроскопии в сочетании с другими методами, впервые было установлено присутствие минеральных форм всех шести платиноидов в различных петрографических типах пород друзитового комплекса, что коренным образом отличает эти образования от одновозрастных интрузивов Кольского и Карельского кратонов (рисунок 20). Предполагается, что это связано как со спецификой генерации исходных магм, так и с особенностями становления самих интрузивов [22].

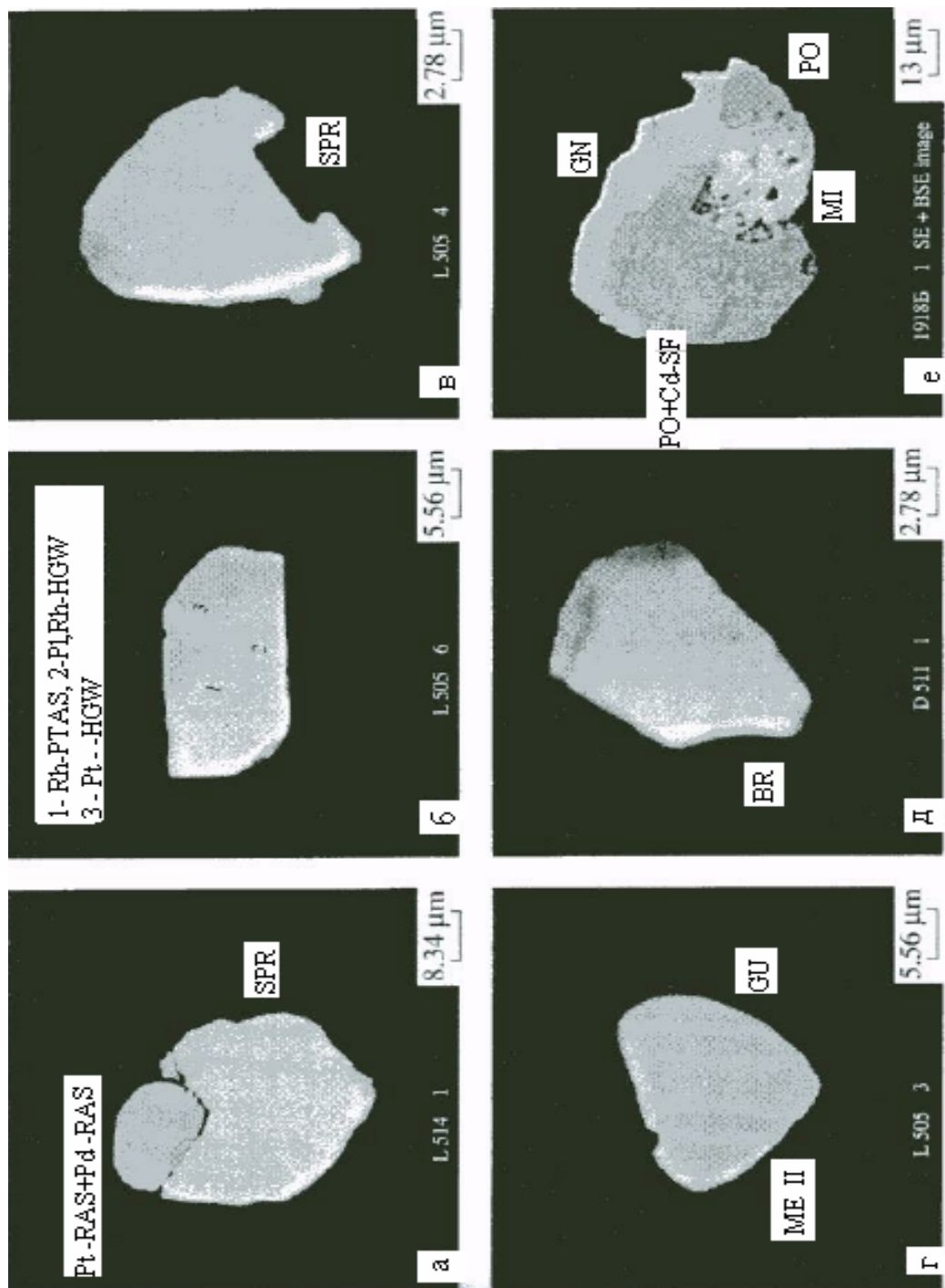
М.И. Новгородовой с соавторами (2004) с использованием методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии изучена морфология поверхности и внутреннее строение микросферул микронных размеров, сложенных рудными минералами. Установлено широкое распространение минеральных микросферул в золото-кварцевых рудах месторождения Келлям (Якутия) (рисунок 21) [23].



а - интерметаллид Fe-Cr, б - полидимит, в - сульфид Fe_2NiS_4 , г - сросток кальцита и ильменита

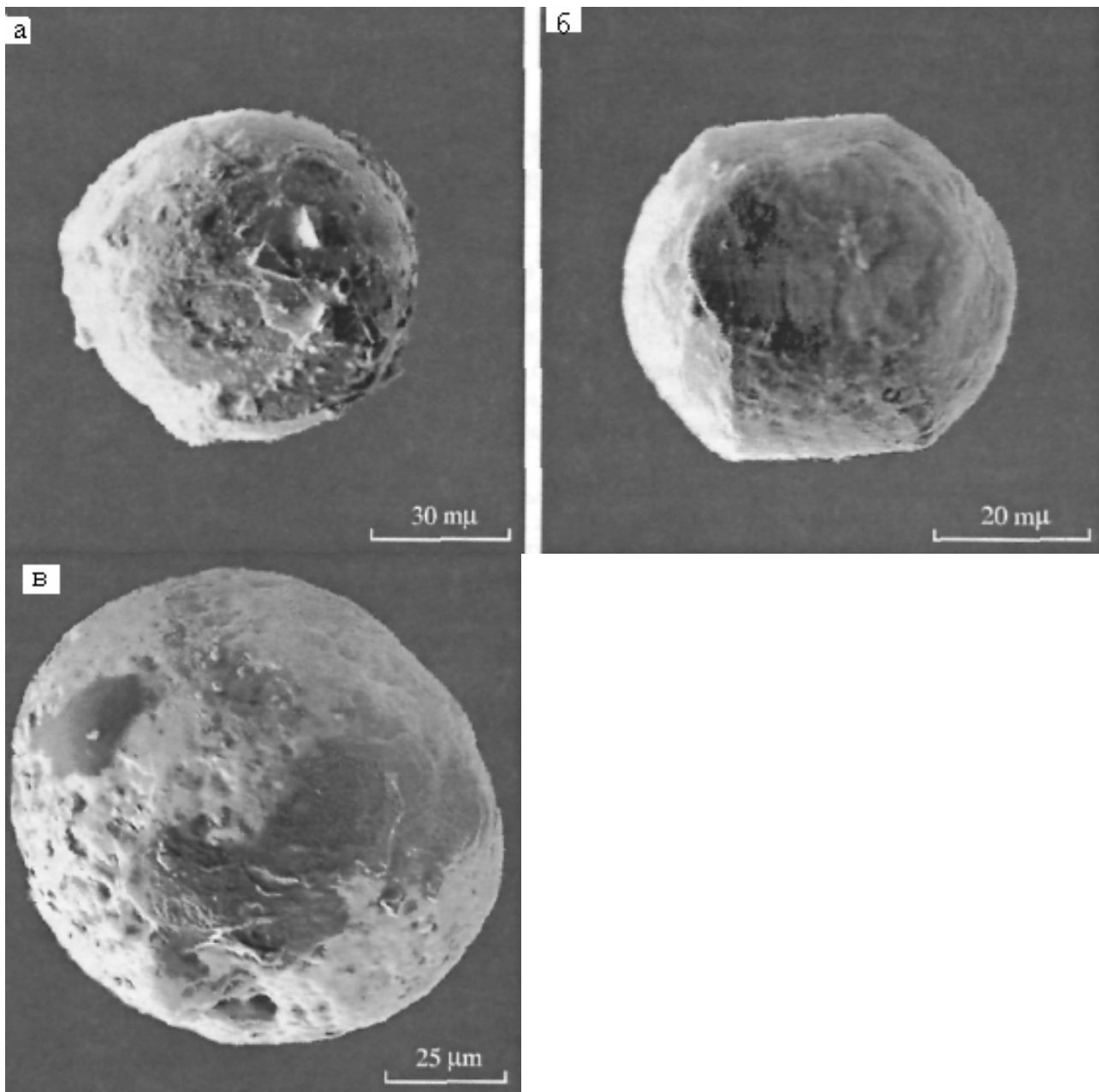
Рисунок 19 – Электронно-микроскопические изображения в отраженных электронах микровключений в изученных алмазах [20]

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) во вторичных электронах изучены морфология, сростки и механизмы роста кристаллов алмаза на разных стадиях образования из углеводородной газовой фазы [24]. Установлено, что на ранней резко неравновесной стадии образования алмаза его кристаллы имеют не известную ранее форму четырехгранной усеченной пирамиды и их пятилучевых сростков. Рост кристаллов этой формы происходит по нормальному механизму и периодическому образованию двумерных зародышей. В процессе роста пирамидальная форма кристаллов постепенно преобразуется в кубическую или кубооктаэдрическую (рисунок 22). Показано, что во всех источниках слоистого роста кристаллов алмаза минимальная высота ступней роста составляет примерно $8 \cdot 10^{-9}$ м (80 Å), т.е. рост кристаллов происходит на уровне кластеров, соизмеримых с этой величиной.



а – д – эвгедральные минералы платиноидов в слабоизмененных породах друзитового комплекса; е – ассоциация ксеноморфных низкотемпературных минералов метасоматизированных пород друзитового комплекса

Рисунок 20 - Минералы платиноидов в породах друзитового комплекса. Изображения получены с помощью электронного сканирующего микроскопа АВТ 55 [22]



а - аксессуары роста, б - с намечающимися гранями ромбододекаэдра, в - наростами солей (темные пятна). Растровая электронная микроскопия, масштабные линейки 30, 20, 25 микрон. Месторождения Дельбек (а и б) (Киргизия) и Келлям (в) (Якутия)

Рисунок 21 – Микросферулы самородного золота [23]

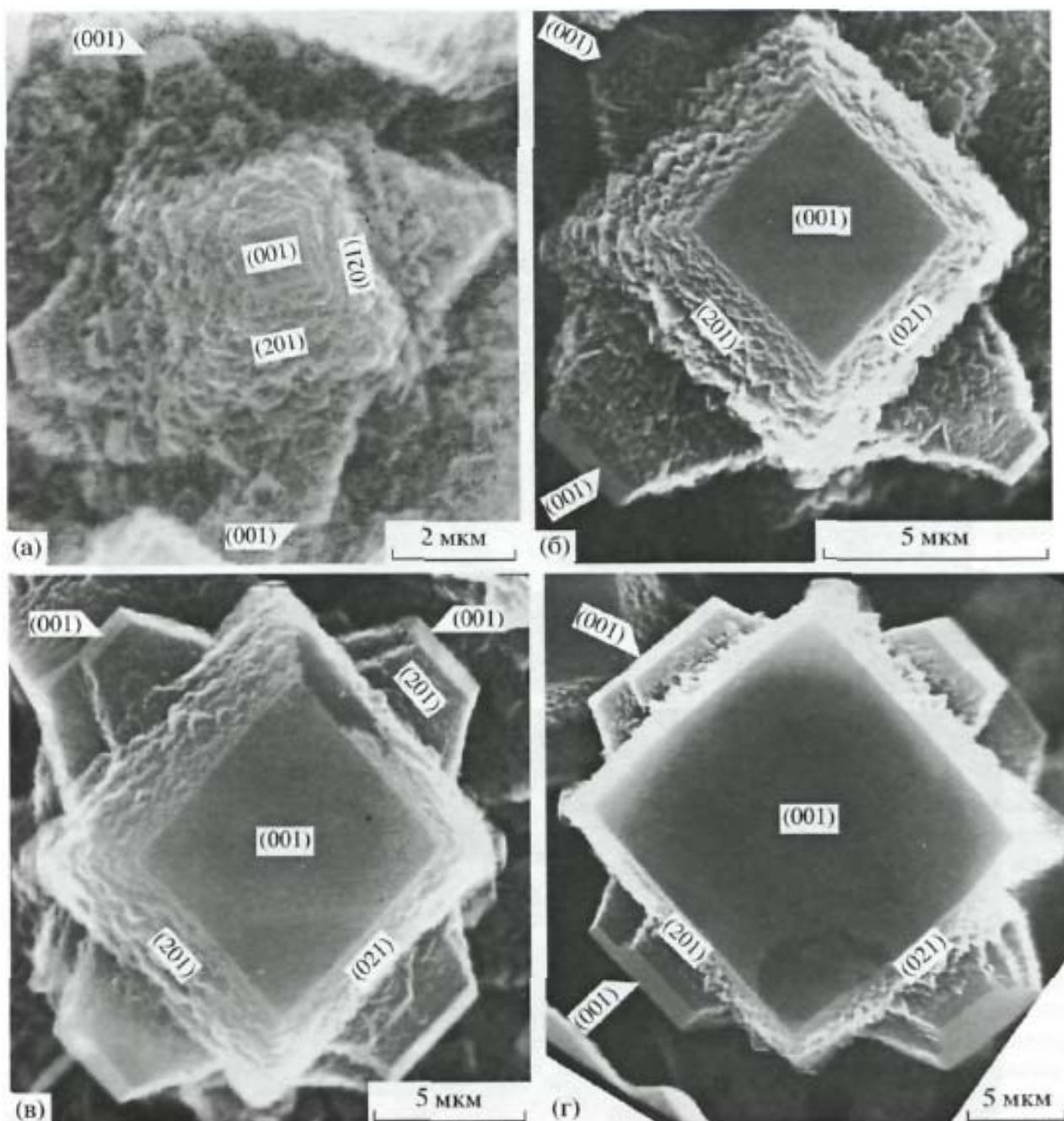


Рисунок 22 – Пятилучевые сростки кристаллов алмаза пирамидальной формы на разных стадиях образования (а – г) [24]

С целью изучения кристалломорфологических особенностей тонких алмазов некемберлитового генезиса в КазИМСе проводились электронно-микроскопические исследования. В результате проведенных исследований составлен атлас выявленных кристалломорфологических разновидностей тонких алмазов.

С.И. Лебедевой и др. (1985) систематизированы результаты многолетних исследований по микронеоднородности промышленно важных групп тантало-ниобатов с использованием электронного микроскопа и электронного зонда. Составлен атлас электронно-микроскопических и электронно-зондовых

снимков, в которых отражены структурно-морфологические особенности, зачастую определяющие технологические свойства руд и форму нахождения элементов-примесей.

ЭМ метод позволяет выявить многие тонкие детали строения и состава минералов, которые важны для восстановления условий их образования и дальнейшего преобразования в результате воздействия различных факторов.

На основе метода ЭМ были сделаны принципиально новые важные выводы: большая часть природных минералов оказалась микронеоднородными. Поэтому нельзя пересчитывать данные химических анализов минералов на кристаллохимические формулы без предварительного контроля с помощью электронной микроскопии гомогенности проанализированного материала.

Полученный материал по изучению микронеоднородности минералов методами ЭМ показывает, что к утверждению об изоморфном вхождении элементов в состав минералов необходимо подходить крайне осторожно. По-видимому, изоморфное вхождение элементов примесей в минералы в природе значительно более ограничено, чем это принято считать в литературе. Для выяснения форм вхождения элементов в каждой конкретном случае необходим тщательный контроль локальными методами с привлечением просвечивающей, растровой ЭМ и микронзондового анализа [24].

2. 4 Электронно-зондовый микроанализ

Электронно-зондовый микроанализ, или рентгеноспектральный локальный микроанализ (РСМА) широко используется для локального определения химического состава минеральных фаз и строения минералов. При этом узкий (1-2мкм) сфокусированный пучок электронов падает на полированную поверхность твердого вещества, вызывая различные виды вторичного излучения. Анализ спектра вторичного излучения дает возможность судить о химическом составе данного вещества и содержании химических элементов на основе сравнения с эталонами. С помощью сканирующих устройств можно выявить распределение химических элементов вдоль линий или в пределах небольших площадей на поверхности образца.

Абсолютная чувствительность метода (наименьшее количество вещества, которое можно обнаружить) составляет $10^{-8} - 10^{-15}$ г. Относительная чувствительность – 0,1 – 0,001 % в зависимости от определяемого элемента и условий анализа. Точность (воспроизводимость) метода – 1 - 2 % [1, 16].

С помощью РСМА определяют все химические элементы от бора ($Z = 4$) до урана ($Z = 92$). Источником электронов служит электронная пушка, состоящая из вольфрамовой нити, которая нагревается до 2400 - 2500 °С, управляющего электрода, на который подается напряжение от 2 до 50 кВ, и анодной пластины (рисунок 23).

Система электромагнитных линз стягивает электроны в узкий пучок, который при ускоряющем напряжении 10-30 кВ возбуждает атомы исследуемого вещества и вызывает переходы электронов на более глубокие уровни, что сопровождается рентгеновским излучением.

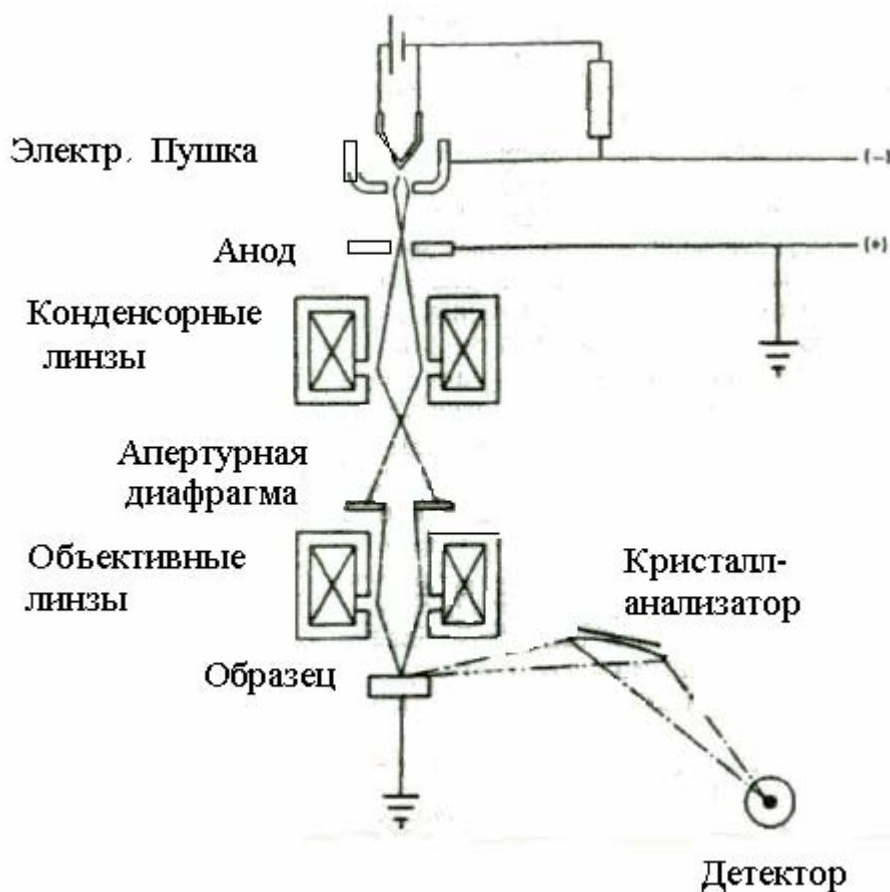


Рисунок 23 – Принципиальная схема рентгеновского микроанализатора [1]

С помощью встроенного в систему оптического микроскопа, можно визуально наблюдать объект анализа с увеличением 300 - 400. Перемещая образец при неподвижном электронном зонде или, наоборот, перемещая зонд при неподвижном образце, можно осуществить линейное сканирование и получить концентрационные кривые, характеризующие распределение химических элементов вдоль определенных линий (рисунок 24).

Современные приборы представляют собой комбинацию рентгеноспектрального микроанализатора и растрового (расфокусированного, развертка в растр) электронного микроскопа, что позволяет не только анализировать микрообъекты, но и получать их изображения путем фиксации обратнорассеянных (отраженных), вторичных и поглощенных электронов (рисунок 25).

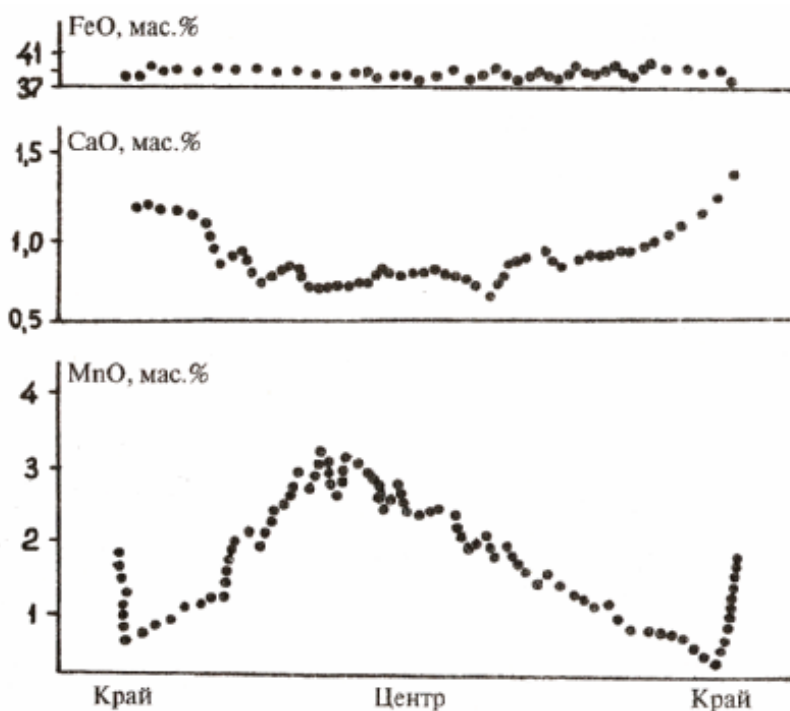
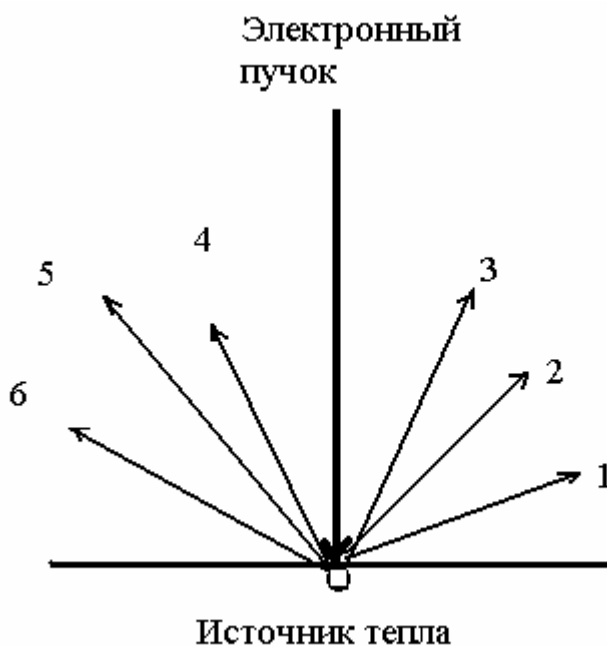


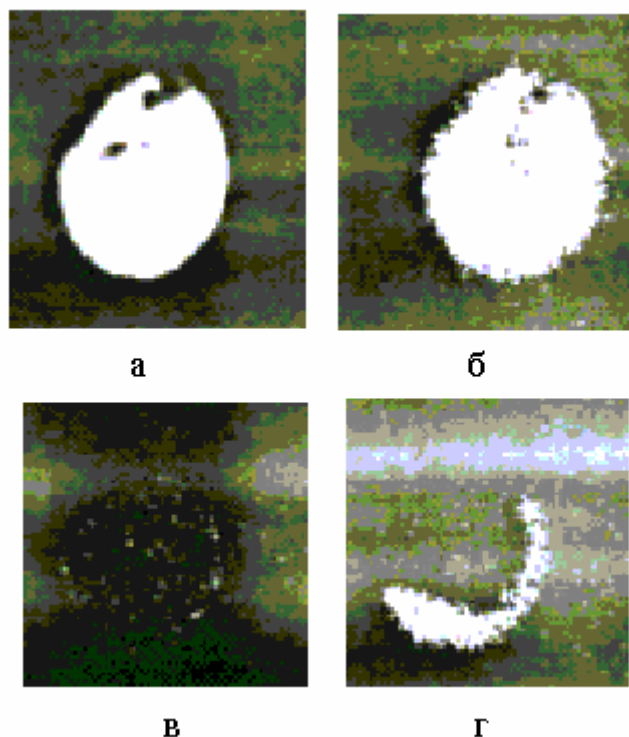
Рисунок 24 – Концентрационный профиль через зерно граната, полученный с помощью рентгеноспектрального микроанализатора [1]



1 - непрерывный спектр рентгеновского излучения; 2 - характеристические рентгеновские лучи; 3 - вторичные электроны; 4 - световое и тепловое излучения; 5 - Оже-электроны; 6 - обратно отраженные электроны

Рисунок 25 – Взаимодействие электронного пучка с образцом, при котором генерируются различные типы излучений [12]

С помощью фотографической камеры можно получить снимки электронно-микроскопических изображений (рисунок 26).



а – снимок в отраженных электронах; б – г – снимки в характеристическом рентгеновском излучении; б – распределение серы, в – никеля, г – меди. На снимке (г) четко обособляются две фазы: пирротин (большая часть включения) халькопирит (прерывистые внешние каймы). Снимки получены с помощью рентгеноспектрального микроанализатора

Рисунок 26 – Сульфидное микровключение размером 30 мкм в кристалле плагиоклаза [1]

Необходимым условием для выполнения РСМА и получения хороших электронно-микроскопических снимков является высокое качество полированной поверхности образца.

Используя электронный микрозонд можно не только быстро определить общий химический состав каждого минерала, но и выяснить все детали внутренней химической зональности зерен. Эта информация имеет первостепенное значение для генетической интерпретации наблюдаемых объектов.

Возможность точного прямого определения химического состава любого заранее выбранного минерального зерна при постоянном визуальном контроле значительно упрощает диагностику минералов, позволяет избежать трудоемких измерений оптических констант и операций по отбору мономинеральных фракций, используемых для химического анализа.

Ионно-ионный микроанализ SIMS также широко используется для локального определения химического состава минеральных фаз и строения минералов. В методе РСМА в качестве аналитического сигнала используют характеристическое рентгеновское излучение из области попадания пучка электронов, в методе SIMS – вторичное ионное излучение. Метод SIMS дает дополнительную возможность в определении водорода, получении профиля распределения элементов по глубине, проведении изотопного анализа. Абсолютная чувствительность метода ионного зонда – 10^{-19} г.

Возможности методов реализуются в различных приборах.

JEOL JXA 8800R «Superprobe» - прибор нового поколения, сочетающий в себе возможности двух приборов: рентгеновского микроанализатора с электронным зондом и сканирующего электронного микроскопа. С помощью рентгеновских спектрометров (3 волновых и 1 энергодисперсионный) осуществляется количественный и качественный анализ элементного состава минералов, а также картирование распределения элементов на площади образца с высоким пространственным разрешением (до 0,02 мкм). Позволяет определить содержание более 70 элементов (от бора до урана) в диапазоне концентраций от 0,005 до 100 вес % в микроучастках размером менее 1 микрона. Одновременно позволяет получать высококачественные изображения поверхности во вторичных, отраженных и поглощенных электронах в диапазоне увеличений от 40 до 300000 крат для изучения тонких особенностей морфологии и структуры минералов. Работа прибора полностью контролируется микропроцессорами и компьютером. Управление при помощи клавиатуры компьютеров. Возможен полностью автоматический высокопроизводительный анализ. В комплект вспомогательного оборудования входят также принадлежности для оптической микроскопии.

Рентгеноспектральные микроанализаторы с электронным зондом широко применяются в геохимических, минералогических петрологических исследованиях для определения химического состава и морфологии минералов микроскопических размеров, изучения пространственного распределения элементов в минералах. Эта информация используется при изучении закономерностей формирования и реконструкции физико-химических условий образования руд и горных пород, для диагностики минералов и выявления новых минералов. Кроме того, эти приборы применяются в исследованиях по разработке и получению новых химических соединений, катализаторов, полупроводниковых и сверхпроводящих материалов, сплавов и др.

Использование таких приборов позволяет точно определить минеральный состав и формы нахождения (самородные, в составе химических соединений, тонких минеральных сростаний) полезных компонентов (золота, серебра, платиноидов, редких металлов) руд, промпродуктов и отходов переработки месторождений полезных ископаемых. На основе этой информации возможна разработка высокоэффективных технологий извлечения полезных компонентов, решение вопросов комплексного использования руд, определение и устранение причин потерь и

недоизвлечения ценных элементов. Особо эффективно его применение при технологических исследованиях тонкодисперсных материалов: руд после дробления на разных стадиях переработки (для изучения процессов вскрытия и извлечения минералов, воздействия технологических растворов и т.д.); «хвостов» и отходов переработки руд (для определения форм нахождения недоизвлеченных компонентов и разработки способов их извлечения) и т.д. Таким образом, этот прибор позволяет изучить распределение редчайших химических элементов в мельчайших выделениях, что недоступно для других приборов.

Shrimp II (Sensitive High Resolution Ion Micro Probe II) является прецизионным вторично-ионным микрозондом высокого разрешения. Принцип работы прибора следующий. Пучок ионов с энергией 10 кВ (O-) фокусируется на небольшую область (меньше 30 мкм диаметром) поверхности мишени. Ионная бомбардировка выбивает атомы и молекулы из мишени, частично ионизуя их. Эти вторичные ионы собираются посредством электростатических линз и направляются в масс-спектрометр, в котором они разделяются по массам.

SHRIMP-II имеет самую высокую чувствительность и разрешающую способность среди всех существующих микрозондов. Это существенно повышает его точность измерений и производительность.

SHRIMP-II имеет большую область применения. Основной является уран-свинцовое датирование по цирконам. В число других возможных применений входит:

- уран-свинцовое датирование по монацитам;
- локальный анализ стабильных изотопов (O, S, N) в минералах;
- локальный элементный редкоземельный анализ в минералах.

Типичные научные задачи, решаемые с помощью SHRIMP-II:

- исследование нуклеосинтеза в звездах;
- уточнение возрастных границ палеозоя;
- датирование древнейшей Земной коры;
- определение содержания следовых элементов во включениях алмазов;
- исследование изотопных отношений Ti в метеоритах;
- материаловедение;
- физика поверхности твердых тел.

Эффективное и массированное применение результатов микроанализа показаны в работах по выявлению форм нахождения золота в сульфидных и окисленных рудах месторождения Кокпатас (работы, выполнявшиеся под руководством Э.А. Дубин-Барковской, а также С.К. Смирновой), форм нахождения золота и попутных компонентов в рудах и хвостах цианирования Мурунтау, Марджанбулака и Чадака (Смирнова и Козлов), изучение концентратов и хвостов флотации руд Кальмакыра (Туресебеков, Шамаев) (рисунки 27 - 29) [14].

В процессе выполнения исследований учеными выявлено более 70 ранее неизвестных на изучавшихся месторождениях минералов Au, Ag, Bi, Cd, Te, Se, обнаружено более 10 новых минералов, изучены морфологические и

химические особенности самородного золота и его минералов-концентраторов [14].

В окислительных рудах микронзондовыми исследованиями устанавливается приуроченность самородного золота к периферической части псевдоморфоз гетита по пириту, что, по-видимому, вызвано выносом золота из пирита в процессе окисления. Интересным в практическом смысле является наличие продуктов разложения золотоносных сульфидов (пирита, арсенопирита) в виде гетита, гематита, ярозита, скородита, симплезита, которые указывают на рудные интервалы. Последние минералы установлены рентгеноструктурным фазовым анализом. Установлены минералы-концентраторы золота – пирит и продукты его разложения (гетит, ярозит), кварц, хлорит, кальцит. Также установлены новые минералы для месторождения Марджанбулак: самородное олово, герсдорфит, кринотит [14] (рисунок 30).



Рисунок 27 – Дендриты акантита на эмболите, 400^x. Растровый снимок во вторичных электронах. Зона окисления месторождения Марджанбулак [14]



Рисунок 28 - Самородное золото из гравиконцентрата хвостов цианирования Чадакской ЗИФ [14]

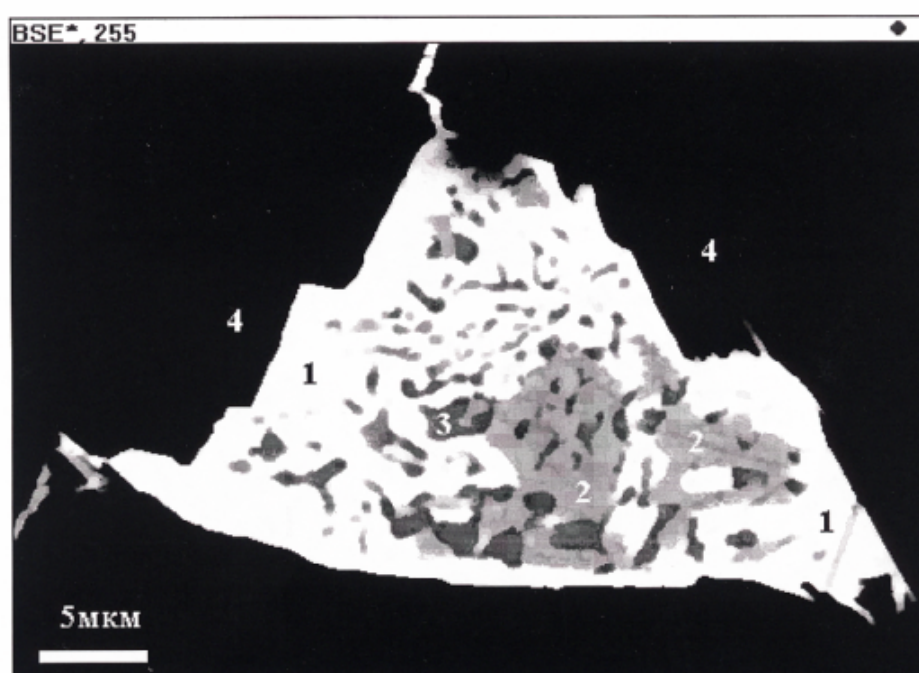


Рисунок 29 – Срастание пильзенита (1), гессита (2) и виттихенита(3) в хлорите (4), 2700^x, снимок в отраженных электронах. Месторождение Чадак [14]

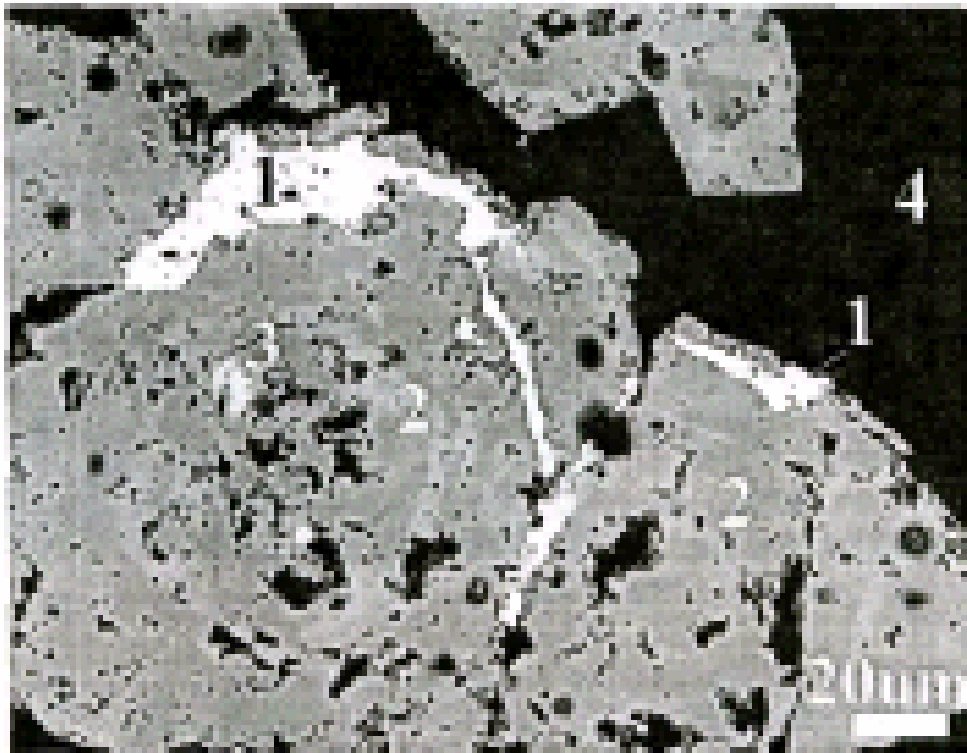


Рисунок 30 – Самородное золото (1) замещает зону роста и образует микропрожилки в зональном мышьяковистом пирите (2). 3 – микровключения арсенопирита; 4 – кварц. Аншлиф 8-б, участок Кучумсай. Снимок в отраженных электронах, 650^{\times} [14]

Важным вопросом, решаемым при исследовании неоднородных выделений минералов, является установление форм нахождения в них элементов, содержание которых изменяется в различных точках или участках зерна. Необходимо выявить причины, вызывающие неоднородное строение. Такими причинами могут быть дисперсные механические включения других минералов в изучаемом образце, изоморфным замещением одних элементов другими, разрушением минерала и распадом на составляющие его оксиды с нарушением количественного соотношения между ними в результате выноса-привноса элементов, распадом твердого раствора, и др.

При изучении неоднородных минералов приходится подключать весь комплекс методических приемов, которыми располагает ЭМ метод.

Широкое распространение получил прием записи интенсивности аналитических линий нескольких элементов по одному заданному профилю на образце. Этот прием позволяет выявить зависимость в распределении отдельных элементов с тем, что позволит судить об их формах нахождения в исследуемом минерале. Если наблюдается равномерное распределение интенсивности аналитических линий двух элементов, наличие корреляции в распределении при условии отсутствия между ними изоморфного замещения, то этот факт свидетельствует о принадлежности элементов к одному минералу; обратная корреляция указывает на наличие механической смеси разных минералов.

При возможном изоморфном замещении по обратной корреляции в распределении двух элементов нельзя судить еще ни о принадлежности их к двум минералам, ни тем более об их изоморфном замещении. Для достоверного подтверждения изоморфного замещения одного элемента другим помимо записи интенсивности линий этих элементов необходимо иметь запись распределения интенсивности линии третьего элемента, находящегося в другой группе катионов кристаллохимической формулы минерала. Если в участках, где отмечается обратная корреляция распределения двух элементов, содержание третьего элемента изменяется непропорционально двум первым, или не изменяется, то такой характер распределения свидетельствует об изоморфном вхождении двух элементов в минерал. Примером может служить распределение интенсивности аналитических линий титана, тория и урана в браннерите, в котором торий изоморфно замещает уран в участках, где содержание тория увеличивается, урана – уменьшается, а титана – почти не изменяется.

Запись на ленту интенсивности аналитических линий можно применять для относительно крупных выделений размером в несколько десятков микрометров, а также для средних и высоких содержаний элементов. При содержании элемента менее 3 - 4 % выявить зависимость его распределения от реперного элемента (один из основных элементов минерала) затруднительно [16].

При изучении гетерогенных систем особый интерес представляет определение валового химического состава выделений, состоящих из двух и более фаз. Так, в случае исследования продуктов распада твердого раствора важно знать состав исходного минерала.

Чтобы определить валовый состав выделений, состоящий из двух или более фаз, на поверхности образца необходимо выбирать участок без посторонних включений. Вдоль этого участка сканируют зондом некоторую площадь и одновременно проводят измерение интенсивности аналитической линии за определенное время. Замеренная интенсивность зависит от содержания элемента в той или иной фазе и пропорциональна их общей площади по отношению к площади сканирования, т.е. будет характеризовать валовое содержание элемента. Интенсивность на стандарте измеряется в том же растровом режиме [16].

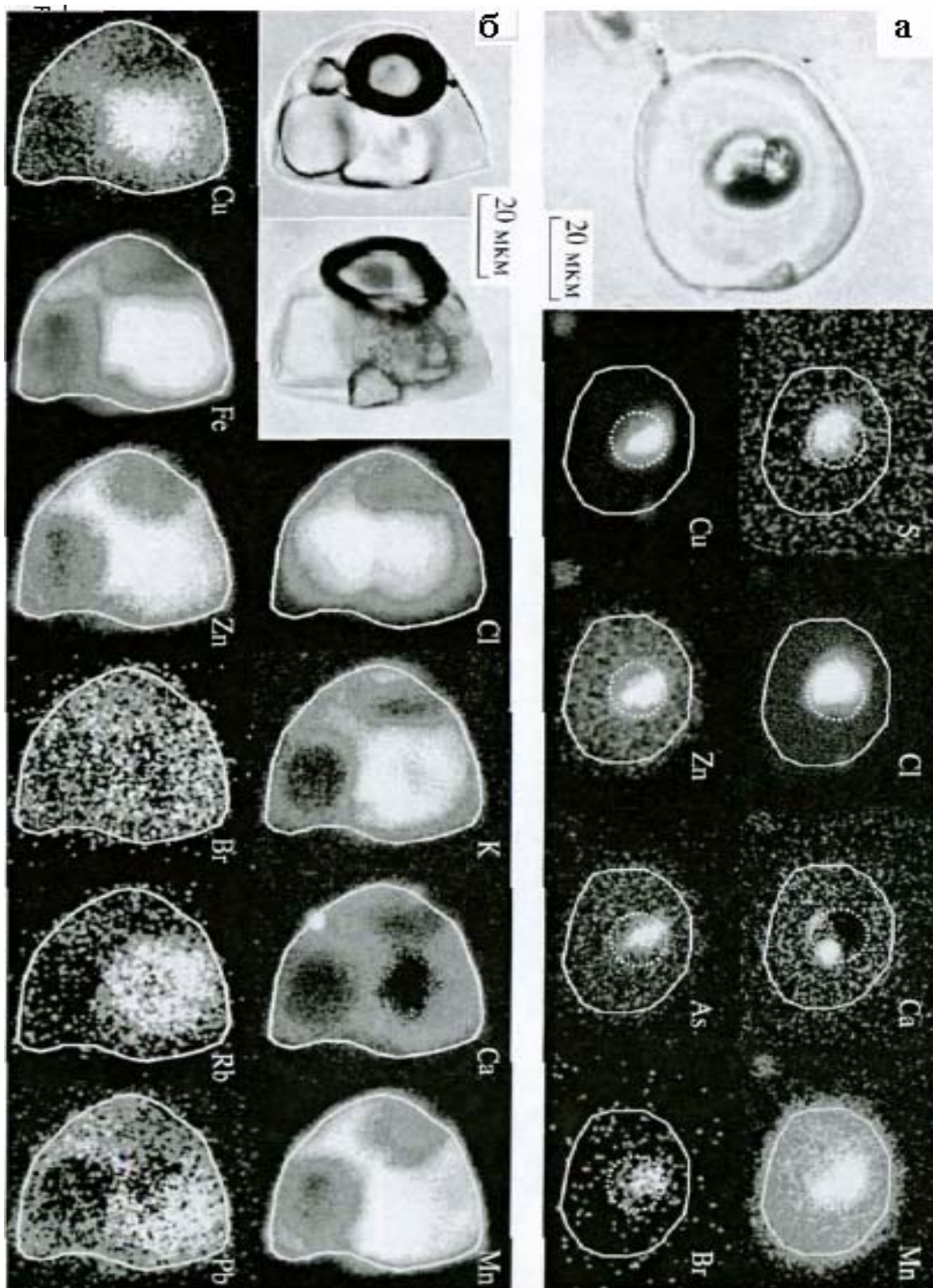
Электронный и ионный микрозонды также широко используются для изучения микровключений в минералах и позволяют получать надежную информацию:

- о составе магматических расплавов;
- о параметрах кристаллизации минералов;
- об условиях формирования горных пород и месторождений полезных ископаемых.

В.Б. Наумов и В.С. Каменецкий (2006) изучали расплавные и флюидные включения в минералах гранитов, метасоматитов и оловорудных жил месторождения Индустриальное (северо-восток России). Ими было установлено, что при кристаллизации кварца гранитов в магматическом

силикатном расплаве существовали также глобулы солевых расплавов. По расплавленным силикатным включениям определены основные параметры магматических расплавов (температура, давление, плотность, концентрация воды). Анализ включений с помощью электронного микронзонда показал типичное содержание петрогенных компонентов в кислом магматическом расплаве. С использованием протонного микронзонда получены данные о распределении и концентрации ряда элементов (рисунок 31). Совокупность всех полученных данных позволила сделать вывод о генетической связи процесса образования оловянного оруденения с процессом кристаллизации кислых магматических расплавов.

А.Б. Осипенко с соавторами (2007) приводит впервые данные по геохимии и U - Pb геохронологии цирконов из гранатовых амфиболитов, локализованных в подошве офиолитового комплекса полуострова Камчатского мыса (рисунок 32). Проанализированные цирконы представляют однотипную выборку, характеризующуюся сравнительно небольшими размерами, отсутствием развитых граней, практически полным отсутствием включений и др. Особенности химического состава и свойства изученных цирконов свидетельствуют о метаморфогенном генезисе минералов. U - Pb датировки по цирконам ($81,4 \pm 9,6$ млн. лет) показывают, по мнению авторов, что метаморфизм пород амфиболитового комплекса произошел в кампанское время позднего мела.



а – расплавное включение в кварце гранита, состоящее из силикатного стекла и солевой глобулы, б – флюидное включение в кварце из миароловой полости

Рисунок 31 - Карты распределения концентраций элементов, полученные с помощью протонного микрозонда [25]

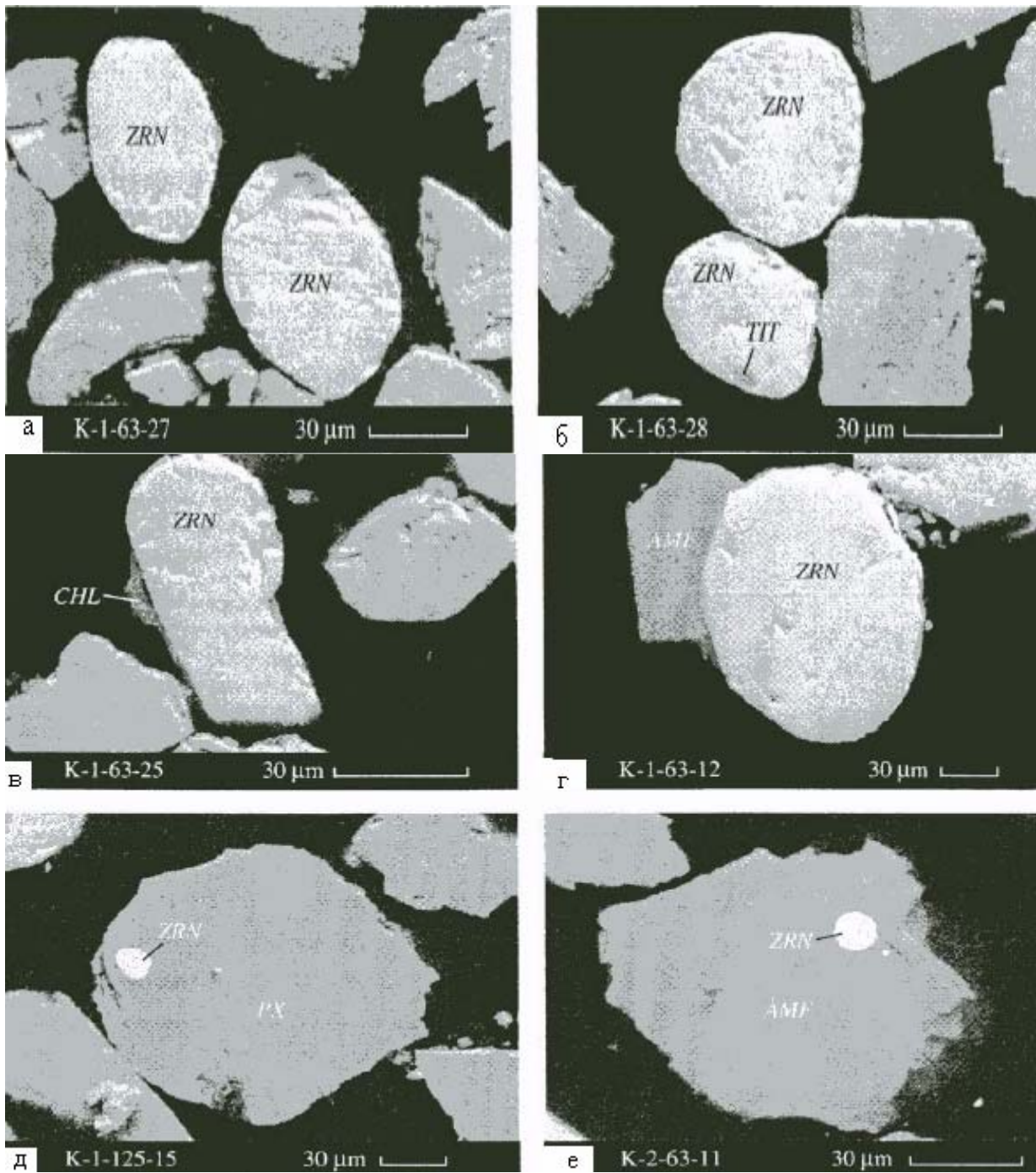


Рисунок 32 - Формы выделения цирконов в тяжелых концентратах из амфиболов п-ова Камчатского мыса. Снимки в обратно рассеянных электронах сделаны на сканирующем электронном микронзонде CAMSCAN-4DV [26]

2.5 Термический анализ минерального сырья

Этот метод используется для определения эндо- или экзотермического характера, температурного интервала и тепловой природы превращений, а также ряда других параметров. Разновидностями термического анализа являются методы термогравиметрии, термодилатометрии, термомагнитометрии и др., с помощью которых можно исследовать массу, размеры, магнитные, оптические, электрические и другие характеристики (таблица 9).

Комплексный термический анализ, включающий совокупность всех этих методов позволяет получить более полную информацию о физико-химических и химических превращениях вещества при изменении температуры.

Таблица 9 – Методы термического анализа [4]

Название метода	Регистрируемый параметр	Измерительный прибор
Термогравиметрия	Изменение массы	Термовесы
Термический дифференциальный термический анализ	и Выделяемая или поглощаемая теплота	Аппаратура ДТА, дифференциальный сканирующий калориметр
Термометрическое титрование	Изменение температуры	Адиабатический калориметр
Энтальпиметрия	Выделяемая или поглощаемая теплота	Тоже
Дилатометрия	Изменение температуры	Дилатометры
Термомагнитометрия	Магнитные свойства	

Термический анализ применяют для **диагностики** отдельных минеральных видов, а также для качественного и количественного **фазового анализа** полиминеральных объектов: вещественного состава бокситов, глин, карбонатных пород, железных, медных, урановых руд, цеолитов, природных солей, асбестового сырья, при количественном определении кварца, кристобалита, граната, гипса, алунита, сподумена, пирита, некоторых слюд и других минералов. Результаты термического анализа могут быть использованы при решении геологических, минералогических, петрографических, кристаллохимических и технологических задач.

Методы термического анализа

Дифференциальный термический анализ (ДТА) заключается в сравнении температуры исследуемого образца с температурой некоторого термоинертного эталонного материала в процессе линейного повышения окружающей температуры. Полученная кривая ДТА представляет собой изображение разности температур ΔT , зафиксированной по оси ординат, и времени t или температуру T по оси абсцисс слева направо. Термограмма ДТА показывает изменение энергии независимо от того, меняется масса или нет.

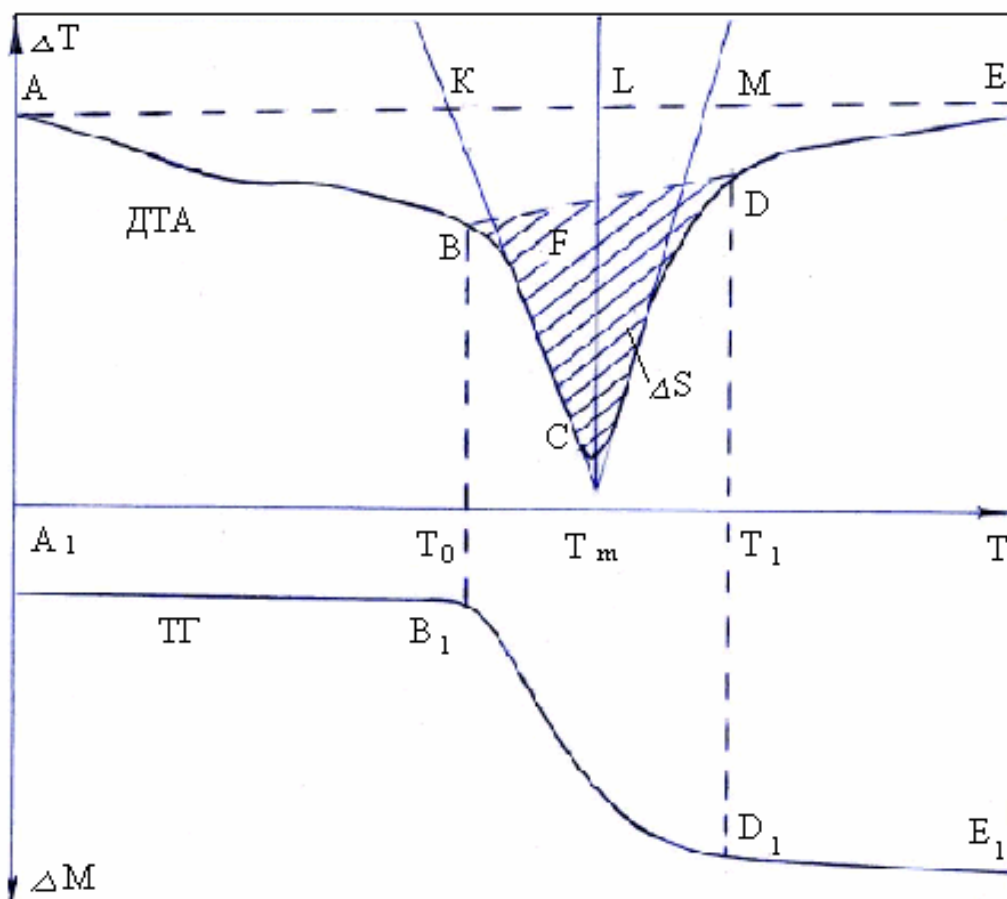
При нагревании температура образца может изменяться в результате фазовых переходов и химических реакций, связанных с изменением энтальпии. К таким процессам относятся: плавление, кипение, испарение, сублимация, перестройка или разрушение кристаллической решетки вещества, а также реакции диссоциации и протекающие одновременно процессы полиморфных превращений, дегидратации, окисления, восстановления, диссоциации сопутствующих минеральных фаз и т. п. Эти процессы сопровождаются выделением или поглощением тепла и вызывают соответственно экзотермические или эндотермические эффекты.

Термические эффекты, выраженные в изломах линии ДТА, позволяют идентифицировать исследуемое вещество (минерал) и оценить его содержание в пробе (рисунок 33). При качественной интерпретации результатов ДТА используют атласы эталонных термических кривых. В количественном методе ДТА используют допущение, что площадь пика пропорциональна теплоте реакции и количеству вступающего в реакцию вещества. Это допущение не является строгим, поэтому ДТА чаще всего применяют для качественной оценки образцов.

Термогравиметрия (ТГ) заключается в измерении потери массы пробы при изменении температуры. Результат измерения фиксируется и представляет собой термогравиграммы. По оси ординат откладывают изменение массы сверху вниз, а по оси абсцисс — время или температуру слева направо. Термогравиметрия используется, в основном, при количественном определении фазового состава, не осуществимом другими методами. Метод также позволяет провести определение влаги в пробах, причем удается различать адсорбированную и кристаллизационную воду. По термогравиметрической кривой определяют начальную и конечную температуры, температурный интервал реакции и изменение массы образца (см. рисунок 33).

В основе *термодилатометрии* лежит изменение линейных или объемных размеров образца в зависимости от температуры. Термодилатометрия применяется главным образом при исследовании металлов, керамики, полимеров, а также для изучения минералов.

Метод термомагнитометрии применяют при изучении магнитных свойств минералов в зависимости от температуры, а также при исследовании свойств ферромагнитных минералов.



AE — нулевая линия; AB, DE — базисные линии; BCD — эндотермический эффект; B — начало термического эффекта, при T_0 ; C — пик термического эффекта при T_m ; D — окончание термического эффекта, при T_1 ; CF — высота пика термического эффекта; ΔS — площадь пика термического эффекта; $LM: KL$ — индекс формы термического эффекта; B_1 — начало изменения массы; D_1E_1 — окончание изменения массы; $(T_1 - T_0)$ — температурный интервал реакции

Рисунок 33 – Кривые дифференциального термического анализа и термогравиметрии [16]

Метод термоволюметрии позволяет регистрировать объем выделяющегося из образца газа при повышении температуры. Этот метод применяется ограниченно [4, 16].

На характер термических кривых влияют следующие факторы, связанные:

- с измерительным прибором (скорость нагревания, быстроедействие и чувствительность регистратора, скорость записи);
- с особенностями самих образцов минералов и их смесей (масса, размер частиц, кристаллохимические особенности, плотность упаковки, теплофизические свойства, влияние инертного наполнителя, набухание или

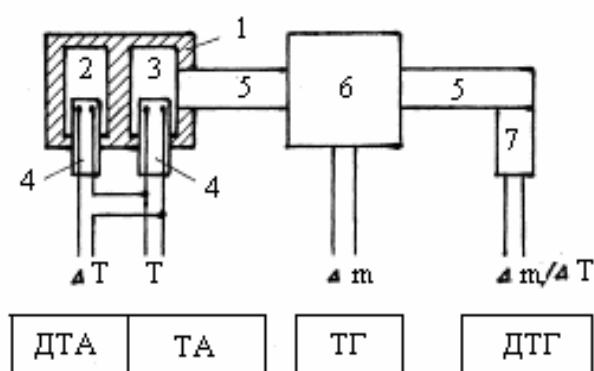
усадка при нагревании, растворимость в образце выделяющихся газов, теплота реакции, состав исследуемой пробы и др.).

Уэндланд (1978) и Пул с соавторами (1978) приводят подробный анализ факторов, влияющих на результаты термического анализа.

Разработаны специальные нормативы, которыми должен руководствоваться исследователь при публикации термоаналитических результатов [16].

Аппаратура для термического анализа

Результаты, полученные методами ТГ, ДТГ, ТА и ДТА, сравнивают при помощи дериватографа (рисунок 34).



1 – печь; 2 – инертное вещество; 3 – проба; 4 – термоэлементы; 5 – плечи коромысла; 6 – весы; 7 – магнитная катушка

Рисунок 34 – Схема дериватографа [4]

В производственной практике применяют простые приборы для ДТА и ТГ. Для решения сложных научно-исследовательских задач используется комплексный термический анализ. Для этого применяют современное, полностью автоматизированное оборудование, позволяющее получать точные воспроизводимые результаты в стандартизованных условиях.

Для исследования минерального сырья широко используется венгерский термоанализатор «Дериватограф» (фирма МОМ). Прибор одновременно регистрирует результаты ДТА, ТГ, ДТГ и записывает температурную кривую нагревания T . Модели «Дериватограф 1500 D» и «Q - 1500 D» в настольном варианте имеют температурный диапазон до 1500 °С. Тиристорный программный регулятор температуры обеспечивает дискретный выбор скорости нагревания от 0,6 до 20 град / мин. Результаты регистрируются самопишущим потенциометром на диаграммной ленте. «Дериватограф Q – 1500 D» позволяет работать в квазиизотермическом и квазиизобарическом режимах. Квазиизотермический режим создается с помощью специального устройства, которое тормозит скорость нагревания печи, как только начинается изменение массы образца. Скорость нагревания снова возрастает

после окончания термической реакции. Квазиизобарический режим достигается с помощью специального лабиринтного тигля.

Применение квазиизотермического и квазиизобарического режимов увеличивает разрешающую способность прибора. Дериватограф укомплектован дилатометрической приставкой. При использовании этой приставки и «Дериватографа Q» можно проводить дилатометрические измерения в квазиизотермических условиях, что дает ценную дополнительную информацию при исследовании твердофазных реакций, фазовых переходов, процессов рекристаллизации и др.

Наибольшее известны приборы для термического анализа фирм «Меттлер» (Швейцария), «Сетарам» (Франция), «Ригаку-Денки» (Япония), «Нетч» (ФРГ), «Перкин-Эльмер», «Дюпон» (США) и др.

Из отечественных дериватографов отметим комплекс аппаратуры, разработанный ЦКБ УП АН СССР, который включает в себя программный регулятор температуры ПРТ - 1000 м, низкочастотный термический регистратор НТР - 73 и дифференциальный автоматический газовый волюметр ДДГВ - 70 - 2М.

Эти приборы позволяют проводить ДТА и термоволюметрический анализ в диапазоне температур от минус 100 до 1000 °С. Особый интерес представляют установки серии ДТА, предназначенные для скоростного дифференциального термического анализа.

Применение термических методов

К настоящему времени известны эталонные термические кривые для более чем 1000 минералов. Сравнивая с ними анализируемые минералы можно установить принадлежность их к определенному типу вещества. Термический анализ применяется для исследования термоактивных минералов, которые испытывают фазовые превращения или химические реакции в определенном температурном режиме, от 20 до 1000 °С. Для группы термопассивных веществ, к которым относятся ряд порообразующих минералов, а также барит, флюорит, целестин, гранаты, необходимо расширить температурный диапазон исследований или активировать термопассивные минералы тем или иным химическим реагентом [16].

ДТА успешно применяют для диагностики глин. При подготовке к анализу образцы глин иногда обрабатывают этиленгликолем, пиперидином и другими органическими соединениями. Это повышает возможности диагностики глинистых минералов, а также позволяет количественно определять галлуазит, гидрогаллуазит и монтмориллонит и в смеси с каолинитом.

ДТА применяют и при количественном фазовом анализе. Метод основан на сравнении характеристик термического эффекта исследуемого минерала с характеристиками термического эффекта того же или другого минерала, содержащегося в стандартной смеси или добавленного в исследуемую смесь в известном количестве.

Методы количественного ДТА успешно применяются для определения глин, доломита, магнезита, гипса, сподумена, граната и других минералов. Хорошие результаты получены методом ДТА при определении кварца в глинах и тальке по $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу в кварце [16].

Методы термического анализа используют для количественного определения монтмориллонита в бентонитах и бентонитоподобных глинах при его содержании более 50 %. Определение содержания монтмориллонита методами Т, ДТА, ТГ и ДТГ проводят с учетом потери массы при удалении слабо связанной (межслоевой) воды.

Диагностику кристаллохимического типа монтмориллонитового комплекса в бентонитах (по вариациям состава катионного обменного комплекса и структурным позициям OH^- - групп) проводят посредством анализа количественных параметров термограмм.

Относительная адсорбционная способность модифицированных форм монтмориллонитов ($P/P_0 = 0,43$) рассчитывается по температурному интервалу дегидратации (20 – 300 °С) и сравнивается с соответствующей величиной потери массы исходной формы монтмориллонита (адсорбционная способность последнего при фиксированной влажности принимается за единицу).

Величина интегральной потери массы (20 - 900 °С) отражает суммарный результат воздействия модифицирующих реагентов на термоаналитические характеристики образца во всем изученном температурном интервале, с учетом вероятности твердофазных взаимодействий минерала с вводимыми добавками.

Термоаналитические кривые модифицированных образцов регистрируют характерные для монтмориллонита процессы дегидратации и дегидроксилизации, незначительно осложненные присутствием вводимых реагентов-модификаторов [18].

Экспрессная диагностика ДТМА (дифференциальный термомагнитный анализ) ферромагнитных и железосодержащих минералов в горных породах наиболее информативна при корреляции разрезов, расчленении «немых» толщ, оценке фациальных условий образования пород и характера наложенных температурных процессов, картировании и корреляции кор выветривания и др. [9].

При рассмотрении парагенезов различных обстановок фосфатообразования большое значение имеют железосодержащие минералы - индикаторы рН-Eh условий седиментогенеза-диагенеза. М.И. Карповой с соавторами (2005) на примере Ханинской зоны Чаро-Олекминской провинции Алдана показано, что на месторождении Эвонокит, Кабанахыр, Аномальный, Юс-Кюэль, апатитоносные залежи, залегающие среди гранитогнейсов и гранитов, имеют сложное, неоднородное строение, характеризующееся чередованием зон различного минерального состава, структурно-текстурными особенностями руд, мощностью и содержанием P_2O_5 , что в значительной степени затрудняет их картирование и корреляцию. Дифференциальный термомагнитный анализ образцов, отобранных по профилям вкост простирания залежей, показал, что зональность, обусловленная степенью метасоматической проработки пород, ярко прослеживается по величине

намагниченности и компонентному составу ферримагнитных минералов. В частности:

- апатитоносные слабоизмененные метапироксениты – это сильно магнитные породы. Носителем намагниченности в них является хорошо раскристаллизованный стехиометрически чистый магнетит. Иногда наблюдаются следы его мартитизации, как результат низкотемпературного (до 250 °С) окисления;

- наличие минералов ряда магнетит-маггемит (мартит) отражают вторичные прогревы в интервале 250 - 400 °С.

Иногда на кривых ДТМА повторного нагрева появляется фаза катион замещенного магнетита со значительно заниженной точкой Кюри. Все это может свидетельствовать о значительном температурном прогреве до температур 450 °С и выше, перераспределением и перекристаллизацией первичного железистого материала и привноса в ряде случаев железосодержащих минералов гидротермального генезиса.

Эти и другие данные ДТМА позволили М.И. Карповой с соавторами (2005) сформулировать магнитно-минералогические критерии детальной корреляции и разбраковки залежей Ханинской зоны: наиболее богатые апатитовые руды приурочены к более магнитным породам с хорошо раскристаллизованным магнетитом. Дифференциальный термомагнитный анализ с успехом может применяться также для корреляции, оценки условий формирования, локализации и качества руд. Критериями для этого могут служить различия в составе ферримагнетиков, в форме их выделения, в магнитных свойствах пород. Особую роль играют распавшиеся титаномагнетиты, температуры регомогенизации которых и температуры Кюри несут информацию об условиях их образования [9].

Дифференциальный термомагнитный анализ позволяет проводить диагностику ферримагнитных минералов и количественное определение железа общего в баритовых рудах. На термомагнитных кривых фиксируются характеристические температурные точки: температуры Кюри, определяемые только самим фактом присутствия тех или иных ферримагнетиков, температуры фазовых переходов 1 и 2 рода, и других изменений железосодержащих фаз в процессе нагрева, по которым при двукратном нагреве проб достаточно уверенно диагностируются ферри - и некоторые парамагнитные минералы. Благодаря второй, экстенсивной, первичной характеристике ферримагнетиков - удельной намагниченности - параметры кривых ДТМА так или иначе оказываются связанными с количеством присутствующих в пробах железосодержащих минералов.

Количество оксидов железа, соотносимое с результатами химического анализа в пересчете на $Fe_2O_3 + FeO$, определяется по парамагнитной намагниченности пробы при температуре выше точек Кюри всех ферромагнетиков (780 °С). Содержание пирита и сидерита оценивается по величине пика намагниченности в момент новообразования ферримагнетиков в результате диссоциации при температуре около 500 °С.

Термомагнитный анализ баритовых руд позволяет выявить их значительную неоднородность по количеству и составу железоксидной ферромагнитной фазы, по составу примесей сульфидов и карбонатов железа. Наиболее распространенными минералами из группы ферромагнетиков, диагностируемых методом ДТМА в баритовых рудах, являются гематит, гетит, магнетит, маггемит в различных сочетаниях. В единичных случаях можно говорить о присутствии малых количеств пирротина и магнезиоферрита. Совместная интерпретация первичных и вторичных термомагнитных кривых позволяет выявлять наличие в породах таких парамагнитных пороодообразующих минералов, как пирит, сидерит, минералы гомогенного ряда сидерит-магнезит (сидероплезит, пистомезит, брейнерит), железосодержащий доломит — анкерит. Следует подчеркнуть, что железосодержащие минералы присутствуют в баритовых рудах в качестве микропримесей и не определяются рентгенографически.

Опыт и применение Т.З. Лыгиной с соавторами (2004) метода дифференциального термомагнитного анализа для изучения баритовых руд позволяет:

- 1) Провести количественную оценку железорудной примеси в баритах.
- 2) Провести диагностику минералов, проявляющих ферромагнитные свойства. Основными из них в баритах являются магнетит, маггемит, гематит.
- 3) Установить характерные железо-минеральные парагенезы баритовых руд. Так, на Ансайском месторождении отмечается постоянное присутствие — анкерита и брейнерита, а на Толчеинском месторождении - наличие гексагонального и моноклинного пирротина в ассоциации с пиритом. Это может свидетельствовать о специфических условиях формирования руд этих месторождений [8].

Достаточно информативными в изучении термического поведения, особенностей вещественного состава, а также некоторых структурно-кристаллохимических особенностей фосфоритов являются методы дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии по производной (ДТГ).

Термический анализ монофракций фосфата кальция, выделенных из руд промышленных месторождений, фиксирует сходства и различия, обусловленные содержанием и структурной позицией летучих компонентов (H_2O , CO_2 , P_2O_5 , F_2). Практически все природные фосфаты кальция содержат изоморфную примесь карбоната в количестве от долей процента до 6,5-7,0 % CO_2 и являются таким образом фторкарбонатапатитами или гидроксилкарбонатапатитами. При нагревании большинства фосфоритов удаление основного количества CO_2 наблюдается до 1000 °С, причем максимальной скорости декарбонизация достигает в интервале 800 - 900 °С с образованием фазы, близкой к фторапатиту. Декарбонизированный по достижении 1000 °С фторкарбонатапатит имеет неустойчивую структуру (при данной температуре еще не сформирована равновесная кристаллическая апатитовая структура) и поэтому очень удобен для обесфторивания и производства продуктов с легко усвояемыми формами фосфора.

В основном характер термоаналитических кривых при нагревании большинства образцов фосфатного сырья до температур 900-950 °С определяется главным образом природой, количеством и видом примесей, содержащихся в фосфоритах. При этом удаление воды, примесей серы и органических веществ происходит в основном при нагревании до 600 °С; в пределах 550-900 °С идут процессы декарбонизации сидерита, магнезита, доломита, кальцита. Начальный этап декарбонизации фосфата сопровождается эндотермическим эффектом, начинающимся приблизительно с 600 °С и заканчивающимся около 1000 °С и выше. Этот эффект прерывается экзотермическим эффектом перестройки фторкарбонатапатита во фторапатит с температурой максимума, варьирующей от 730 до 890 °С. Содержание CO₂ устанавливается по потере массы в интервале 640-1025 °С. По мере нагревания и удаления CO₂ и H₂O меняются свойства минерала. Потери фтора до 1000 °С незначительны; его интенсивное удаление регистрируется за температурной отметкой 1200 °С.

Количественное определение доломита, кальцита, пирита, барита, кварца, глауконита и других глинистых минералов дает ценную информацию для предварительной оценки таких важных технологических показателей, как содержание полезного компонента (например, фосфата и глауконита) и вредных в технологическом плане карбонатов и железосодержащих фаз, что имеет определяющее значение при разработке схем технологического обогащения и экологически эффективной переработки.

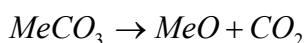
Барий, который концентрируется преимущественно в песчано-глинистых, иногда мергелистых породах и широко распространен в изверженных породах, относится к наименее изученным примесям. Контроль его присутствия в форме барита легко осуществляется путем измерения площади эндотермического эффекта обратимого полиморфного превращения при 1149 °С.

На этой основе обеспечивают достаточную информативность как методы определения содержания термоактивных примесей в фосфатном сырье (гипса, глинистых минералов), так и для целей текущего экспресс-контроля.

Термоаналитические методы информативны в решении вопросов комплексного использования фосфоритов, их технологической типизации, эффективного использования хвостов обогащения фосфоритовых руд и вмещающих пород, разработки показателей обогатимости («технологичности») руд [9].

Сочетание методов ДТА и ДТГ анализов при исследовании минерального состава баритовых руд применяется для диагностики и количественного анализа карбонатных фаз [8].

Характерной реакцией карбонатов при нагревании является их диссоциация, которая протекает с эндотермическим эффектом и может быть представлена следующей схемой:

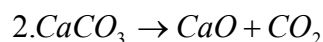
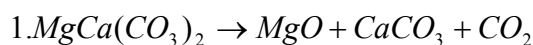


Особенностью диссоциации карбонатов является значительная величина поглощаемой энергии и характерная асимметрия термических эффектов на

кривых ДТА, отображающих этот процесс. Эти эффекты регистрируются отчетливо, проявляются даже при малых количествах карбонатов. С другой стороны, выделение углекислоты приводит к изменению объема и термических свойств образца, что обуславливает перемещение дифференциальной кривой относительно нулевой линии после реакции. По этим причинам, а также в силу специфичности карбонатов в отношении температур диссоциации, кривые ДТА, особенно в комплексе с кривыми ДТГ, представляют надежное средство идентификации карбонатов.

Комплексный дифференциальный термический анализ (ДТА, ДТГ) образцов баритовой руды проводится на модернизированном дериватографе D1500Q. Навеска проб – 300 мг; чувствительность термовессов – 100 мг; нагрев до 1000 °С; скорость нагрева – 10 °/мин.

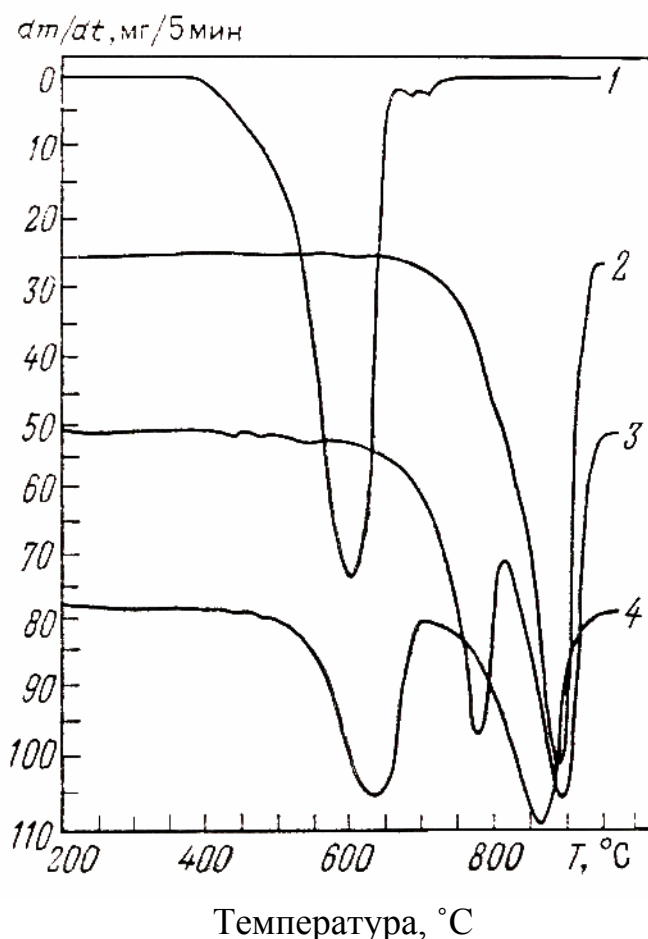
Для количественного термоаналитического определения карбонатных минералов в породе применяется метод сравнения количества углекислого газа, выделившегося в температурном интервале диссоциации определяемого минерала, с количеством CO₂, выделяющимся из чистого минерала, отвечающего теоретическому составу. Количественные расчеты основаны на сопоставлении потери массы за счет удаления CO₂ с его теоретическим содержанием 44 % в кальците и 47,8 % в доломите. В последнем случае предполагается равенство количеств CO₂, выделяющихся на обоих этапах разложения доломита при двухэтапном механизме диссоциации:



Количественное определение карбонатных минералов (доломита, кальцита) проводится согласно методическим рекомендациям [27, 28].

Количество доломита рассчитывается по величине потери массы на магниальной ступени диссоциации. Из общего количества газа, зарегистрированного для обеих ступеней, вычитается его доломитовая доля, а избыток относится к фазе собственно кальцита [8].

При количественном ТГ - анализе смеси доломита и кальцита получены интересные данные с использованием добавки карбоната натрия. Предполагается, что карбонат натрия выступает в качестве катализатора, снижая температуру разложения доломита на карбонаты магния и кальция. В результате достаточно точно установлено содержание кальцита и доломита в пробе, потому что при этом температурный интервал диссоциации магниевой составляющей доломита не перекрывается температурным интервалом диссоциации кальцита (рисунок 35).



1 - магнезита, 2 - кальцита, 3 - доломита и 4 - смеси доломита с Na_2CO_3

Рисунок 35 – Кривые дифференциальной термогравиметрии [16]

Комплексный термический анализ применяют при изучении сложных по составу минеральных объектов, используя газовую хроматографию, масс-спектрометрию или термогазтитриметрию. При оценке содержания графита в сланцах, алуниита, сульфидов, талька и других минералов использовали метод орпределения состава газов, образующихся в ходе дифференциального термического анализа. Удовлетворительные результаты достигнуты с помощью комплекса ДТА — ТГ — масс-спектрометрии при фазовом анализе глин, представляющих собой смесь каолинита, иллита, карбонатных минералов, пирита и органического вещества. Термогазтитриметрический анализ позволяет определить содержания карбонатных минералов и пирита в бокситах с точностью 0,1 % .

Метод ДТА применяют для определения содержания в минералах изоморфных примесей, поскольку примеси оказывают влияние на положение термических эффектов. На этой основе разработан быстрый и простой метод оценки качества сидеритовых руд.

Данные дилатометрии в комплексе с результатами ДТА позволяют надежно диагностировать минералы бокситов, а также проводить оценку их содержания при необходимости. Метод дилатометрии дает дополнительную

информацию при изучении слоистых минералов и позволяет по эффектам в области высоких температур (больше 700 °С) идентифицировать минералы группы монтмориллонита. Метод позволяет оценить в монтмориллоните также содержание железа в октаэдрической координации. Дилатометрическое изучение минералов группы каолинита позволило установить, что у диккита имеется аномальный эффект расширения при 650 °С, что позволяет диагностировать 5 % и более диккита в смеси с каолинитом и галлуазитом. Термомагнитометрию применяют также для изучения процесса диссоциации сидерита. Установлена прямая связь между содержанием изоморфных примесей в сидерите и температурой точки Кюри шпинели, образующейся при его диссоциации [16].

Как видно из приведенных примеров, без широкого использования термического метода невозможно всестороннее изучение вещественного состава как рудных, так и нерудных полезных ископаемых. Полнота информации достигается при сравнении полученных результатов с данными других методов.

2.6 Инфракрасная спектроскопия

Метод инфракрасной спектроскопии (ИКС) основан на изучении вещества по его спектру поглощения или отражения в инфракрасном диапазоне излучения. ИКС делится на ИКС пропускания (абсорбции) и отражения, в зависимости от того, когда изучается спектр. В свою очередь ИКС отражения подразделяется на спектроскопию внешнего и внутреннего отражения. Используют и комбинированные ИК - спектры вещества: внешние и внутренние отражательно-абсорбционные.

Все эти методы ИКС позволяют:

- 1) проводить диагностику вещества;
- 2) изучать качественный и количественный состав смесей;
- 3) определять кристаллохимические особенности, а иногда размеры и формы частиц, а также характер шероховатости поверхностного слоя вещества. Причем изучаются кристаллохимические особенности, как всего объема вещества, так и поверхностного слоя.

ИК - спектры поглощения веществ используют, как правило, для изучения полиморфизма, изоморфизма, координации и степени деформации структурных полиэдров, степени упорядоченности расположения ионов или слоев, определения формы и типа кислородно-водородных комплексов (ОН, Н₂О, Н₃О), степени совершенства структуры, изучения аморфных и рентгеноаморфных фаз. В поверхностном слое определяют состав примесной пленки, структурное и химическое состояние поверхностного слоя изучаемого кристалла, степень шероховатости и изменение формы частиц.

Сущность метода заключается в возникновении продольных и поперечных упругих волн в кристалле при взаимодействии электромагнитного излучения с его поверхностью. В случае продольных волн наблюдается смещение атомов (колебания) вдоль направления распространения

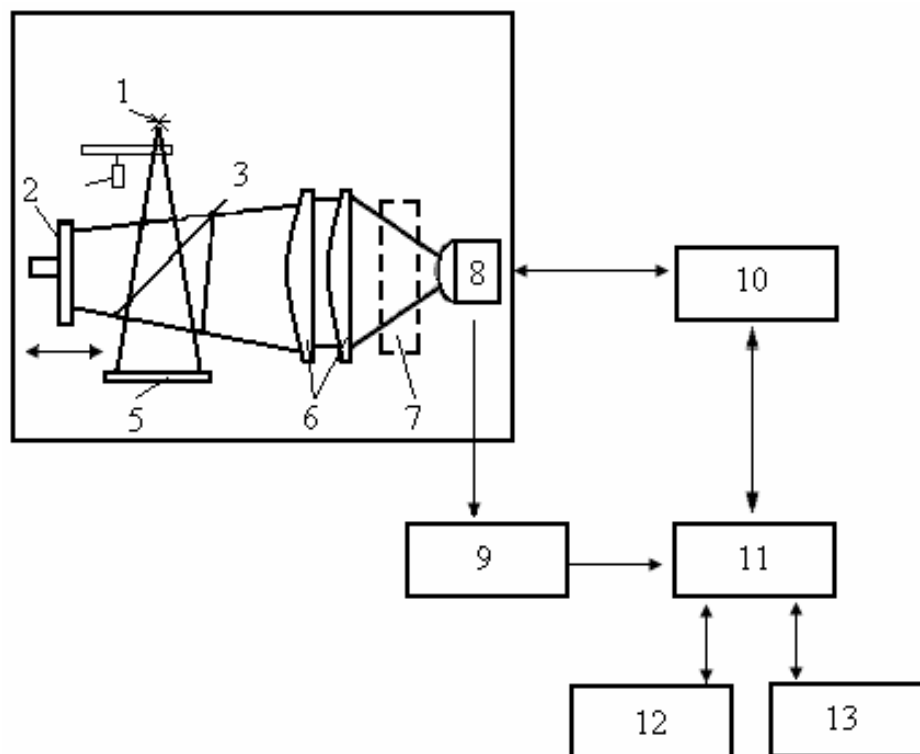
электромагнитной волны и в перпендикулярных направлениях – в случае поперечных волн.

Продольные и поперечные упругие волны подразделяются на оптические и акустические ветви или моды. Для оптических мод сдвиг разнородных атомов одной кристаллографической плоскости наблюдается в противоположных направлениях, а для акустических – в одном направлении.

Колебания молекулярного или ионного кристалла рассматривают как совокупность колебаний отдельных независимых ориентированных молекул или сложных ионов. В этом случае рассчитывают колебание одной молекулы с учетом позиционной симметрии молекулы и корреляционного (давидовского) расщепления частот. Если в элементарной ячейке имеется X молекул, то возникают $2(3X - 6)$ частот колебаний. Минералы, как правило, представляют собой кристаллические вещества, причем размеры кристаллитов малы, поэтому приходится использовать одновременно в исследуемом образце несколько зерен. Вследствие этого при изучении ИК - спектра поглощения кристаллов следует учитывать, что падающее излучение и излучение, входящее в кристалл, существенно различаются между собой. Причиной этого служат такие факторы как рассеяние излучения, расщепление излучения на два пучка, не подчиняющимся законам преломления, существование плеохроизма (анизотропия коэффициента поглощения), отражение R , происходящее на границе кристалла, причем для некоторого критического угла будет осуществляться полное внутреннее отражение и т. д. На явлении полного внутреннего отражения основан раздел изучения вещества — спектроскопия внутреннего (нарушенного) полного отражения, которая имеет существенные преимущества при исследовании поверхностных явлений и сильно поглощающих веществ [16, 29].

ИК – спектры веществ регистрируют при помощи ИК – спектрометров. Все ИК – спектрометры делятся на диспергирующие и недиспергирующие. Диспергирующие спектрометры – это сканирующие приборы, а недиспергирующие – фурье-спектрометры. Первые построены на базе монохроматора, а во-вторых применяются интерферометры. Фурье – спектрометры обладают большей разрешающей способностью, по сравнению со сканирующими спектрометрами, также у них проще осуществляется фильтрация сканирующего излучения. В связи с этим фурье-спектрометры вытеснили сканирующие ИК – спектрометры в далекой инфракрасной области.

Принципиальная блок-схема фурье-спектрометра на базе интерферометра Майкельсона приведена на рисунке 36. Поток инфракрасного излучения от источника 1, модулированный прерывателем 2, делится светоделителем 3 на два пучка. Один из них направляется на подвижное зеркало 4, которое может перемещаться с постоянной скоростью в направлении, перпендикулярном его фронтальной поверхности. Отраженный от этого зеркала пучок интерферирует с пучком, отраженным от неподвижного зеркала 5. Далее излучение с помощью системы линз 6 фокусируется на детектор 8, проходя через исследуемый образец, помещенный в кюветное отделение 7.



1 — источник излучения; 2 — прерыватель; 3 — светоделитель; 4 — подвижное зеркало; 5 — неподвижное зеркало; 6 — система линз; 7 — кюветное отделение; 8 — детектор; 9 — аналого-цифровой преобразователь; 10 — контроллер; 11 — компьютер; 12 — цифровая печать; 13 — дисковая память

Рисунок 36 - Блок-схема Фурье-спектрометра [4]

Детектором регистрируется интерферограмма, которая возникает при передвижении зеркала. Она содержит информацию об изменении интенсивности каждой частоты в спектре источника, которое вызвано поглощением образца. Преобразование интерферограммы в спектрограмму производится на ЭВМ, обычно встроенной в спектрофотометр (Фурье-преобразование).

Значительно улучшили ИКС перестраиваемые лазеры, позволяющие пройти через спектральный диапазон со всеми преимуществами лазерного излучения: направленностью, высокой выходной мощностью, поляризацией и когерентностью. Это позволяет получать разрешение и точность на несколько порядков выше, чем для существующих ранее спектрофотометров. Лазерные спектрометры позволяют получать спектры веществ в разных агрегатных состояниях.

Использование компьютеров позволяет путем математической обработки спектров исключить фон, учесть разницу между спектрами образца и эталона.

Создание ИК - спектрофотометров со встроенными в их схему ЭВМ и серийный выпуск фурье - спектрофотометров привело к развитию новых областей ИКС, таких как спектроскопия внутреннего отражения, изучение

эмиссионных спектров газов и хемилюминесценция определения следов соединений (меньше 1 мкг), сорбированных молекул, высокорекреационных и неустойчивых продуктов реакций, время существования которых меньше 1 мкс и др.

Для снятия ИК-спектров образцов существуют различные методики в зависимости от агрегатного состояния исследуемого вещества. Газообразные и жидкие образцы исследуют в специальных кюветах. Твердые образцы, как правило, либо прессуют в таблетку с КВг либо готовят мелкодисперсную суспензию исследуемого вещества в вазелиновом масле или других иммерсионных жидкостях [4, 16].

Колебательную спектроскопию используют и для количественного анализа веществ. Определение одного вещества методом ИКС базируется на основном законе светопоглощения – законе Ламберта – Бугера – Бера

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = kCd ,$$

где I — интенсивность прошедшего через образец излучения, а
 I_0 — интенсивность падающего излучения на определенной длине волны;
 D — оптическая плотность или экстинкция;
 k — коэффициент поглощения (экстинкции);
 C — концентрация и
 d — толщина слоя исследуемого вещества.

Для количественного фазового анализа используют ИК - спектры пропускания вещества и метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). При сравнении концентрации нескольких фаз в смеси исключают определение толщины, устанавливая содержание компонентов по отношению к одной фазе, а сумму всех определяемых компонентов принимая за 100 %, так называемый, внутренний стандарт. Определение концентрации фаз при выполнении закона проводится расчетным способом по формулам. Чаще применяется определение концентрации исследуемой фазы по графику, который строится по заранее составленным эталонным смесям.

Чувствительность определения различных фаз ИК-спектрофотометрическим методом зависит от характера исследуемой фазы и типа смеси (породы, руды). Например, чувствительность определения гематита в смеси с каолинитом несколько десятков (20 – 30) процентов, различных фракций глин ~ 10 %; кварца в углях 1 %; Na^{+1} в пластинке кварца 0,01 – 0,001 %. Точность определения концентрации в благоприятных случаях на стандартных приборах полужаводского типа 1 – 2 %. Относительное стандартное отклонение лежит в пределах 0,05 – 0,20 [4, 16].

Применение метода

Диагностика минерала осуществляется путем сравнения ИК-спектра изучаемого вещества с эталонным ИК-спектром минерала, приведенным в различных атласах (например, Farmer, 1974).

ИК - спектроскопический метод определения координационного числа является наиболее прямым и экспрессным, поскольку установлена взаимозависимость положения полос поглощения колебаний катион — анион и координационного числа. В 1963 г. Х. Тарте показал возможности четверной координации Ti с помощью ИК - спектроскопического исследования. Сравнительно легко устанавливается координационное число бора в различных боратах. По координационному числу катиона в структуре соединения можно установить его валентность, что имеет особое значение для элементов переменной валентности (марганец, железо и др.).

Различные неорганические ионы обладают характеристичными частотами (SO_4 , PO_4 , VO_3 , CO_3 и др.), что позволяет определить класс соединений и без труда диагностировать и затем изучать структурные особенности новых или неизученных минералов [16].

ИКС широко используется для изучения рентгеноаморфных веществ. Выявлено, что скрытокристаллические, рентгеноаморфные фазы могут принадлежать либо кристаллическому веществу совершенной структуры с очень маленькими размерами кристаллитов (например, минералы глины, бокситов, карбонатов и др.), либо кристаллическому веществу с большим содержанием деформированных полиэдров (некоторые образцы каолинита, гиббсита), либо смеси нескольких мелкодисперсных кристаллических фаз (например, агат — это смесь α - кварца с α -тридимитом и β -кристобалитом), либо веществу малой степени кристалличности (халцедон — слабокристаллическая разновидность α - кварца); а могут принадлежать и аморфному веществу.

Взаимные замещения в структуре вещества достаточно распространены (изоморфизм, смешаннослойность). ИК - спектроскопическим методом изучается изотопическое замещение соединения с естественным содержанием изотопов. Это возможно при условии, что изотопный сдвиг частот колебаний достаточно большой, а концентрация изотопа достаточно велика. Искусственное введение разных изотопов в вещество, например D вместо H, ^{18}O вместо ^{16}O , ^{31}Si вместо ^{28}Si и других, часто используется для идентификации полос ИК - спектра, расчета колебаний вещества, определения структуры нестабильных молекул. При замене ионов структуры изотопами происходит смещение частот колебаний, относящихся к этим группировкам. А при замене $H \rightarrow D$ частоты всех собственных колебаний любой ОН-группировки уменьшаются в 1,4 – 1,3 раза за счет существенного увеличения массы иона в 2 раза [30].

Замещение, аналогичное изотопному, осуществляется в смешанных кристаллах, где изовалентные атомы замещают узлы в геометрически почти неискаженной решетке. И хотя рентгенографически предполагается

статистическое расположение атомов в таких кристаллах, но с точки зрения ИКС в них различают два основных типа колебаний: одно- и двухмодовое.

Одномодовое и двухмодовое поведение колебаний изоморфной системы подробно рассмотрены в работах А.Н. Лазарева 1968, Ф.Х. Чанга 1973, П. Тарте, Е.А. Виноградова 1973 и др.

Гетеровалентный изоморфизм (замещение разновалентных атомов) всегда приводит к нарушению симметрии колебаний кристалла, так как при этом образуются вакансии, возникающие в результате компенсации зарядов разных атомов, например, при $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ в слюдах, или внедрением дополнительных атомов в другую позицию ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^{1+}$ в кварце), или одновременным замещением разновалентных атомов в разных структурных позициях ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ в октаэдре и $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ тетраэдре амезита) [16].

Набор колебаний конечных членов изоморфного ряда с гетеровалентным изоморфизмом заметно различается. В промежуточных членах изоморфных рядов особенности ИК – спектра вещества определяются как видом самого изоморфизма, так и степенью упорядоченности распределения данного иона по структурным позициям структуры.

ИКС используют и для определения дефектов структуры. При этом возникают локальные колебания дефектных центров, частоты которых лежат за пределами частот кристалла. Около таких примесных или вакантных центров концентрируются молекулы воды или ионы.

Природный кристалл, как правило, имеет объемные дефекты, на границе которых образуется дефектная зона вещества со структурой деформированной и насыщенной дефектами. Это, в свою очередь, приводит к разному размеру полостей, в которые внедряются различные частицы (молекулы воды, гидроксил-ионы и др.) и их полосы также появляются в ИК - спектре вещества. Например, обсидиан называют геохронометром, так как он накапливает в структуре воду, количество которой зависит от времени его существования.

В ИК – спектрах веществ структурная деформация проявляется в смещении положения, изменении относительной интенсивности и числа полос, соответствующих колебаниям атомов этого полиэдра.

Как известно, условия образования минералов и последующей их жизни влияют на особенности их строения. Вследствие этого, в качестве типоморфных признаков, как правило, используются все особенности строения минералов, которые выявляются ИКС методами (степень упорядоченности распределения ионов Al по структурным позициям в калиевых полевых шпатах и плагиоклазах; распределение изоморфных ионов по структурным позициям турмалина, слюд, амфиболов; дефекты и деформации структуры кварца; особенности строения поверхностного слоя минералов россыпей и др.).

Однако большая часть структурной генетической информации может искажаться или вовсе уничтожаться в процессе подготовки минерала к исследованию (измельчение образца, ультразвуковая очистка от минеральных примесей и т. д.). Поэтому одним из направлений развития ИКС является совершенствование способов препарирования образцов [16].

Возможности метода ИКС в изучении специфики кристаллохимических характеристик минералов группы апатита хорошо известны по работам М.И. Карповой и др. (2005).

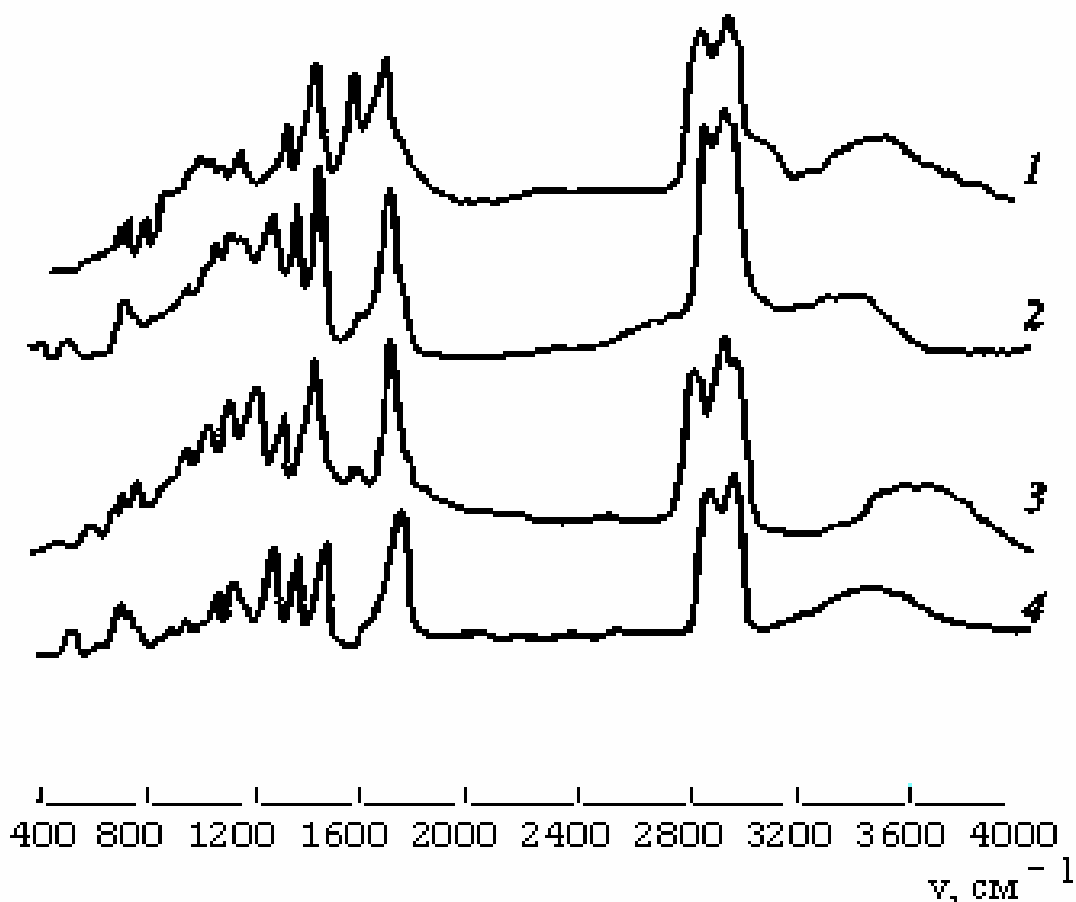
В соответствии со структурным мотивом апатита выделяются следующие ИК - активные функциональные группы: фосфатный тетраэдрический анион PO_4^{3-} , треугольный карбонатный анион CO_3^{2-} , изоморфно входящий в структуру, водородные мостики $\text{OH}\dots\text{O}$, $\text{OH}\dots\text{F}$, $\text{OH}\dots\text{Cl}$ вдоль оси b_3 кристалла при замещении F^- на OH^- , Cl^- на O^{2-} . Замещения в катионном составе кальция Са на другие катионы на ИК – спектрах не фиксируются.

Наиболее информативными для диагностики апатитового минерала и характеристики его кристаллического совершенства являются области проявления Р - О в фосфатном и С - О связей в карбонатном анионах.

В области волновых чисел иногда наблюдаются две и более сложные полосы, колебаниями связей О - Н в водородных мостиках $\text{OH}\dots\text{F}$ и $\text{OH}\dots\text{O}$ вдоль оси b_3 кристалла.

Отношения оптических плотностей реперных полос поглощения пропорциональны соотношению карбонатного и фосфатного анионов в структуре фторкарбонатапатита, что позволяет, используя разработанные методики, оценивать содержание изоморфного CO_2 . Эта оценка дает более надежные результаты только для мономинеральных фракций фосфата кальция, очищенных от остаточных количеств карбонатов (кальцита и доломита и кварца из-за перекрывания характеристических полос этих минералов с реперными полосами анионных комплексов фосфата кальция [9].

Э.А. Развозжаева с соавторами (2007) исследовала изотопный состав органического углерода отложений чехла юга Сибирской платформы и пород ее складчатого обрамления. Определение $\text{C}_{\text{орг}}$ в карбонатных породах и сланцах проводилось путем сжигания пробы в кварцевой трубке при определенных условиях. Битумоиды извлекали хлороформом с последующей дополнительной обработкой. ИК-спектры выполнялись на приборе UR-10. Согласно данным ИКС, в образцах присутствуют алифатические, нафтено-ароматические углеводороды, алифатические и ароматические кислородсодержащие соединения (рисунок 37).



1 – образец песчаника мотской свиты, 2 – образец углеродистого сланца качергатской свиты, 3 – образец углеродсодержащего сланца аунакитской свиты, 4 – образец углеродсодержащего сланца из руд месторождения Сухой Лог

Рисунок 37 – ИК-спектры хлороформенных битумов [31]

2.7 Люминесцентная спектроскопия

Существует достаточно много определений люминесценции. Приведем некоторые из них.

Люминесценция – неравновесное излучение, избыточное над тепловым излучением тела в том случае, если избыточное излучение обладает длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Люминесценция является следствием различных преобразований энергии в веществе в световую [16].

Это явление обусловлено тем, что молекула, каким либо способом переведенная в возбужденное состояние, при обратном электронном переходе излучает энергию в виде квантов света [3].

«Люминесценция – это свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих

частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное» - определение В.Л. Левшина.

Отсюда следует, что для возбуждения люминесценции необходимо подводить энергию извне, поскольку она теряется при излучении. Поэтому виды люминесценции вполне естественно классифицировать по внешнему источнику возбуждения энергии (таблица 10).

Таблица 10 - Классификация методов люминесценции по способам возбуждения [4]

Источник возбуждения	Вид люминесценции
Электромагнитное излучение УФ и видимого спектрального диапазона	Фотолюминесценция или флуоресценция
Поток электронов (катодные лучи)	Катодолюминесценция
Поток ионов щелочных металлов в вакууме	Ионолюминесценция
Рентгеновское излучение	Рентгенолюминесценция
Радиоактивное излучение	Радиолюминесценция
Тепловая энергия	Термолюминесценция или кандолюминесценция
Ультразвук	Сонолюминесценция
Механическое воздействие	Триболлюминесценция
Энергия химических реакций	Хемиллюминесценция

Наиболее часто в минералогической практике используют фотолюминесценцию (флуоресценцию) и хемиллюминесценцию.

Эти методы привлекательны, прежде всего, большей чувствительностью по сравнению с молекулярной абсорбционной спектроскопией. Это обусловлено тем, что люминесцентный метод относится к силовым, в котором выходной сигнал увеличивается с увеличением интенсивности источника излучения. Для большинства определяемых этим методом соединений пределы обнаружения не превышают 10^{-3} мкг/мл. Напомним, что в абсорбционной спектроскопии эта величина на один - два порядка больше.

В идеальных условиях удастся достичь пределов обнаружения на уровне пикограммов в миллилитре.

Высокая чувствительность определения, в ряде случаев большой диапазон определяемых содержаний — иногда до 4 порядков величин концентраций — при той же воспроизводимости результатов анализа, как и в молекулярной абсорбционной спектроскопии и предопределили развитие люминесцентного метода анализа [4].

Условно процесс люминесценции можно представить в виде трех стадий. Первая стадия — поглощение излучения и переход образца в неравновесное состояние, вторая — преобразование и передача энергии внутри образца,

третья – испускание света в центрах свечения и возвращение образца в равновесное состояние.

Центром люминесценции называется частица (примесный или собственный атом, ион, молекула, радикал и др.), которая вместе с ближайшим окружением в кристалле образует энергетическую систему, имеющую дискретные возбужденные энергетические уровни, отделенные от основного уровня интервалом, соответствующим оптическому диапазону энергий примерно от 2 до 6 эВ.

Основой представлений о механизмах возбуждения люминесценции в твердых телах является зонная модель твердого тела Фока (1964), теория кристаллического поля (для ионов группы железа). Для интерпретации люминесценции в комплексах, молекулах, радикалах привлекается теория молекулярных орбиталей [15, 16].

Согласно представлениям квантовой механики, энергия электрона в поле атома или иона может принимать ряд дискретных значений, которым соответствуют определенные состояния электрона в различных оболочках, расположенных вокруг ядра. Промежуточные состояния электрона невозможны.

Поскольку в кристалле атомы (или другие частицы) находятся во взаимодействии, образуя единую систему, то энергия электронов, которые в свободных атомах занимали соответствующие уровни, в силу необходимости сохранения принципа Паули «расплывается» в общий для всего кристалла интервал энергий из очень близких дискретных подуровней. Совокупность близко расположенных подуровней, образовавшихся из одного энергетического уровня электрона свободного атома, получила название зоны.

При этом внешняя заполненная зона называется валентной. Выше валентной расположена свободная зона или зона проводимости, отделенная от валентной определенным энергетическим интервалом. Этот интервал – запрещенная зона является промежутком, разделяющим высший невозбужденный уровень от первого возбужденного уровня электрона в изолированном атоме.

Примеси и различного рода дефекты кристаллической решетки искажают идеальную зонную модель кристалла. Обычно они удалены друг от друга и практически не взаимодействуют, образуя в единой зонной модели локальные энергетические уровни, которые располагаются на некоторой глубине между свободной и валентной зонами. В случае наличия заряда они образуют так называемые «ловушки» для зарядов противоположного знака.

При облучении кристалла различными видами излучения (см. таблицу 10) электронам валентной зоны сообщается дополнительная энергия. При этом может происходить следующее: отрыв электрона от иона и переход его в свободную зону. Это приводит к появлению в валентной зоне положительных зарядов – «дырок», а в свободной зоне – несвязанных электронов. Кроме того, возможно возбуждение электрона в локальном центре без отрыва его от этого центра.

В связи с этим и процессы возвращения в невозбужденное состояние различаются. В первом случае процесс высвечивания подразделяется по длительности на две стадии:

1) при включенном источнике возбуждения происходит взаимная нейтрализация (рекомбинация) зарядов электронов и дырок с выделением энергии в виде света. Это явление носит название флюоресценции;

2) стадия высвечивания после выключения источника возбуждения заключается в последующей рекомбинации электронов и дырок, не нейтрализованных в первой стадии: они были захвачены ловушками и в них остаются более длительное время; освобождение их из «ловушек» происходит за счет энергии колебаний решетки. Этому процессу сопутствует послесвечение, которое называется фосфоресценцией. Для того чтобы полностью опустошить глубокие ловушки, кристалл нагревают. Это ведет к возникновению пиков термовысвечивания, температуры которых соответствуют различной глубине ловушек.

Во втором случае происходит переход атома (иона) активатора из основного состояния в возбужденное, а высвечивание – при возвращении в исходное состояние. Одни и те же центры свечения являются причиной обоих процессов. Но если центр в возбужденном состоянии находится меньше 10^{-7} с (разрешенный переход), то имеют дело с флюоресценцией. Если длительность высвечивания увеличится (много больше 10^{-7} с), то в этом случае имеет место фосфоресценция.

Таким образом, различают рекомбинационную люминесценцию, при которой центры возбуждения и центры излучения разделены в пространстве, и люминесценцию дискретных центров, когда возбуждение и высвечивание происходят в пределах отдельных центров свечения. Это зависит от кинетики процесса.

В зависимости от длительности свечения условно различают флюоресценцию или кратковременную люминесценцию и фосфоресценцию или послесвечение.

Энергия, которая выделяется при люминесценции, является частью энергии возбуждения. Отношение энергии излучения к энергии возбуждения называется энергетическим выходом люминесценции. Так как часть энергии возбуждения остается в кристалле, это приводит к его нагреванию и к преобразованию энергии возбуждения в энергию тепловых колебаний кристаллической решетки. Это процесс называется тушением люминесценции. Тушение люминесценции может происходить и внутри центра люминесценции (переход в невозбужденное состояние без излучения), и при рекомбинации с центрами, которые не испускают свет. Такими центрами тушения в кристаллах могут быть примеси Fe, Co.

Основные физические характеристики люминесцирующих молекул:

1) спектр возбуждения люминесценции – зависимость интенсивности люминесценции от длины волны возбуждающего излучения. Он дает информацию о природе, концентрации центров поглощения, вероятности электронного перехода при его возбуждении;

2) спектр люминесценции – зависимость интенсивности излучения от ее длины волны, дающий такие же сведения о центрах свечения и в сочетании со спектрами поглощения способствующие определению механизма передачи энергии в образце и ее потери;

3) квантовый выход люминесценции: отношение излученной энергии к поглощенной – одна из важнейших характеристик;

4) время жизни люминесценции – это время за которое интенсивность излучения уменьшается в e раз [4, 15].

Одной из причин люминесценции минералов является наличие в качестве примесей так называемых элементов-активаторов. Их известно достаточное количество: Cu, Pb, Ag, Au, Mg, Zn, Ga, In, Cl, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Tl, Ti, Ge, Sn, V, Sb, Bi, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, U и др.

Содержание элементов-активаторов в природных минералах находится в широких пределах от 10^{-3} % и ниже до нескольких процентов.

Другой причиной люминесценции являются дефекты кристаллической решетки.

Примерами таких дефектов в ионных кристаллах являются анионная вакансия, захватившая электрон (F-центр) и катионная вакансия, захватившая «дырку» (V-центр) [15].

Однако существуют вещества, в которых фосфорогенами являются атомы или комплексные ионы основного вещества кристаллической решетки. Примерами таких веществ могут служить синтетические вольфраматы, молибдаты, уранаты различных металлов и их природные аналоги: шеелит, повелит, минералы урана, содержащие в составе группы уранил-ион UO_2^{2+} .

Центрами свечения в вольфраматах и молибдатах считаются группы W^{2-}_4 и Mo^{2-}_4 . Цвет собственного свечения $CaWO_4$ – голубой. Максимум люминесценции $CaMoO_4$ лежит в более длинноволновой области, цвет свечения – желтый.

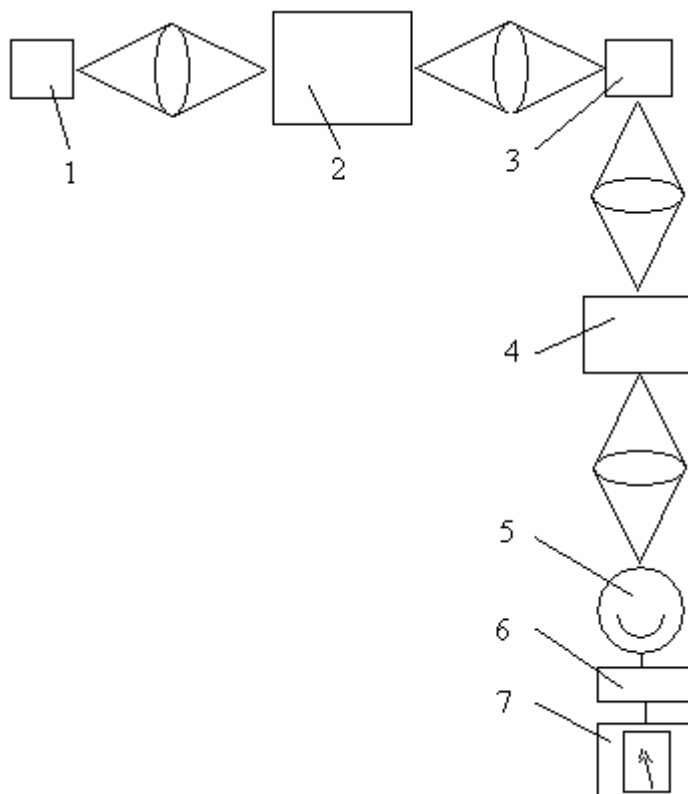
У некоторых минералов имеется зависимость цвета свечения от содержания примеси, что позволяет ориентировочно определять состав этого минерала по цвету свечения.

Обычно используют разделение кислородных минералов и галогенидов на группы соответственно одинаковым видообразующим металлам, что позволяет выявить те собственные и примесные катионы-люминогены (люминоген – химический элемент в определенной валентности, обуславливающий способность к люминесценции), которые обуславливают отличительные люминесцентно-спектральные свойства в данной группе.

Недостатки метода: метод применим лишь для очень небольшого числа минералов (шеелита, корунда, минералов урана, алмаза, битумов и др.); наличие нехарактерной, блеклой люминесценции или ее отсутствие у многих минералов [16].

Люминесцентный спектрометр (рисунок 38) по существу представляет собой комбинацию абсорбционного и эмиссионного спектрометров, для которых исследуемый образец является общим элементом.

Эмиссионная и абсорбционная части спектрометра располагаются обычно под прямым углом друг к другу относительно кюветы с исследуемым образцом. Перпендикулярная конфигурация выбирается для того, чтобы свести к минимуму любое поступление излучения источника на фотоприемник за счет рассеяния пробой или оптическими деталями. Для измерения долгоживущих процессов (молекулярной фосфоресценции) в современных промышленных люминесцентных спектрометрах используют импульсные ксеноновые лампы, а



1 — источник света; 2 — первичное устройство выделения спектрального интервала (монохроматор, фильтр); 3 — проба; 4 — вторичное устройство выделения спектрального интервала (монохроматор, фильтр); 5 — фотоприемник; 6 — усилитель; 7 — индикатор выходного сигнала

Рисунок 38 - Схема однолучевого люминесцентного спектрометра [4]

в приборах для научных исследований – импульсные лазеры. Многочисленные модели спектральных приборов можно разделить на три основные класса: сложные универсальные для научных исследований, приборы среднего класса и простые, «рутинные». В спектрометрах первого класса предусмотрена автоматическая смена дифракционных решеток, источников, приемников, что позволяет охватить широкий спектральный диапазон.

Подробное описание приборов типа ИСП и ДФС, а также других приборов и основы метода можно найти в книгах А.Н. Зайделя (1965, 1980). В 80-е годы появились удобные и чувствительные установки КСВУ и СДЛ для

регистрации спектров ФЛ, выпускаемые ЛОМО. Некоторые более современные модели и области их использования приводятся ниже.

Применение люминесценции в минералогии

В минералогии люминесцентные свойства ряда минералов используются для **диагностики** тех минералов, которые трудно диагностируются по другим свойствам. Имеются специальные сводки люминесцирующих минералов (De Ment, 1949), серии статей Г.П. Барсанова и др. (1952-1957), в работе С. Глезона (1960). Диагностические цвета люминесценции минералов и примерные частоты их наблюдаемости приведены на диаграммах в методике НСОММИ [16, 32].

Люминесценция может быть использована при исследовании **типоморфизма** минералов.

Заметно различные люминесцентные свойства проявляют немногие минералы, в состав и структуру которых входит некоторый набор примесных катионов-люминогенов в количествах примерно 0,001 – 1 %. В основном это ионы переходных металлов переменной валентности – 3d-элементов группы железа и 4f-элементов (редкие земли). Их присутствие может отражать эмпирические связи с такими особенностями, как химизм среды, ее кислотность, основность или щелочность, а также окислительно-восстановительный потенциал минералоотложения (Горобец, Гинзбург, 1980). Согласно этому типоморфные свойства выражены у следующих минералов: 1) минералы кальция: плагиоклазы, апатит, флюорит, кальцит, шеелит, датолит, данбурит, в структуру которых могут входить примесные ионы Mn^{2+} , TR^{3+} , иногда TR^{2+} ; 2) минералы стронция и бария: стронциат, целестин, баритоцелестин, барит, в структуре которых Sr^{2+} и Ba^{2+} могут замещаться ионами TR^{2+} и TR^{3+} ; 3) минералы с видообразующими ионами Al_{IV}^{3+} , замещаемыми ионами Mn^{2+} , а также с видообразующими ионами Al_{IV}^{3+} и Si^{4+} , замещаемыми ионами Fe^{3+} (низкожелезистые литиевые слюды); 4) минералы циркония – циркон и бадделейт, в которых Zr^{4+} может замещаться ионами TR^{3+} , Ti^{4+} [16].

Горобец (2001), Карпова и др. (2005) применяли люминесцентный метод при исследованиях фосфатных руд. Основным в этих исследованиях является изучение и использование особенностей реальной структуры минералов, слагающих фосфатные руды, в особенности полезного компонента — апатита.

Число дефектов кристаллической структуры апатита, вызванных изоморфными замещениями Mn^{2+} , Th^{2+} , $Th^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ и представляющих центры люминесценции (ЦЛ), относительно невелико. В настоящее время в природных и искусственных минералах группы апатита методом фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии выявлено около 30 ЦЛ. Установление природы ЦЛ в спектрах ФЛ как поликристаллических порошков, так и монокристаллов апатита достаточно просто, поскольку их ФЛ идентична, а положения линий в спектрах конкретных центров приведены в литературе. Экспериментальными

параметрами, определяющими природу ЦЛ, являются положения полос и линий в спектре ФЛ, а также их относительная интенсивность.

Эффективность метода для практических применений можно проиллюстрировать и результатами люминесцентных исследований апатитов месторождений Маган и Хани, проведенных в ЦНИИгеолнеруде М.И. Карповой и др. (2005).

В спектрах фото- и рентгенолюминесценции апатита месторождения Маган в области 300-800 нм при 300 К и 77 К установлено излучение Sm^{2+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , Dy^{3+} . Присутствие двухвалентного самария подтверждается спектрами возбуждения и температурной зависимостью интенсивности фотолюминесценции этого иона, совпадающими с данными работы Е.А. Назарова (1986). Наличие двухвалентного самария, в общем случае, в природных объектах может быть обусловлено двумя причинами: существованием значительного радиационного фона и термодинамическим режимом кристаллизации и посткристаллизационными условиями, концентрацией стабильных примесей-компенсаторов (Na, K, Si), вхождением кислорода во фторовую цепочку (O^{2-}_{F}) и локальным структурным окружением Th-ионов. Отсутствие ионизирующей радиации из-за чрезвычайно низкого содержания в исследованных образцах урана и тория указывает на то, что Sm^{2+} в апатитах Магана обязан своим происхождением второй причине.

В спектрах рентгенолюминесценции Ce^{3+} проявлен перекрывающимися полосами $\lambda = 395$ и $\lambda = 365$ нм. Первая из полос присутствует в спектрах искусственных апатитов почти стехиометрического состава, вторая — в ряде природных (Назаров, 1986). Таким образом, все исследованные образцы можно расположить по степени кристалличности, пользуясь отношением интенсивностей этих полос.

В качестве типоморфного признака, отражающего условия минералообразования, были взяты отношения интенсивностей полос трех- и двухвалентного самария в спектрах фотолюминесценции для каждого из образцов, которые можно условно (по убыванию интенсивности люминесценции Sm^{2+}) разбить на четыре группы, характеризующимися средними значениями параметра — 0,23; 0,85; 1,98 и 4,56. Видно, что экстремальные восстановительно-окислительные условия существовали для апатитов первой и второй групп.

Наличие двухвалентного самария указывает на щелочной характер среды месторождения Маган в процессе минералообразования.

Анализ спектров возбуждения фотолюминесценции апатита месторождения Хани показал, что люминесценция, представленная узкими линиями, обусловлена ионами трехвалентного самария, а широкой полосы — ионами Mn^{2+} . Спектры люминесценции самария в апатите месторождения относительно просты по сравнению со спектрами других природных апатитов, что можно объяснить низким содержанием самария в исследованных образцах. Из сравнения относительных интенсивностей линий самария следует, что они представляют собой результат излучения в основном двух оптических центров. Это позволяет предположить, что многоцентровость самария связана с

особенностями в анионной части апатита, причинами которых могут являться как ее собственные дефекты, так и замещения вида С1, ОН - F, приводящие к изменению параметров решетки. Подтверждением этой точки зрения служит весьма характерная люминесценция Mn^{2+} в изученной серии образцов. Как известно, излучение ионов марганца в полосе 567 нм связано с центром $Mn^{2+}_{п}$, положение энергетических уровней которого чрезвычайно чувствительно к изменению локального окружения (даже при замещении С1 - F максимум излучения Mn^{2+} смещается на 10 нм). Вследствие этого, наблюдаемое изменение максимума полосы люминесценции ионов марганца в пределах 570-590 нм объясняется существованием в изученной серии образцов преимущественно двух центров типа $Mn^{2+}_{п}$, отличающихся локальным окружением. Отмеченное смещение максимума излучения Mn^{2+} сопровождается значительным изменением относительных интенсивностей линий, принадлежащих различным центрам самария. Возможности люминесцентной спектроскопии апатита, проиллюстрированные вышеприведенными примерами, нашли дальнейшее развитие и широкое применение при геологическом изучении месторождений апатитовых руд Хибин [9].

Использование при исследовании баритовых руд метода фотолюминесценции (ФЛ) позволило Т.З. Лыгиной и др. (2004) экспрессно установить наличие в исследуемых объектах главных рудообразующих минералов - барита, карбонатов, кварца.

Анализы выполнялись на спектроскопическом комплексе «СКАН-Г», позволяющем записывать ФЛ-спектры как при непрерывном, так и импульсном возбуждении.

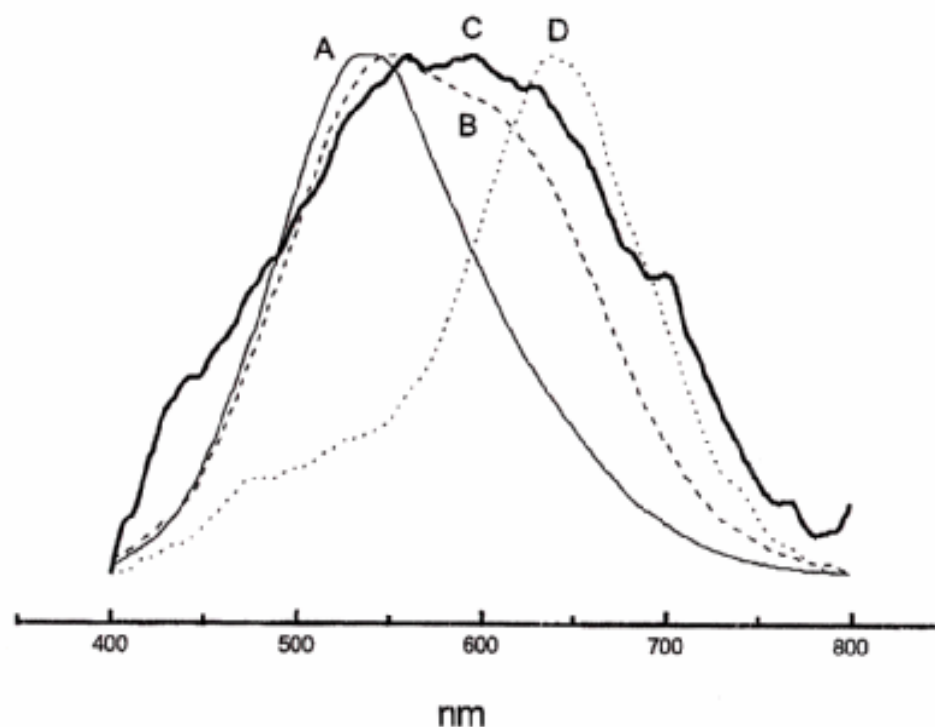
В результате анализа однозначно диагностируются основные минералы баритовых пород, а в ряде случаев - и второстепенные с установлением минерального типа руды.

Спектры стационарной ФЛ образцов баритовых руд из месторождений разных типов, возбуждаемой в области 320-360 нм, характеризуются присутствием широких полос 550 нм с небольшими смещениями в красную область спектра. Это позволяет отнести полосу 550 нм излучению ионов-радикалов SO_n^- , S_2^- и считать ее диагностическим признаком баритов.

Таким образом, по спектрам ФЛ порошков баритовых руд всегда можно установить содержащиеся в них главные минералы – барит, карбонаты, кварц. На рисунке 39 представлены спектры стационарной люминесценции образцов баритовых руд различного минерального состава [8].

Широкое применение в геологии получили методы, основанные на использовании термолюминесцентных свойств минералов и горных пород, т. е. на их способности светиться при нагревании ниже температуры накаливания.

Термолюминесценция как метод исследования был предложен в 1930 г. Урбахом (Кюри, 1961). Применение его для анализа минералов и контроля за



А-обр.ХТ-152а: барит; В-обр. ТЛ-86Е: барит, кварц, глинистые минералы;
С-4-161/3: барит, кварц D- обр. АН-114/3: доломит, барит

Рисунок 39 – Спектры стационарной люминесценции образцов баритовых руд различного минерального состава при комнатной температуре [8]

качеством полевых шпатов для керамической промышленности было впервые проведено Деррибером (1938). Интерес к этому методу возрос после работ Даниэльса, Бойда и Саундерса (1953), указавших на различные области применения термолюминесценции для решения разнообразных научных проблем. Наиболее важные результаты по методу обобщены в трудах, А.Н. Тарашана (1978), Горобец, Гафта, (1985) и других.

При воздействии на образец ионизирующего излучения дырки и электроны поглощаются различными ловушками, которые возникают как следствие дефектов структуры. При нагревании кристалла происходит освобождение дырок и электронов из ловушек. Энергия, выделяющаяся при этом, приводит к активации центров свечения. Это и есть термолюминесценция.

При изучении термолюминесценции образцов получают интегральные кривые, отражающие зависимость интенсивности свечения от температуры нагревания образца. По интенсивности пика судят о количестве уцелевших ловушек.

При одной и той же дозе облучения высота пиков может быть различной, что указывает на различие в плотности центров захвата электронов, т. е. термолюминесцентные свойства кристаллов косвенно отражают дефектность последних.

Чем выше температура пиков термолюминесценции, тем большую энергию надо сообщить кристаллу для опустошения ловушек. В ряде случаев устанавливают связь между положением пиков термолюминесценции и генезисов минералов (или породы). Так, Н.П. Лаверов и другие исследователи (1961) отмечают, что пики термолюминесценции более древних пород лежат в области более низких температур.

Спектр термолюминесценции, помимо других данных, позволяет выявить природу центров свечения. Например, зеленая термолюминесценция флюорита наблюдается благодаря Mn^{2+} . В кальците эти ионы являются ответственными за желто-зеленое высвечивание в пиках 350 и 470 °К (Medlin, 1959). Свойством естественной термолюминесценции обладает большое число минералов (75 % по Даниэльсу, Бойду, Саундерсу, 1953).

Метод термолюминесценции используется для решения различных геологических задач.

1 Для стратиграфической корреляции. Сходные физико-химические условия среды образовавшейся породы, дают однотипные кривые термолюминесценции. Исследования проводились преимущественно на примере известняков (по данным Parks, 1953; Saunders, 1953; Целлер, 1956). Э.С. Вилутис, А.А. Азьмуко, Г.Х. Файнштейн (1962) использовали этот метод для расчленения юрских кластических алмазоносных осадков Сибирской платформы, магматических и метаморфических образований Алтай-Саянской складчатой области, гранитоидов Украинского щита, доломитовых толщ [16].

2 Для определения относительного возраста горных пород. Известно, что термолюминесценция пород возрастает с увеличением их возраста. Возраст горной породы основан на измерении ее α -активности и количества испускаемого света при термолюминесценции.

Метод был использован рядом исследователей для определения возраста магматических пород и известняков [15]. Г.И. Хютт показала, что по кварцу можно датировать осадочные отложения с абсолютным возрастом до 100 - 150 тыс. лет. Метод не применим для расчленения более кратковременных геологических процессов (тысячи лет) [16]. Имеются и другие ограничения метода: большая чувствительность к изменениям структуры, концентрации примесей, различным дефектам решетки и др.

3 Для выяснения взаимоотношения горных пород при явлениях контактового метаморфизма.

4 Для изучения типоморфизма минералов.

2.8 Радиоспектроскопические исследования

К радиоспектроскопическим (спинрезонансным) методам анализа, изучающим взаимодействие вещества с излучением в радиочастотном диапазоне, относятся спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Методы ЯМР и ЭПР имеют много сходных черт. Оба основаны на явлении магнитного резонанса – избирательном поглощении

электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне и обусловлены магнитными свойствами частиц (электронов в методе ЭПР и ядер в ЯМР).

Явление магнитного резонанса можно трактовать и с классических позиций, и с квантово-механических.

С точки зрения классических представлений, заряженная частица обладает собственным механическим моментом (спином). При движении заряженной частицы возникает магнитное поле тока, который имеет собственный магнитный момент $\vec{\mu}$.

Математическое выражение связи магнитного момента частицы со спином имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_S &= -g_S \beta_S \vec{s} \quad (\text{для электрона}), \\ \vec{\mu}_I &= g_I \beta_I I \quad (\text{для ядра}),\end{aligned}$$

где β_S - величина, определяющая магнитный момент электрона, магнетон Бора;

β_I - величина, определяющая магнитный момент ядра, ядерный магнетон;

g - спектроскопический фактор расщепления (g_s - электронный, g_I - ядерный). Величина g -фактора – индивидуальное свойство каждого вещества, поэтому g -фактор – важная характеристика вещества, позволяющая проводить его идентификацию и обнаружение.

Так как масса протона больше массы электрона примерно в 10^3 раз, магнитный момент ядра во столько же раз меньше магнитного момента электрона. Магнитный момент заряженной частицы при помещении ее в постоянное магнитное поле H_0 начинает взаимодействовать с ним. В результате этого взаимодействия при определенных условиях наступает резонанс, который приводит к поглощению энергии переменного магнитного поля.

С точки зрения квантовой механики состояния электронного и ядерного спина и магнитного момента квантованы. Состояния частицы характеризуются типовыми квантовыми числами, $\pm \frac{1}{2}$, причем они имеют одно и то же значение энергии в отсутствии поля. При наложении постоянного магнитного поля H_0 , энергии уровней с $m_S = \frac{1}{2}$ и $m_S = -\frac{1}{2}$ оказываются неравнозначными. Это проявляется в расщеплении уровней энергии в магнитном поле (эффект Зеемана).

Состояние электрона с $m_S = -\frac{1}{2}$ отвечает более низкому значению энергии. В ядерном магнитном резонансе наблюдается обратная картина.

Магнитный резонанс возникает при переходах частицы из нижнего энергетического состояния в более высокое, инициируемое переменным полем с определенной частотой.

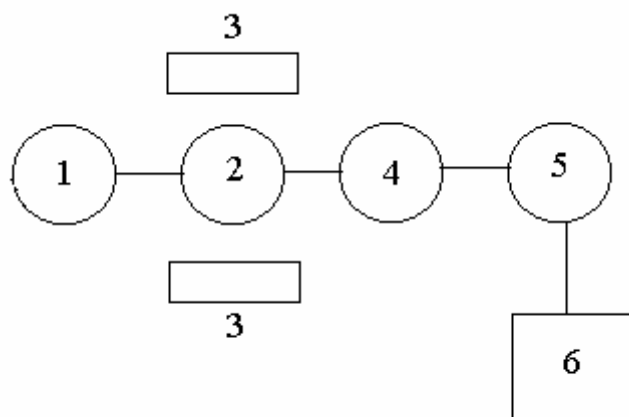
Условия перехода $\Delta E = h\nu_1 = g\beta H_0$ является условием резонанса, где ΔE - расстояние между энергетическими уровнями с большим и меньшим значением энергии; ν_1 - частота переменного поля.

Резонансное поглощение можно наблюдать экспериментально при соблюдении условия резонанса (см. предыдущую формулу). Но в одном случае можно изменить частоту ν_1 при постоянном магнитном поле H_0 , а в другом – изменить напряженность магнитного поля H_0 при неизменной частоте.

Чаще в ЭПР и ЯМР – спектрометрах используется второй случай.

Для обнаружения резонансного поглощения в образце требуется спектрометр с постоянным магнитным полем.

Простейшая схема установки ЭПР приведена на рисунке 40.



1 – клистрон; 2 – резонатор; 3 – магнит; 4 – детектор; 5 – усилитель; 6 – регистрирующее устройство

Рисунок 40 - Простейшая схема установки ЭПР [4]

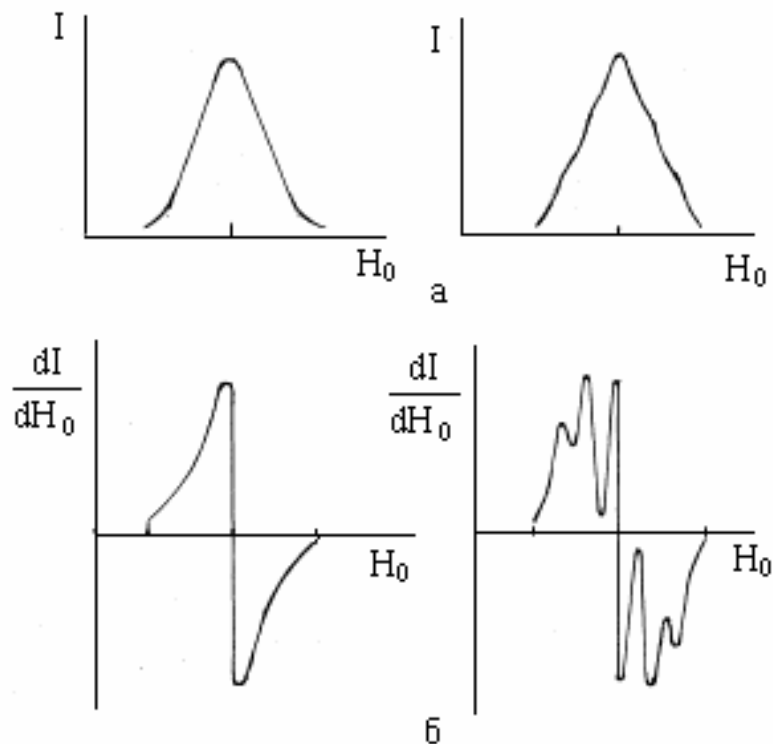
Источник излучения – клистрон посылает электромагнитные волны в поглощающую ячейку – резонатор, в котором находится исследуемый образец. Резонатор с образцом помещаются в постоянное магнитное поле. Далее сканируют напряженность магнитного поля. При возникновении резонанса, образец поглощает энергию, количество которой детектируется, усиливается и подается на регистрирующее устройство.

Спектр регистрируют в виде пика поглощения (рисунок 41, а) или в виде его производных (рисунок 41, б).

Обычно, в ЯМР-спектроскопии высокого разрешения регистрируют линию поглощения, а в ЭПР – ее производные [4].

Лучшими спектрометрами ЭПР и ЯМР считаются приборы серии E-100 фирмы «Вариан» (США) и немецкой фирмы «Брюкер». Из отечественных можно отметить спектрометры РЭ-1306, РЭ-1307 и другие. Эти приборы

используются в лабораторных условиях и не предназначены для геологических экспедиций. На сегодня имеются и полевые спектрометры ЭПР (например, серии «Минск» и др.). Хотя они не позволяют проводить полный анализ спектров ЭПР, как большие стационарные установки, но зато обладают высокой производительностью при проведении серийных ЭПР-анализов.



а – линии поглощения; б – их первые производные

Рисунок 41 – Вид регистрируемых сигналов [4]

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) или спиновой (ЭСР) резонанс наблюдается для веществ в том случае, когда в них содержатся элементы с неспаренными электронами. К ним относятся:

- 1) атомы и молекулы с нечетным числом электронов, например, атомы водорода, азота, молекулы NO, ClO_2 и др.;
- 2) ионы с частично заполненными внутренними уровнями (ионы 3d-, 4d- и 5d-переходных и некоторых 4f- и 5f- элементов);
- 3) органические и неорганические свободные радикалы;
- 4) электронно-дырочные центры в дефектах кристаллической структуры.

Если ион входит в кристаллическую решетку, на него действует электрическое поле, создаваемое электрическими зарядами ядер и электронов, образующих кристаллическую структуру. Кристаллическое электрическое поле характеризуется определенной симметрией и описывается определенным набором параметров.

Характер расщепления энергетических уровней ионов в кристаллических полях различной симметрии обычно определяют с помощью теоретико-группового анализа. Имеются специальные таблицы, которые приводятся в

книгах и руководствах по ЭПР, например, Альтшулер (1972), Марфунин (1974) и др.

Под действием внутреннего кристаллического поля и приложенного внешнего магнитного поля происходит расщепление уровней со спином S на $2S + 1$ компоненту, между ними может наблюдаться $2S$ разрешенных переходов, а также некоторые запрещенные переходы. Этот спектр принято называть тонкой структурой спектра ЭПР.

Если неспаренный электрон находится в атоме, ядро которого имеет ядерный спин, то взаимодействие электронного спина с магнитным моментом ядра I приведет к дальнейшему расщеплению всех линий тонкой структуры на $2I + 1$ составляющих. Это расщепление называется сверхтонкой структурой (СТС) спектра ЭПР. В некоторых случаях может возникать дополнительное расщепление линий тонкой и сверхтонкой структуры — его называют суперсверхтонкой (ССТС) структурой спектра. В результате появляются дополнительные линии в спектре.

Различают и другие типы взаимодействий, такие, как обменные, спин-спиновые, спин-решеточные, которые приводят к уширению линий. Анализируя формы линий, их температурную зависимость, можно установить причины уширения и получить дополнительную информацию.

Количественный анализ основан на определении интенсивности сигнала, которая пропорциональна числу неспаренных электронов в образце. В качестве образца сравнения берут вещества с одинаковой формой линий и определяют концентрации путем сравнения. Возможно использование градуировочного графика.

Предел обнаружения концентраций парамагнитных центров в образце определяется чувствительностью приборов. Слишком высокая концентрация парамагнитных центров нежелательна, так как между близко расположенными друг к другу парамагнитными ионами возникают обменные взаимодействия, что является причиной уширения линий и смазывания всех расщеплений, присущих изолированным ионам. Оптимальные концентрации для большинства центров составляют приблизительно 0,001—0,1 %. ЭПР представляет собой метод анализа, не разрушающий вещества.

Метод имеет существенное ограничение — небольшое число объектов исследования, так как большинство ионов металлов диамагнитно, а линии парамагнитных ионов достаточно широки, что затрудняет их использование для чувствительных определений. Другое ограничение на применение метода накладывает характер сверхвысокочастотного (СВЧ) поглощения в минерале [4, 16].

Применение метода ЭПР. Изучение природного минерального сырья методом ЭПР широко используется в минералогических исследованиях, решении поисково-оценочных, генетических и технологических задач.

Применение метода при исследовании минерального сырья основывается на существовании двух видов парамагнитных дефектов. К первому относят примеси парамагнитных ионов (переходные элементы 3d (группа железа), 4d (группа палладия), 5d (группа платины), 4f (редкие земли), 5f (актиноиды)).

Дают спектр ЭПР и ионы, у которых не все d- и f-электроны задействованы в образовании химической связи (Ti^{3+} , V^{4+} , V^{3+} , Nb^{4+} , U^{3+} , U^{5+} и т. д.).

Ко второму виду относят электронно-дырочные центры (ЭДЦ), возникающие при радиационных воздействиях на дефекты кристаллической решетки (катионные и анионные вакансии, примесные ионы, атомы, молекулы или радикалы и т.д.). При облучении возникает ионизация дефекта, которая происходит за счет потери или захвата электрона и этот дефект обнаруживается ЭПР.

В природных минералах могут образовываться термически устойчивые радиационные электронно-дырочные центры, концентрация которых находится в прямой зависимости от дозы облучения. Это явление положено в основу метода ЭПР-датирования. Известен целый ряд потенциальных минералов-дозиметров (апатит, циркон, полевые шпаты, целестин, ангидрит, гипс, арагонит, доломит, кальцит и др.). Наиболее изученным минералом-дозиметром является кварц. Возраст радиоактивного оруденения определяется концентрацией электронного центра SiO_3^{3-} (E'_1 -центра) в кварце. Центр является вакансией кислорода в $[SiO_4]$ -тетраэдре, которая захватила электрон. Метод обычно применяют для осадочных рудопроявлений в возрастном интервале 1—200 млн. лет и равномерно распределенной, мелкокрапленой урановой минерализацией. С использованием метода ЭПР оценивают возраст пещер и датируют ископаемые остатки, а также расчленяют четвертичные отложения [16].

Метод позволяет наметить пути миграции радиоактивных элементов. Для этого используют природные минералы-дозиметры. Миграция урана в продуктивных терригенных отложениях изучалась в 1980 г. Б. М. Моисеевым с сотрудниками на примере уранового месторождения, локализованного в молассовых отложениях нижнемелового возраста. На основе ЭПР-дозиметрии по SiO_3^{3-} (E'_1)-центру в кварце было реконструировано исходное содержание урана в породах, которое сопоставлялось с современным его содержанием. Было установлено, что исходное содержание урана в эпигенетически измененных околорудных породах было более высоким, чем измеренное современное содержание, а древние рудные тела занимали большой объем. Эпигенетические процессы способствовали образованию более богатых рудных залежей, которые локализуются на границе с измененными породами.

Н. Н. Василькова на примере флюорита показала, что марганец, входящий в структуру в концентрациях 10^{-6} — 10^{-4} %, в ряде случаев позволяет судить, с какой глубины рудного тела взят образец. Это объясняется тем, что концентрация Mn^{2+} с глубиной на мелких месторождениях и рудопроявлениях падала. Аналогичная зависимость наблюдалась и для Fe^{2+} . Также была установлена возможность использования ЭПР Mn^{2+} во флюорите как критерия масштабности оруденения.

Метод позволяет выявить в ряде случаев различные типы температурной зональности. Один из типов зональности был установлен Л. В. Бершовым и В.Н. Дубровским для некоторых оловорудных месторождений. В частности была выявлена симметричная температурная зональность, характерными

чертами которой являются высокие содержания $O^- - Al^{3+}$ - центра в раннем кварце тяготеют к верхним и нижним горизонтам рудных тел, а пониженные — к средним [16].

В последнее время парамагнитные центры в минералах группы апатита, идентифицируемые методом ЭПР, стали широко применяться при физико-минералогических, генетических, поисковых, а также технологических исследованиях фосфатных руд [9].

На первый план в этих исследованиях выходит изучение и использование особенностей реальной структуры минералов, слагающих фосфатные руды и, в первую очередь, полезного компонента — ортофосфата кальция (apatита) [33].

В настоящее время в кристаллической структуре природных и искусственных минералов группы апатита обнаружено методом ЭПР более пятидесяти ПЦ. Идентификация различного рода ПЦ в спектрах ЭПР монокристаллических образцов апатита, не вызывает затруднений, их спектроскопические параметры приведены в научной литературе.

Изменчивость значений некоторых количественных характеристик (интенсивностей линий поглощения ПЦ), а также других минералов фосфатных руд в зависимости от положения пробы в разрезе использована для расчленения петрографически и химически однообразных «немых» фосфоритовых толщ, а также для целей стратиграфической корреляции фосфатных горизонтов. На Харанурском месторождении фосфоритов с помощью «парамагнитного репера» удалось четко разделить несколько продуктивных пластов фосфоритов и проследить их поведение по простиранию.

Установлены наборы типоморфных ПЦ и ФАЦ, которые можно использовать в качестве объективных показателей рудогенеза (экзо-, эндо- и метаморфогенного), эволюции состава изоморфных замещений в структуре фосфата кальция. Парамагнитные центры в других минералах фосфоритовых руд предложено использовать для качественного и количественного фазового анализа этих руд [34].

Показано, что структурные особенности, характеризующие кристаллическую часть фосфата – интенсивность и набор ПЦ – являются индикаторами возможной лимонной растворимости, что можно использовать в практических целях для прогноза агрохимической эффективности на ранних стадиях ГРР [9].

Метод ЭПР эффективно использован Т.З. Лыгиной с соавторами (2004) при предварительной разбраковке проб по минеральному составу на основе экспрессного качественного анализа баритовых руд. Метод ЭПР позволяет также определять и типоморфные признаки барита и карбонатов [35, 36].

Известно большое разнообразие ПМЦ (парамагнитных центров) собственно в баритах и сопутствующих минералах (карбонаты, глинистые минералы, кварц, железосодержащие фазы, органическое вещество и др.) [8, 35, 37].

ПМЦ представлены кислородными, сульфидными, сульфатными ион-радикалами, трехвалентным железом в составе оксидов и гидроксидов, двухвалентным марганцем в составе карбонатов, E_1^1 - центром в кварце и

парамагнитным центром в органическом веществе. Они локализуются на дефектах кристаллической структуры минералов и служат диагностическими признаками, характерными только для данного минерального объекта.

Общий вид спектра ЭПР представлен на рисунке 42 [8]. Обе группы линий спектра (а, точнее, полос - вследствие их большой ширины) принадлежат примесным железосодержащим минералам, таким как пирит, глинистые минералы (рисунок 42). Карбонатные минералы - кальцит, доломит идентифицируют методом ЭПР посредством расшифровки спектров поглощения от ионов Mn^{2+} , изоморфно входящих в позиции кальция и магния. Расшифровка основана на определении констант тонкой и сверхтонкой структур спектра ЭПР и, в некоторых случаях, дополнительном анализе слабополевой (первой) и сильнополевой (шестой) группы линий сверхтонкой структуры спектра (СТС) – рисунок 43. Чувствительность метода ЭПР, в зависимости от типа ПМЦ, составляет $10^{-3} - 10^{-5}$ весовых процентов.

Концентрация ПМЦ в барите соответствует степени дефектности кристаллической структуры барита, но не содержанию $BaSO_4$. Спектры ЭПР баритов из месторождений различных типов являются характеристичными как по набору ПМЦ, так и по относительной интенсивности линий в спектрах, что позволяет использовать метод ЭПР при определении типоморфных признаков баритов.

Количественные определения относятся только к Mn^{2+} , изоморфно замещающему Ca^{2+} и Mg^{2+} в структурах карбонатов; при этом определяется также минеральный вид карбонатов (кальцит, доломит и их смеси), входящих в пробу [8].

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР). В этом методе различают два основных направления: ЯМР высокого разрешения, характерный для исследования жидкостей и газов, и низкого разрешения – для твердых образцов.

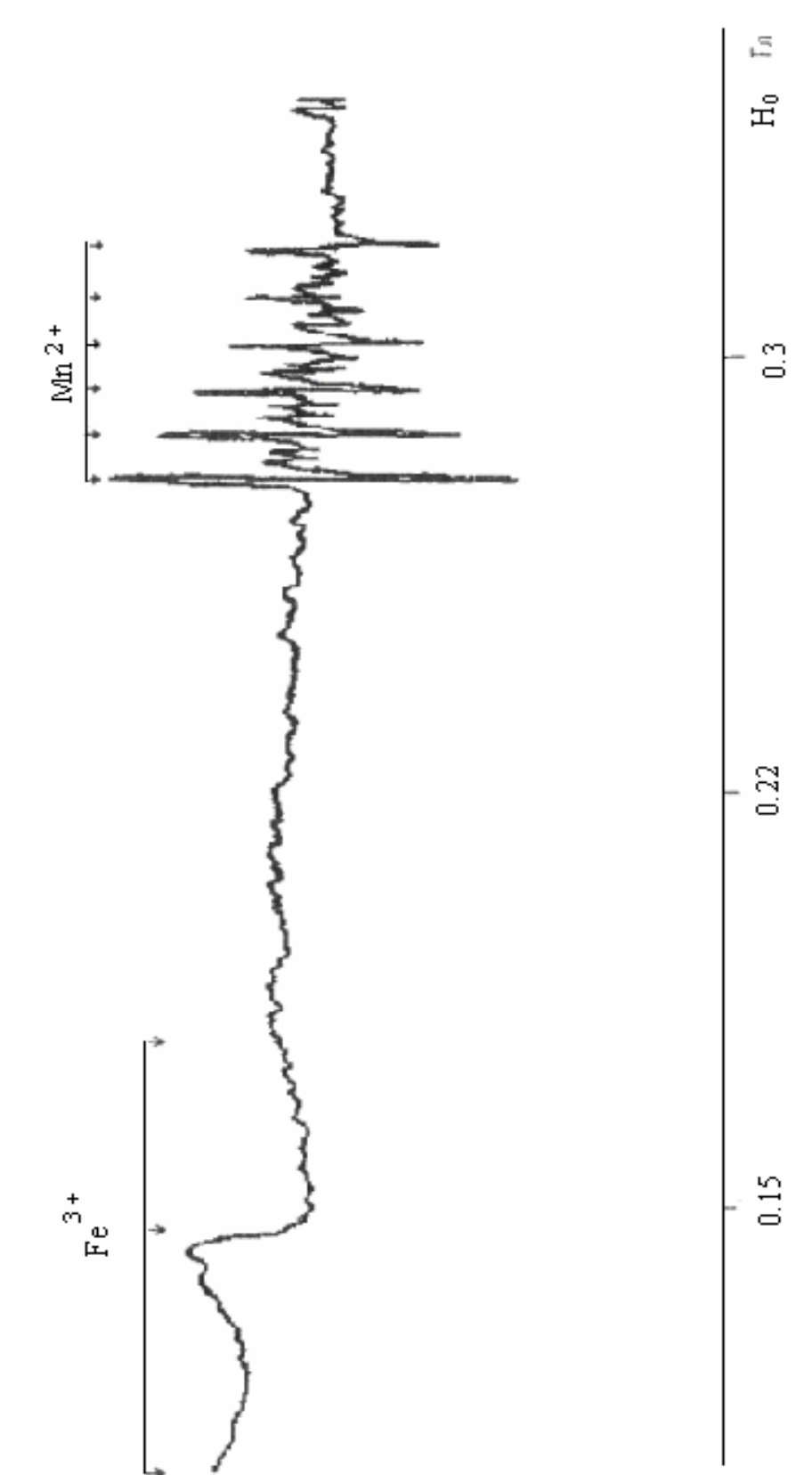
Ядерный парамагнетизм присущ молекулам и атомам, ядра которых обладают спином, отличным от нуля. К таким ядрам относятся:

- 1) ядра с четным массовым числом и нечетным атомным номером;
- 2) все ядра с нечетным массовым числом.

Чаще всего исследования проводят на ядрах 1H , ^{14}N , ^{11}B , ^{13}C и других. Около 90 % всех измерений проводят на протонах (протонный магнитный резонанс ПМР).

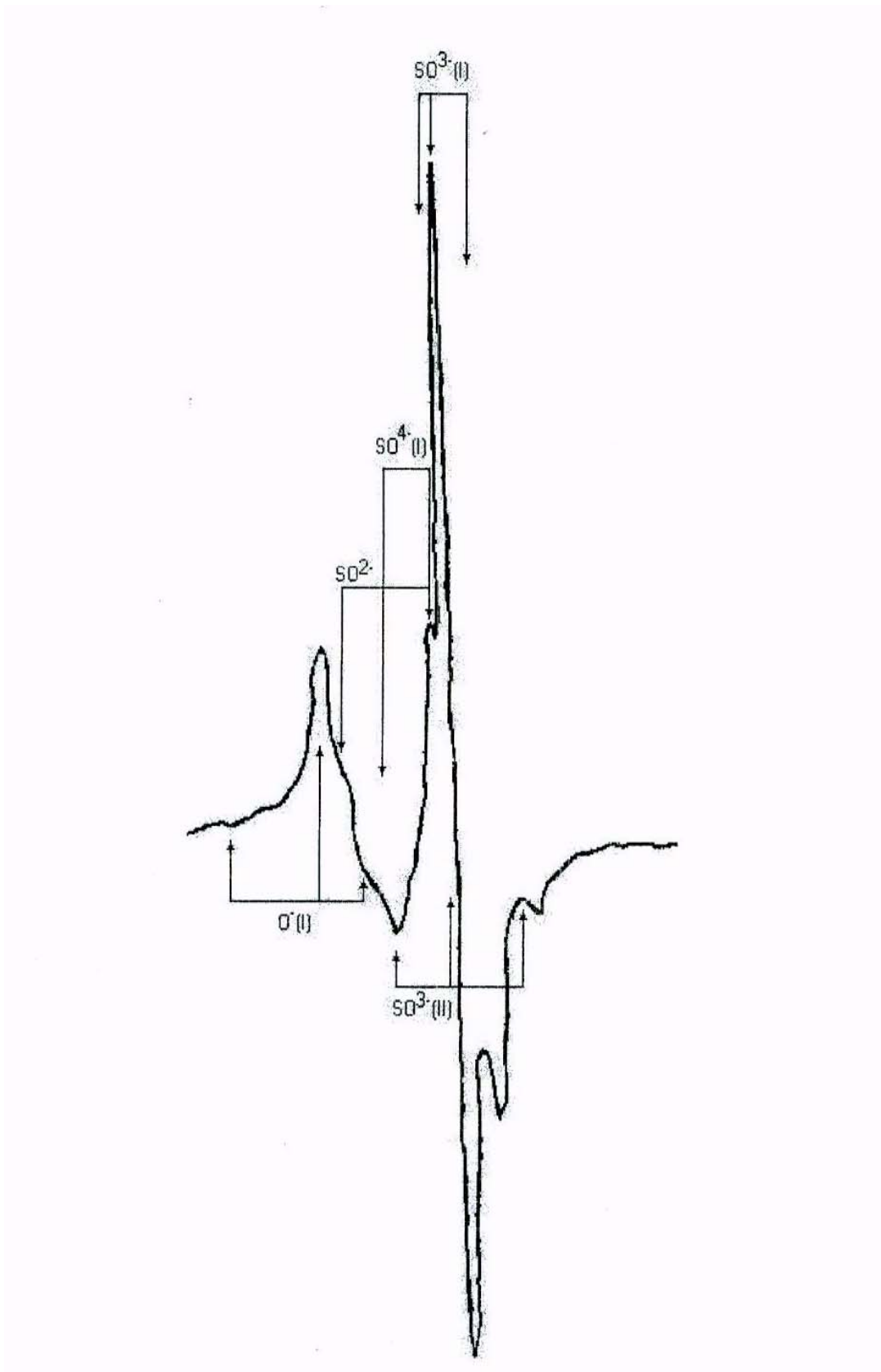
ЯМР- исследования позволяют решать ряд важных задач:

- 1) идентифицировать соединения, определять и подтверждать структуру, проводить качественный анализ сложных смесей;
- 2) проводить количественные определения соединений в сложных смесях с использованием внутренних стандартов;
- 3) изучать термодинамические равновесия, исследовать комплексообразование и др.



Образец АН-180, частота 9370 МГц, $T=300$ К

Рисунок 42 – Спектр ЭПР барита [8]



Образец КЖ-К-6, 9370 МГц, T=300 К

Рисунок 43 – Спектр ЭПР барита [8]

К недостаткам метода следует отнести то, что геологические объекты, исследуемые с помощью ЯМР широких линий, ограничиваются минералами, содержащими протоны в форме гидроксильных групп или молекул. Спектры ПМР зачастую оказываются достаточно сложными и с трудом поддаются расшифровке. Ограничением как аналитического метода является его низкая чувствительность.

К достоинствам метода следует отнести тот факт, что это неразрушающий метод, поскольку энергия поглощаемого излучения недостаточна для разрушения химических связей.

В качестве примеров можно привести минералогические исследования сподуменов, амблигонитов, протонов в глинистых силикатах и слюдах.

Т.З. Лыгина и др. (2005) использовали метод ЯМР для количественного анализа монтмориллонита в породе: от 30 % и выше. Порог обнаружения составляет 5 %. Сигнал ЯМР от ядер водорода представляет собой сигнал свободной индукции (ССИ), его интенсивность служит мерой содержания монтмориллонита, а форма и длительность отражают структурно-кристаллохимические характеристики монтмориллонита. При количественных измерениях определяют интенсивность ССИ и сравнивают с таковой для стандартного образца фазового состава (СОФС), или образца сравнения с известным содержанием монтмориллонита (ОСММ) [18].

Данным методом определяют тип бентонита. Дополнительные характеристики протонных систем анализируемых проб используют при диагностике кристаллохимических разновидностей монтмориллонита [38].

Методом ядерного магнитного резонанса на протонах (ПМР) определены параметры исходных и модифицированных бентонитовых проб в воздушно-сухом состоянии, при влажности $P/P_0 = 0,43$, в суспензиях, модификаторах полимерах, в пастах [18].

Большинство работ, выполненных с помощью метода ЯМР на минералах группы апатита, посвящено исследованиям структурных характеристик фосфатов посредством анализа спектров ЯМР ядерных систем ^1H и ^{19}F [9].

А.М. Вахромеев и Ю.Н. Занин (1979 г) исследовали водородсодержащие группировки в образцах фосфата кальция, выделенного из фосфоритовых и апатитовых руд различного генетического типа. Ими установлено, что в фосфатах из морских и некоторых гипергенных фосфоритах, наряду с гидроокислом присутствует вода в форме H_2O . Они интерпретировали эту воду как структурную. В магматических и метаморфических апатитах структурная молекулярная вода не обнаружена, в апатитах возникших в результате катагенеза фосфоритов, ее количество резко уменьшается. Авторами обнаружена также связь между содержанием этой воды в «структуре» фосфата кальция морских фосфоритов и их растворимостью.

Позднее методом ЯМР было окончательно установлено, что эта вода ассоциирована в некристаллической составляющей фосфата кальция фосфоритов [39].

Другая область исследований фосфатных минералов методом ЯМР — резонанс на ядрах фосфора ^{31}P . И.Н. Пеньковым, И.А. Сафиним и др. (1988)

впервые показана принципиальная возможность изучения дисперсных фосфоритов импульсным методом ЯМР на основе ^{19}F и ^{31}P . Ими предложена и опробована идея быстрой количественной оценки содержания фосфора и фтора в образцах фосфоритов на импульсном спектрометре. Позднее Р.Н. Зариповым, В.А. Гревцевым и др. (1998) эта идея была доведена до методических рекомендаций, утвержденных НСАМ в качестве отраслевых по III категории точности. Таким образом, метод ЯМР может быть использован для количественного определения общего P_2O_5 ; количественного определением содержания фтора; изучения механизма замещения фтора на гидроксильную группу; количественного определением содержания протонов молекулярной воды; оценки содержания некристаллической составляющей фосфата с оценкой агрохимической эффективности фосфоритовой руды [18].

Для оценки запасов минералов нахколита и давсонита в битуминозных сланцах Грин Ривер (США) был применен ЯМР ^{23}Na и ^{27}Al .

Метод нашел применение и в нефтяной геологии. На стадии детальной разведки и опытно-промышленной эксплуатации получают надежные характеристики пористости и проницаемости пород, параметров поверхности нефтеотдачи [16].

ЯМР применяют на поисково-оценочной стадии при определении перспектив нефтеносности районов, при этом получают сведения об образовании и последующей эволюции нефти, влиянии температуры и глубины залегания на ее состав [40].

Разновидности ЯМР - спектроскопии нашли применение при изучении ряда параметров нефтепродуцирующих пород, позволяющих произвести их перспективную оценку.

Групповым методом анализа с помощью ЯМР характеристик ^1H и ^{13}C нефтей можно быстро получить различные структурно-химические параметры, характеризующие исследуемую фракцию нефти.

ЯМР широких линий используется для определения содержания протонов, ассоциирующих с рассеянным органическим веществом в битумах и углях.

Импульсный ЯМР ^{13}C применяют для оценки ароматичности рассеянного органического вещества, которая характеризует степень его изменения при эпигенетических процессах [4].

Двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР). Метод основан на эффекте изменения сигнала ЭПР под действием ЯМР и относится к наиболее тонким методам радиоспектроскопии, при этом характеризуется рядом уникальных возможностей. В ДЭЯР реализуются и ЭПР, и ЯМР. Привлекательность метода заключается в том, что при определенных условиях он свободен от недостатков методов ЭПР и ЯМР при сохранении их достоинств.

Использование ДЭЯР при исследовании минерального вещества применяется для получения информации о природе парамагнитных центров,

при изучении структуры их окружения, при более точном измерении параметров сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий и т.д.

При решении геологических задач нашли применение различного рода модификации ДЭЯР, такие как тройной электрон-ядер-ядерный резонанс, ДЭЯР под давлением, ДЭЯР в присутствии внешних электрических полей и оптических подсветок, а также сочетание с двойным электрон-электронным резонансом. Данные модификации позволяют значительно расширить круг веществ, изучаемых этим методом и получить дополнительную информацию об изучаемых образцах [16].

2.9 Ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра)

Основой ядерной гамма - резонансной спектроскопии (ЯГР) являются переходы между ядерными энергетическими уровнями, при этом происходит резонансное испускание или поглощение ядрами излучения очень высокой частоты - γ -квантов (эффект Мессбауэра). Мессбауэровская спектроскопия позволяет решать задачи в различных областях, в том числе и в таких прикладных науках, как геология и минералогия [8, 9, 16, 18, 37, 41, 42].

Сущность метода заключается в том, что в качестве резонансных систем используются ядра изотопов, атомы которых жестко связаны между собой в кристаллической решетке. Переход ядра изотопа из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием γ -кванта с частотой

$$\nu = \Delta E / h,$$

где h – постоянная Планка;

ν – частота перехода;

ΔE – энергия перехода.

Метод чаще всего используют при определении железа или олова, так как они имеют оптимальное расположение ядерных энергетических уровней в изотопах. Вследствие радиоактивного распада ^{57}Co (период полураспада примерно 270 суток) образуется изотоп ^{57}Fe . На рисунке 44 приведена упрощенная схема мессбауэровского процесса. При захвате ядром кобальта электрона возникает возбужденное ядро железа $^{57}\text{Fe}^*$ (звездочка обозначает возбужденное состояние). Переход между возбужденным и основным уровнем и дает γ -излучение с определенной частотой, которое поглощается ядрами железа, находящимися в основном состоянии. Поскольку время жизни возбужденного ядерного состояния $^{57}\text{Fe}^*$ гораздо меньше, чем период полураспада ^{57}Co (см. рисунок 44), то почти в каждом случае распада ядер испускается γ -квант. Образцом (поглотителем) обычно служит железо в любом химическом состоянии. Содержание изотопа ^{57}Fe в природе составляет примерно 2 %, что вполне достаточно для получения удовлетворительной чувствительности.

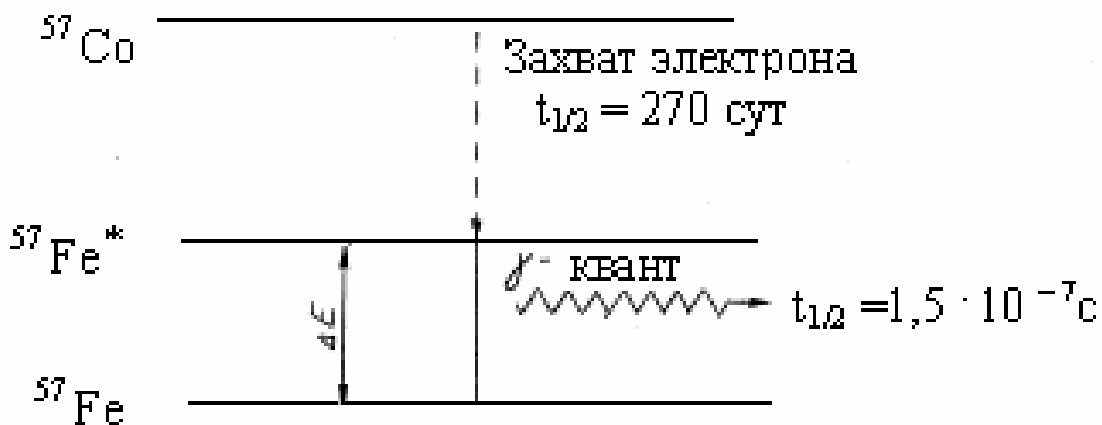


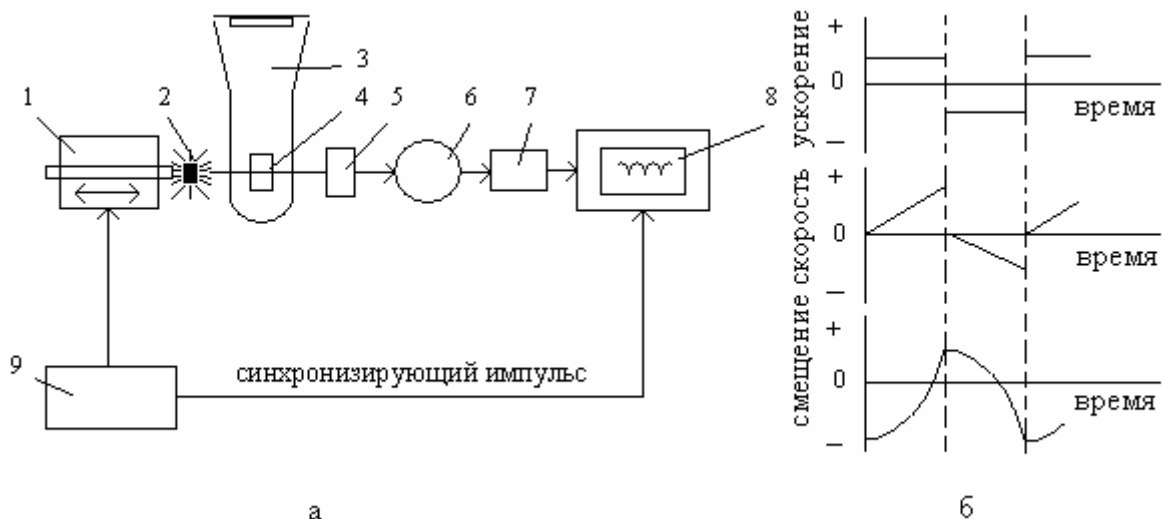
Рисунок 44 – Схема Мессбауэровского процесса [4]

В настоящее время известно более 40 изотопов, на ядрах которых наблюдается эффект Мессбауэра (^{121}Sb , ^{155}Gd , ^{125}Te , ^{181}Ta и др.). Более чем для 30 элементов МС дает не только количественную информацию, но также информацию о валентности, кристаллической структуре и т.д. Но применение многих изотопов ограничивается малым периодом полураспада соответствующих источников и наблюдением эффекта на них лишь при очень низких температурах.

Достоинством метода является исключительно высокая избирательность [4, 16].

ЯГР-спектры снимаются на γ -резонансных спектрометрах. В СССР выпускался спектрометр ЯГРС-4М. Из зарубежных моделей популярностью пользуются мессбауэровские спектрометры фирм Рангер Электроникс (США), ИНЭЛ (Франция - Израиль), Нокия (Финляндия) и др. Схема мессбауэровского спектрометра представлена на рисунке 45.

Сканирующее устройство позволяет производить развертку спектра по частоте с возможностью точного определения частот поглощения образцом. В реальных кристаллах вследствие электронно-ядерных взаимодействий энергетические уровни ядер изотопов могут смещаться и расщепляться, что нарушает условия резонанса. Поэтому для его наблюдения необходимо модулировать энергию квантов. При этом используется взаимное перемещение источника излучения и поглощающего образца, чтобы доплеровское смещение компенсировало химический сдвиг. Поскольку образец часто приходится охлаждать для «замораживания» колебаний решетки, перемещают источник. Для этого используют двигатель (рисунок 45, а). Смещение изменяется в зависимости от времени по квазипараболической кривой (рисунок 45, б). Далее выходной сигнал от детектора (счетчик Гейгера) поступает в одноканальный анализатор, а оттуда — в многоканальный анализатор. Многоканальный анализатор фиксирует сигналы в каждой точке возвратно-поступательного движения и суммирует их в каждом канале по многим циклам движения источника. Для получения хорошего спектра обычно требуется время от нескольких минут до нескольких часов.



а — блок-схема; *б* — последовательность измерения параметров; 1 — возвратно-поступательный двигатель; 2 — источник; 3 — сосуд Дьюара для жидкого N_2 или He; 4 — образец (поглотитель); 5 — детектор; 6 — предусилитель; 7 — одноканальный анализатор; 8 — многоканальный анализатор; 9 — генератор сигналов

Рисунок 45 - Мессбауэровский спектрометр [4]

Мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности γ -излучения прошедшего через поглотитель, от скорости движения источника или поглотителя. Интенсивность резонансных линий спектра, их положение на оси скоростей, сверхтонкая структура и другие параметры позволяют судить об особенностях кристаллической структуры минералов.

При изучении тонких особенностей строения минералов (суперпарамагнитного состояния, электронной конфигурации атомов и характера магнитного упорядочения в структуре) проводят измерения спектров при различных температурах образца и во внешнем магнитном поле.

Основными параметрами мессбауэровских спектров являются:

- величина резонансного эффекта – интенсивность пиков поглощения. Она зависит от числа резонирующих ядер, что позволяет использовать этот параметр для количественного определения резонансного элемента, некоторых характеристик кристалла и др.

- химический изомерный сдвиг δ представляет собой разность между энергиями ядерных переходов источника и поглотителя. Химический сдвиг возникает из-за различного кулоновского взаимодействия заряда ядер источника и поглотителя, находящихся в различном химическом окружении, с электронными зарядами. В результате наблюдается смещение линии поглощения относительно линии излучения на величину δ .

- квадрупольное расщепление Δ является следствием взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля. Собственные электроны атома и атомы первой координационной сферы наводят

неоднородное электрическое поле на ядрах. Этот параметр используют для определения валентности ионов и степени искажения координационных полиэдров.

– ядерное зеемановское расщепление – расщепление уровней энергии в магнитном поле. Число линий сверхтонкой структуры, их относительное расположение и интенсивность характеризуют магнитную структуру минерала, величину магнитных полей на ядрах изотопов и заселенность кристаллографических позиций.

– ширина резонансной линии измеряется на полувысоте мессбауэровской линии. Неаппаратурное уширение линии дает информацию о неоднородности химического окружения данного атома, искажении координационных полиэдров, наличии слабого магнитного взаимодействия и т. д [4, 16].

ЯГР-спектроскопия позволяет решать ряд задач, таких как: определение степени окисления и координационного числа атомов железа в минералах; изучение особенностей кристаллической структуры минералов; изучение изоморфизма в минералах; исследование магнитной структуры минералов и их фазовых магнитных переходов; определение фазового состава железосодержащих руд и пород.

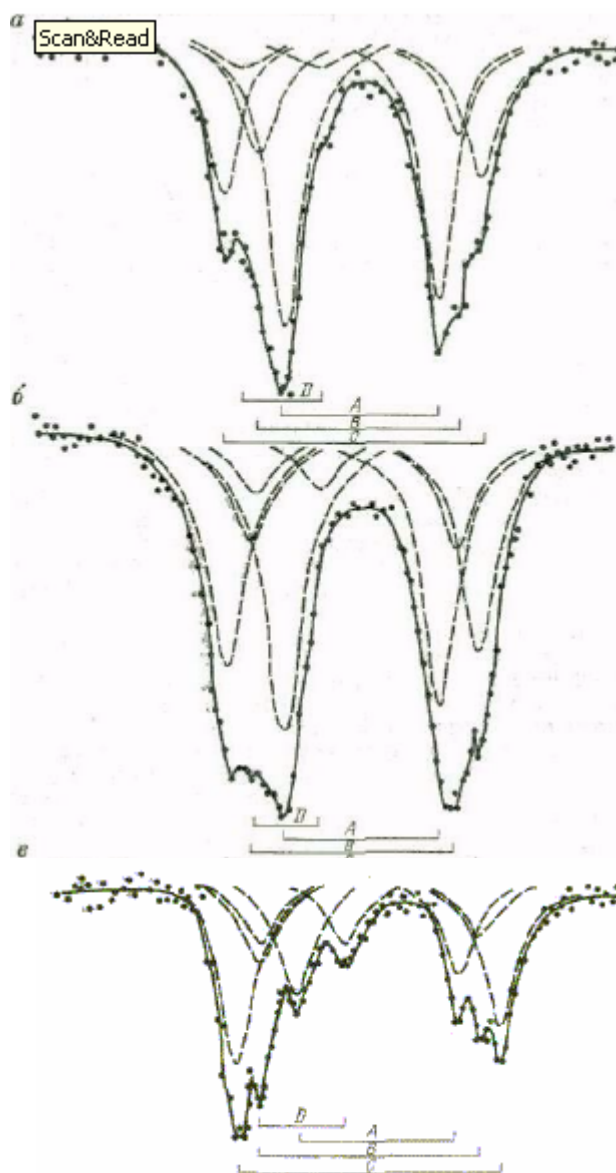
Рассмотрим некоторые примеры решения перечисленных задач в последние десятилетия.

Сравнение соотношения двух- и трехвалентного железа в 114 образцах турмалина из месторождений различных типов является не только показателем окислительно-восстановительной обстановки образования минерала, а также позволяет уточнить кристаллохимические формулы и служит типоморфным признаком данного минерала [16].

Характер распределения ионов железа по кристаллографическим позициям позволяет судить о физико-химических условиях образования минерала. Примерами различий в степени упорядоченности минералов являются ЯГР-спектры колумбит-танталита и иксиолита (рисунок 46).

Неравнозначные положения ионов железа объясняются различным искажением координационных полиэдров в структуре, обусловленных присутствием катионов с различными радиусами $Fe^{2+} = 0,074$; $Mn^{2+} = 0,08$; $Ta^{5+} = 0,068$; $Nb^{5+} = 0,069$ нм (так как колумбит-танталит – парамагнетик).

Данные рентгеноструктурного анализа исследованных образцов колумбит-тангалита свидетельствовали о том, что упорядочены они лишь частично, следовательно, определенная часть катионов А (Fe, Mn) может локализоваться в слое В, а катионы В (Ta, Nb) в слое А. При увеличении степени упорядочения катионов в структуре колумбит-танталита концентрация ионов Fe^{2+} в мало искаженных октаэдрах — сочетания (Ta, Nb) - Fe - (Ta, Nb) будет уменьшаться с увеличением концентрации ионов Fe^{2+} в октаэдрах сильного и среднего искажения — сочетания Fe—Fe—Mn, Mn—Fe—Mn. Это и демонстрирует спектр более упорядоченного по данным рентгеноструктурного анализа образца колумбит-танталита (см. рисунок 46, а). Причем относительная интенсивность дублета А резко преобладает над дублетом С, следовательно,



а – частично упорядоченный колумбит-танталит;
 б – неупорядоченный колумбит-танталит;
 в – иксиолит

Рисунок 46 – Мессбауэровские спектры колумбит-танталита и иксиолита [16]

дублет А в ЯГР-спектре колумбит-танталита будет относиться к сильно искаженным Fe-октаэдрам, дублет В — к Fe-октаэдрам среднего искажения и дублет С — к мало искаженным Fe-октаэдрам. При статистическом распределении катионов (иксиолит), в спектре увеличивается относительная интенсивность дублета С.

Возникновение определенных сочетаний катионов в цепочке структур колумбит-танталита и иксиолита зависит от степени их упорядочения и от концентрации катионов различного типа. Это позволяет с учетом площади дублетов от ионов железа, входящих в различные октаэдры, определять

достаточно условно степень упорядочения катионов в структуре колумбит-танталита [16].

На рисунке 47 представлены мессбауэровские спектры нескольких образцов лунных пород. При сравнении со спектрами известных пород удалось идентифицировать два минерала железа.

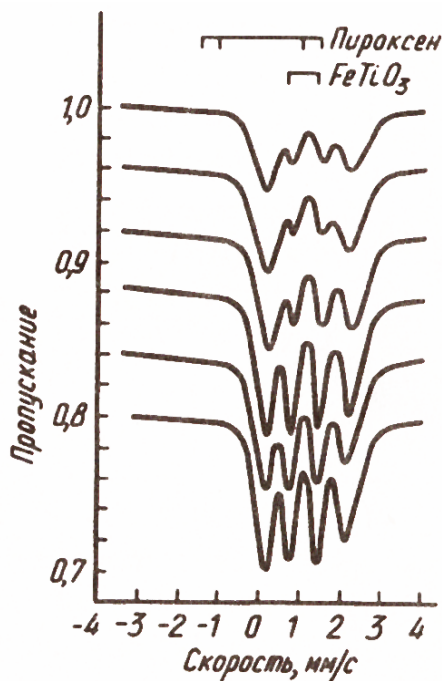


Рисунок 47 – Мессбауэровские спектры шести образцов лунной породы, на которых видно различное соотношение FeTiO_3 и пироксена (железосодержащего силикатного минерала) [4]

С помощью ЯГР-метода Лыгиной и др. (2004) были проанализированы баритовые руды и продукты их технологической переработки, что позволило определить формы локализации железа в породах и идентифицировать железосодержащие минералы. Метод применим для анализа и других образцов руд с валовым содержанием железа не менее 0,5 % весовых. Также метод используют при разработке схем технологического обогащения баритового сырья, где железосодержащие минералы являются вредной примесью, а также для выявления типоморфных особенностей баритовых руд.

Метод ЯГР применяют и при идентификации железосодержащих минералов в фосфоритовых рудах и их концентратах [9]. В фосфоритовых рудах встречается около десяти железосодержащих минералов. В ЦНИИгеолнеруд разработана соответствующая методика, утвержденная НСОММИ.

С помощью предлагаемой методики могут быть проанализированы фосфоритовые руды любого типа и продукты их технологической переработки для выявления типоморфных особенностей фосфоритовых руд, при разработке схем их технологического обогащения, где железосодержащие минералы также являются вредной примесью. Объектами исследования могут быть как порошки

раздробленных образцов пород и руд, так и монокристаллы. Четыре известных параметра дают информацию о валентности ионов железа в определенной структурной позиции каждой из минеральных фаз, о степени искажения кристаллической решетки и о магнитной упорядоченности атомных спинов. Комбинация этих параметров позволяет идентифицировать железосодержащие минералы в сложных смесях.

Изучение фазового состава железосодержащих составляющих желваковых фосфоритовых руд позволило установить наличие следующих минералов: сидерит, пирит, гетит (супермагнитный), глауконит, монтмориллонит, хлорит. Также встречаются цеолиты, полевые шпаты, фосфаты железа, смешанослойные образования и турмалин.

В песчаниково-зернистых фосфоритах, согласно литературным данным, обнаружены следующие железосодержащие минералы: пирит, ильменит, гранат, эпидот, ставролит, турмалин. Методика по идентификации железосодержащих минералов с помощью ГР- спектроскопии не требует измерения абсолютных концентраций ионов железа в соответствующих минералах, а предусматривает лишь определение их относительных концентраций, т.е. не является количественной [9].

Исследование фазового состава железосодержащих компонентов баритовых руд показало наличие следующих минералов: пирит, гетит (суперпарамагнитный), гидроокислы железа, маггемит (гамма-оксид железа) и анкерит. В таблице 11 приведены результаты исследования семи образцов баритовой руды из различных месторождений [8].

Комбинация четырех параметров метода ЯГР позволяет идентифицировать железосодержащие минералы и в таких сложных объектах как глинистые породы. Зависимость структурного состояния ионов железа от состава анионов и катионов ближайшего окружения дала возможность Лыгиной и др. (2005) анализировать с помощью ЯГР тонкие кристаллохимические особенности минеральных объектов в составе отдельных образцов и выделить кристаллохимические разновидности монтмориллонита.

Метод позволил выделить два типа кристаллохимических разновидностей монтмориллонитов: с пониженными и повышенными значениями обоих квадрупольных расщеплений ионов Fe^{3+} . Различия в величинах обусловлены степенью изоморфных замещений в октаэдрических и тетраэдрических сетках минерала (Si^{4+})_{IV} на (Al^{3+})_{IV}, (Al^{3+} , Fe^{3+})_{IV} на (Mg^{2+})_{IV}. Меньшие значения квадрупольных расщеплений характерны для монтмориллонитов, относимых к осадочному генетическому типу (Таганское, Динозавровое, Черкасское и др.).

Другая разновидность монтмориллонитов характеризуется повышенными значениями квадрупольных расщеплений, что свидетельствует о более значительном искажении полиэдров, заселенных обеими формами ионов Fe^{3+} . Кристаллохимические формулы этих монтмориллонитов указывают на депротонизацию некоторой части OH^- - групп. Вместе с тем, выделяются две кристаллохимические разности, отличающиеся по наличию или отсутствию в структуре ионов Fe^{2+} . Монтмориллониты, в которых отсутствует закисное железо, входят в состав бентонитов вулканогенно-осадочного происхождения,

Таблица 11 – Относительное содержание (в %) ионов железа в минеральных фазах, определенных в образцах барита методом гамма-резонансной спектроскопии [8]

№ п/п	Пирит	Анкерит	Гетит (суперпарамаг.)	Гидроокись железа	Маггемит
1				65	35
2	100				
3		100			
4			24	76	
5	20			75	5
6	20			70	10
7				следы	

для которых характерны относительно невысокие значения Δ , а включающие Fe^{2+} - в бентониты типичных месторождений гидротермального генезиса (Асканское, Саригюхское, Даш-Сахалинское).

На примере изучения низкосортного полиминерального глинистого сырья Сарай-Чекурчинского месторождения РТ (содержание монтмориллонитового компонента равно 29 %) показаны особенности структурных положений ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в решетке монтмориллонита [18].

Выше приведенные примеры показывают, что метод и методики ЯГР обеспечивают набор структурно-кристаллохимических характеристик (кристаллографические позиции ионов железа, дефектность структуры, фазовые превращения, характер искажения координационных полиэдров и др.), пригодных для установления генезиса различных компонентов рудного сырья, а также для контроля и прогноза его свойств при использовании в различных технологических процессах.

Вопросы и упражнения

1 В арсенале физических методов анализа имеется большой выбор, и возникает необходимость учета критериев, позволяющих решать, какой из них следует применять для конкретных геологических объектов. Укажите эти критерии оценки методов и их комбинаций.

- 2 Перечислите методы, используемые для исследования структур минералов, тонких особенностей их строения и состава.
- 3 Назовите основные задачи рентгеноструктурного анализа.
- 4 Перечислите области применения электронографии.
- 5 В чем заключаются преимущества люминесцентной спектроскопии перед абсорбционной в химическом анализе?
- 6 Как определить содержание кальция и магния в доломите, используя термогравиметрическую кривую?
- 7 Какую информацию можно получить с помощью термогравиметрии?
- 8 Приведите примеры использования ДТА в практике минералогических исследований. На чем основано количественное содержание веществ?
- 9 Какие задачи можно решать с помощью инфракрасной спектроскопии; каковы области применения данного метода?
- 10 Для решения каких вопросов минералогических исследований перспективно применение радиоспектроскопических методов (ЭПР, ЯМР)?
- 11 Какие методы вы бы предпочли для анализа:
 - а) рудного сырья;
 - б) нерудного сырья?
- 12 Предложите комплекс физико-химических методов для анализа глинистого сырья (например бентонитов и бентонитоподобных глин). Ответ мотивируйте.
- 13 Предложите комплекс физико-химических методов для анализа баритовых руд. Ответ мотивируйте.
- 14 Какую информацию несут газо-жидкостные микровключения в минералах? Перечислите современные методы изучения микровключений.
- 15 Каковы перспективные направления использования ядерной гамма-резонансной спектроскопии?

Список использованных источников

- 1 **Афанасьев, М.А.** Петрография и петрология магматических, метаморфических и метасоматических горных пород.: учебник /М.А. Афанасьев, Н.Ю. Бардина, О.А. Богатилов. – М.: Логос, 2001. – 768 с. - ISBN 5-94010-084-8.
- 2 **Золотов, Ю.А.** Аналитическая химия металлов платиновой группы: сб. обзорных статей / Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
- 3 **Жуков, А.Ф.** Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник для вузов / А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, В.В. Кузнецов, Е.А. Кучкарев, Л.Б. Оганесян, О.М. Петрухин, С.Л. Рогатинская, Н.Д. Румянцева, Н.И. Слезко, А.Р. Тимербаев; под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
- 4 **Золотов, Ю.А.** Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2: Методы химического анализа: учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Н.В. Алов, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш, Е.Н. Дорохова, И.Ф. Долманова, В.М. Иванов, Е.К. Иванова, Н.Е. Кузьменко, Е.И. Моросанова, И.В. Плетнев, Г.В. Прохорова, В.К. Рунов, В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова; под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Шк.; 2002. – 494 с.
- 5 **Славин, В.** Атомно-абсорбционная спектроскопия / В. Славин: пер с англ. с доп. – Л.: Химия, 1971. – 296 с.
- 6 Эмиссионные спектральные методы. Приближенно-количественный эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА): [Электронный ресурс].– ВСЕГЕИ, 2004. – Режим доступа: www.vsegei.ru/emission
- 7 Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН: Учебно-научный комплекс ФИАН: Дифракционный спектрограф СТЭ-1: [Электронный ресурс]. - Режим доступа: www.lebedev.ru
- 8 **Лыгина, Т.З.** Исследование баритовых руд комплексом физико-химических методов (методические рекомендации) / Т.З. Лыгина [и др.]. – М., 2004. – 79 с.
- 9 **Карпова, М.И.** Фосфатные руды России: классификация, особенности состава и строения / М.И. Карпова [и др.]. – Казань: ЦНИИГеолнеруд, 2005. – 226 с. - ISBN 5-85657-058-8.
- 10 **Столярова, И.А.** Атомно-абсорбционная спектроскопия при анализе минерального сырья / И.А. Столярова, М.П. Филатова. – Л.: Недра, 1981.–152 с.
- 11 **Лазаренков, В.Г.** Геохимия элементов платиновой группы / В.Г. Лазаренков, И.В. Таловина. – СПб.: Галарт, 2001. – 266 с. 45 ил. - ISBN 5-89720-037-8.
- 12 **Батти, Х.** Минералогия для студентов / Х. Батти, А. Принг: пер. с англ. – М.: Мир, 2001. – 429 с. - ISBN 5-03-003326-6.

13 Interactive Corporation, Japan. Поставка и сервис научных приборов и аналитического оборудования в России и СНГ: [Электронный ресурс]. - Режим доступа: XRF Shimadzu

14 Современные аналитические методы и приборы в геологии и охране окружающей среды: тез. докл. – Ташкент, 1998. – 105 с.

15 Современные методы минералогических исследований. Части I и II / под ред. Е.В. Рожковой. – М.: Недра, 1969.

16 Методы минералогических исследований: справочник / под ред. А.И. Гинзбурга. – М.: Недра, 1985. – 480 с.

17 **Городниченко, В.И.** Материаловедение: практикум / В.И. Городниченко [и др.]; под ред. С.В. Ржевской. – М.: МГГУ, 2000. – 149 с.

18 **Лыгина, Т.З.** Бентониты и бентонитоподобные глины. Классификация, особенности состава, физико-химические и технологические свойства / Т.З. Лыгина [и др.]. – Казань: ЦНИИгеолнеруд, 2005. – 72 с. - ISBN 5-85657-057-X

19 **Звягин, Б.Б.** Высоковольтная электронография в исследовании слоистых силикатов / Б.Б. Звягин [и др.]. – М.: Наука, 1979.

20 **Титков, С.В.** Микровключения в темно-серых кристаллах алмаза октаэдрического габитуса из кимберлитов Якутии / С.В. Титков, А.И. Горшков, Н.Г. Зудин, И.Д. Рябчиков, Л.О. Магазина, А.В. Сивцов // Геохимия. – 2006. - № 11. – С. 1209 – 1217.

21 Science: Instruments and Supplies: Laboratory Equipment: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.camscan.com

22 **Кнауф, В.В.** Необычное распределение элементов платиновой группы (ЭПГ) в мафит-ультрамафитовых породах раннепалеопротерозойского (2,5 – 2,35 млрд. лет) друзитового (коронитового) комплекса Беломорья, Северная Карелия, Россия / В.В. Кнауф, О.В. Кнауф, Е.Г. Скворцов, Е.В. Шарков, А.В. Чистяков // Геохимия. – 2007. - № 3. – С. 282 – 296.

23 **Новгородова, М. И.** Микросферулы самородного золота, сульфидов и сульфосолей в золотых рудах / М.И. Новгородова, Г.Н. Гамянин, Ю.А. Жданов, А.А. Агаханов, Т.В. Дикая // Геохимия. – 2004. - № 2. – С. 160-172.

24 **Самотин Н.Д.** Морфология, сростки и механизмы роста кристаллов алмаза на ранних стадиях образования из газовой фазы / Н.Д. Самотин // Геохимия. – 2004. - № 2. – С. 173-185.

25 **Наумов, В.Б.** Силикатные и солевые расплавы при формировании оловорудного месторождения Индустриальное по данным изучения включений в минералах / В.Б. Наумов, В.С. Каменецкий // Геохимия. – 2006. - № 12. – С. 1279-1289.

26 **Осипенко, А.Б.** Геохимия и U-Pb геохронология цирконов из гранатовых амфиболитов п-ова Камчатского мыса (Восточная Камчатка) / А.Б. Осипенко, Е.Г. Сидоров, С.С. Шевченко, А.Н. Конилов, В.А. Расулов, Н.С. Рудашевский // Геохимия. – 2007. - № 3. – С. 259 – 268.

27 Оценка качества карбонатного сырья комплексом методов: методические рекомендации НСОММИ № 103. - М.: ВИМС, 1996. – 72 с.

28 Термический анализ карбонатных пород: инструкция НСОММИ № 7-Т. - М.: ВИМС, 1981.

29 **Харрик, Н.** Спектроскопия внутреннего отражения / Н. Харрик. – М.: Мир, 1970.

30 Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. – М.: Мир, 1981. - 270 с.

31 **Развозжаева, Э.А.** Изотопный состав углерода отложений юга Сибирской платформы и ее складчатого обрамления / Э.А. Развозжаева, В.К. Немеров, В.А. Макрыгина // Геохимия. – 2007. - № 3. – С. 297 – 306.

32 **Горобец, Б.С.** Спектры люминесценции минералов: справочник / Б.С. Горобец, А.А. Рогожин. – М.: РИЦ ВИМС, Минеральное сырье, 2001. – 312 с.

33 **Либрович, К.Л.** Конкреции фосфатов / В.Л. Либрович // Атлас конкреций. – Л.: Недра, 1988. – С. 138-143.

34 **Крутиков, В.Ф.** ЭПР как метод минералогического анализа горных пород и руд / В.Ф. Крутиков // Магнитный резонанс-91. – Казань: КГУ, 1991. – С. 44-46.

35 **Бахтин, А.И.** ЭПР и оптические спектры поглощения некоторых дефектных центров в баритах и целестинах / А.И. Бахтин, Р.А. Хасанов, В.М. Винокуров // Сб. «Состав, структура и свойства минералов». – Казань: изд-во КГУ, 1973. – С. 84-90.

36 **Ахманов, Г.Г.** Генетическая классификация баритовых руд Ансайского месторождения методами ЭПР и радиометрии / Г.Г. Ахманов, В.А. Гревцев, А.Н. Тюрин, Р.Ш. Харитоновна // Всесоюзное совещание «Теория и методология минералогии»: тез. докл., том 2. – Сыктывкар, 1985. – С. 153-154.

37 **Марфунин, А.С.** Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А.С. Марфунин. – М.: Недра, 1975.

38 **Эйриш, М.В.** Кристаллохимические разновидности монтмориллонита и их диагностика в бентонитах / М.В. Эйриш, В.В. Власов, В.А. Гревцев, Е.Н. Шляпкина // Сб. «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов». – Казань: КГУ, 1997. – С. 154-160.

39 **Крутиков, В.Ф.** Спектроскопическое изучение природы растворимости фосфата кальция фосфоритов в слабых кислотах / В.Ф. Крутиков, В.В. Власов, В.А. Гревцев // Горный вестник. Спец. Выпуск, 1996. – С. 43-49.

40 **Petrakis, L.** Utilization of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy for Petroleum, Coal, Oil Snale, Petrochemical and Polymers. Phenomenology, Paradigm of Application and instrumentation / L. Petrakis, E.E. Edelheit // Appl. Spectr. Rev. - 1979. – v 15 /2/.

41 **Бенкрофт, Г.** Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов / Г. Бенкрофт, М. Медок, Р. Барнс. – В кн.: Физика минералов. – М.: 1971.

42 **Малышева, Т.В.** Эффект Мессбауэра в геохимии и космохимии / Т.В. Малышева. – М.: Наука, 1980.