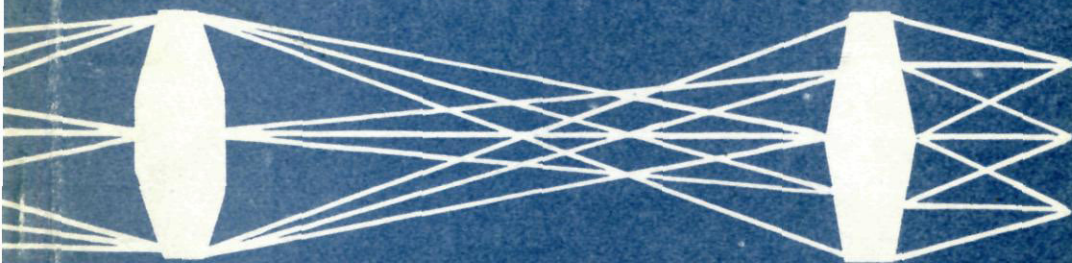


Академия наук СССР
КОМИ ФИЛИАЛ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Минералогический сборник №17



Сыктывкар 1987

Академия наук СССР
Коми филиал

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ**

(Труды Института геологии, вып. 60)
Минералогический сборник № 17

Сыктывкар, 1987

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ. — Сыктывкар, 1987. — 100 с. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

Сборник посвящен физическим методам исследования горных пород и минералов: эмиссионной атомной спектроскопии (в том числе лазерному анализу), ИК-спектроскопии, электронно-парамагнитному резонансу, рентгеновским исследованиям и голографии. Эти методы разрабатываются и широко используются в Институте геологии Коми филиала АН СССР в петрографических, геохимических и минералогических исследованиях. Рассматриваются вопросы обработки разноточных результатов анализов в геологической практике.

Сборник представит интерес для сотрудников аналитических лабораторий геологических научно-исследовательских институтов и производственных организаций, занимающихся изучением минерального сырья, для геологов, петрографов, минералогов и геохимиков.

Ответственные редакторы

кандидаты геолого-минералогических наук Т.И.Иванова,
Г.Е.Юшкова, Б.А.Остащенко

ВВЕДЕНИЕ

Проводимые в Институте геологии Коми филиала АН СССР минералогические, геохимические и петрографические исследования базируются не только на традиционных химических анализах, но и обеспечены целым рядом высокочувствительных и экспрессных физических методов, позволяющих вести геологические исследования на современном уровне. Описаны новые методики спектрального анализа и обсуждаются вопросы усовершенствования и уточнения методик, ставших в атомной спектроскопии классическими. Рассматривается сложная проблема приготовления эталонов для лазерного микроспектрального анализа и описывается способ приготовления эталонных препаратов, однородных по химическому составу на микрометрическом уровне.

Рентгенографические и рентгеноструктурные исследования, представленные в сборнике серией статей, посвящены изучению состава железомарганцевых конкреций, повышению точности определения параметров элементарной ячейки кварца и халцедона.

Инфракрасная спектроскопия применялась для изучения совершенства структуры и степени деформированности оливинов альпинотипных ультрабазитов, исследования примесных центров окраски кристаллов и решения технологической задачи получения радиационно устойчивых монокристаллов флюорита. Дефекты структуры кристаллов кварца изучались методом электронно-парамагнитного резонанса.

Методы интерферометрии и голографии, получившие в институте широкое развитие, были использованы для неразрушающих исследований внутренней неоднородности и рельефа поверхности монокристаллов, изучения кинетики роста и растворения твердых тел.

Описаны новые схемы интерферометров и их комбинированная схема, позволяющая использовать как голографические, так и классические интерференционные методы исследования в удачном сочетании их достоинств.

Вопросы интерпретации результатов измерений рассмотрены в ряде статей сборника; одна из них посвящена проблеме объединения результатов анализов, выполненных различными методами с различной точностью. В ней даны методика и алгоритм оценки средних значений параметров изменчивых геологических объектов по результатам разноточных анализов, расчет средней погрешности анализов и природной дисперсии геологических характеристик.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ С РАЗЛИЧНОЙ ТОЧНОСТЬЮ В ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Ю.А.Ткачев

В геологии, геохимии и при разведке месторождений нередко пробы одной партии анализируются различными методами с различной точностью. Более того, для многих видов анализа, например спектрального, точность результата зависит от содержания. Различная точность значений изучаемого свойства в совокупности анализируемых проб может получиться также в том случае, когда в одной части этой совокупности значения свойства получены непосредственно анализом, а в другой — оценены по зависимости от ряда других свойств.

Таким образом, ситуация с разноточными результатами является скорее правилом, чем исключением. Возникает вопрос, как оценивать здесь среднее значение и другие статистические характеристики в совокупности изучаемых проб. Рекомендации в литературе по применению математической статистики в геологии не охватывают описанного случая и ограничиваются двумя вариантами. В первом варианте результаты анализов проб учитываются с равными статистическими весами $p_i = 1/n$. Среднее и дисперсия подсчитываются по формулам:

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^n p_i y_i = \frac{1}{n} \sum y_i, \quad s_y^2 = \sum_{i=1}^n p_i (y_i - \bar{y})^2 = \frac{1}{n} \sum (y_i - \bar{y})^2$$

и характеризуют, подчеркнем, совокупность проб из неоднородного геологического объекта. Во втором варианте измерения (анализы), имеющие различную точность, относятся не к совокупности проб из неоднородного объекта, а к одной пробе и учитываются с разными статистическими весами $p_i = 1/s_{ан_i}^2$, где $s_{ан_i}^2$ — дисперсия случайной погрешности i -того анализа. Среднее значение в этой пробе, точность его замера подсчитываются по формулам:

$$\bar{y} = (\sum y_i p_i) / \sum p_i, \quad s_y^2 = 1 / \sum p_i.$$

Рассматриваемый в статье случай является как бы композицией перечисленных вариантов.

Соответствующая математическая задача заключается в поиске пара-

метров ограниченной совокупности случайных величин Y по выборке $\{y_i + \xi_i\}_n$, где y_i — значение случайной величины в i -том элементе выборки (в i -той пробе), ξ_i — случайная величина с нулевым математическим ожиданием и дисперсией $s_{\text{ан}}^2$.

При выборочном исследовании неограниченной совокупности погрешность оценки $\bar{y}$ среднего, как известно, равна $\bar{y} = sy/\sqrt{n}$. Если погрешность измерения в каждом из n элементов выборки одинакова и равна $s_{\text{ан}}$, то

$$s_{\bar{y}} = \frac{s_{\text{наб.}y}}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{s^2y + s_{\text{ан}}^2}{n}} \quad (1)$$

где s^2y — природная дисперсия величины y , $s^2_{\text{наб.}y}$ — наблюдаемая. Это равенство удобнее записать в виде:

$$s_{\bar{y}} = \sqrt{\frac{s^2y}{n} + \frac{s_{\text{ан}}^2}{n}} = \sqrt{\frac{s^2_{\text{наб.}} - s_{\text{ан}}^2}{n} + \frac{s_{\text{ан}}^2}{n}}, \quad (2)$$

так как непосредственному расчету поддается прежде всего наблюдаемая дисперсия измеренных величин $s^2_{\text{наб.}}$, включающая дисперсии природную и аналитическую. Соответствующее равенство для ограниченной совокупности примет вид:

$$s_{\bar{y}} = \sqrt{(1-f) \frac{s^2_{\text{наб.}} - s_{\text{ан}}^2}{n} + \frac{s_{\text{ан}}^2}{n}} \quad (3)$$

Существенно, что множитель с коэффициентом отбора $f = \frac{n}{N}$ присутствует только у первого слагаемого. Действительно, если $n = N$, то $s_{\bar{y}} = s_{\text{ан}}/\sqrt{n}$, т.е. остается только член, определяемый погрешностью измерения.

При различной среднеквадратической погрешности измерения в выборке необходимо найти выражение для "средней" среднеквадратической погрешности измерения $s_{\text{ан}}$, смысл которой заключается в том, что при подстановке в (2) и (3) эта величина должна приводить к такой оценке погрешности среднего, какую мы получили бы расчетами по другому способу, позволяющему использовать "индивидуальные" среднеквадратические погрешности измерения $s_{\text{ан}i}$ в элементе выборки i , если они различны.

Кроме того, необходимо определить, с какими весовыми коэффициентами следует брать результаты измерения в отдельных элементах выборки при оценке среднего их совокупности. Рассматривая значение интересующего нас признака в i -том элементе выборки в качестве независимой оценки среднего совокупности, имеющей дисперсию $s^2_{\bar{y}} = s^2y + s_{\text{ан}}^2$, и применяя известную формулу

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{s^2_{\bar{y}i}}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{s^2_{\bar{y}i}}}$$

к рассматриваемому случаю, получаем*

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{s^2_y + s^2_{ан_i}}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{s^2_y + s^2_{ан_i}}} \quad (4)$$

Рекомендации взвешивать именно таким способом, при котором весовые коэффициенты зависят не столько от погрешностей измерения, сколько от их отношения (дроби) к изменчивости признака в совокупности, мы не встречали. Если в (4) положим $s^2_y = 0$, то получим обычную формулу для наиболее эффективной оценки величины, несколько измерений которой выполнены с различными погрешностями. При значениях $s^2_{ан}$, которыми по сравнению с s^2_y можно пренебречь, получим обычное среднее арифметическое. При одном и том же наборе погрешностей $s^2_{ан_i}$ весовые коэффициенты будут различаться тем сильнее, чем меньше s^2_y . Средняя квадратическая погрешность оценки среднего по (4) равна

$$s_{\bar{y}} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{s^2_y + s^2_{ан_i}}}} \quad (5)$$

Если бы все $s^2_{ан_i}$ были равны некоторому среднему $\bar{s}^2_{ан}$, то

$$s_{\bar{y}} = \sqrt{\frac{s^2_y + \bar{s}^2_{ан}}{n}}$$

Приравнивая правую часть этого равенства к правой части (5), получаем выражение для искомой величины $\bar{s}^2_{ан}$:

$$\bar{s}^2_{ан} = \frac{n}{\sum \frac{1}{s^2_y + s^2_{ан_i}}} - s^2_y \quad (6)$$

Однако определить $\bar{s}^2_{ан}$ непосредственно по (6) невозможно, так как входящая туда величина s^2_y (природная дисперсия) нам неизвестна. По результатам обработки данных нам известна общая (наблюдаемая) дисперсия $s^2_{наб}$, являющаяся суммой

$$s^2_{наб} = s^2_y + \bar{s}^2_{ан} \quad (7)$$

Подставляя это в (6), получим

$$s^2_{наб} = \frac{n}{\sum \frac{1}{s^2_{наб} - \bar{s}^2_{ан} + s^2_{ан_i}}}$$

Таким образом, средняя дисперсия анализа $\bar{s}^2_{ан}$ определяется путем решения уравнения

*Равенство справедливо, если "физическая" представительность всех элементов выборки (проб) одинакова.

$$\frac{n}{\sum_{i=1}^n s_{\text{наб.}}^2 - s_{\text{ан}}^2 + s_{\text{ан}i}^2} - s_{\text{наб.}}^2 = 0. \quad (8)$$

Аналитически разрешить его относительно $s_{\text{ан}}^2$ невозможно, особенно при больших n , однако его легко решить, например, методом последовательных приближений. Для этого в табл. 1 мы приводим программу для мик "Электроника" БЗ-34 и схему решения. Выбрав в качестве первого приближения значение

$$\bar{s}_{\text{ан}}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n s_{\text{ан}i}^2,$$

путем 5-6 итераций определяем $\bar{s}_{\text{ан}}^2$ с необходимой степенью точности. Получив $\bar{s}_{\text{ан}}^2$, из (7) определяем $s_{\text{у}}^2$. Эти величины подставляются в (2) и (3) при расчете погрешностей оценки среднего с учетом погрешностей измерений.

Рассмотрим следующий пример, являющийся фрагментом автоматизированного подсчета запасов нефти на одной из залежей Харьгинского месторождения Тимано-Печорской провинции. Исходные данные и результаты

Таблица 1
Программа для расчета средней погрешности измерения при неравноточных измерениях

00.FX² 01.ИП2. + 03.ИП5 04. -- 05.F1/X 06.ИП3 07. + 08ПЗ 09. С/П
10.F1/X 11.ИП1 12.X 13.С/П 14. ИП2 15. -- 16.С/П

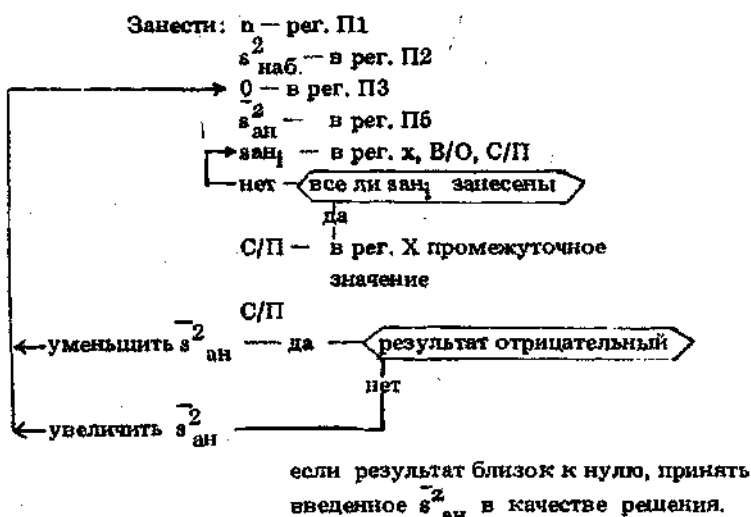


Таблица 2

Среднескважинные значения пористости и погрешности их оценки.
Получение средней пористости и ее погрешности по залежи

Исходные данные			Обработка данных		
Номер скважины	Среднескважинная пористость, % (y_i)	Средняя квадратическая погрешность оценки среднескважинной пористости ($s_{ан_i}$)	$s^2_{ан_i}$	Весовой коэффициент $\frac{1}{s^2 y + s^2_{ан_i}}$	$\frac{y_i}{s^2 y + s^2_{ан_i}}$
43	22,8	0,573	0,328	0,715	16,30
53	23,7	0,196	0,038	0,903	21,40
61	23,3	0,510	0,260	0,716	18,68
64	21,5	6,270	39,310	0,025	0,54
65	22,2	0,412	0,170	0,806	17,89
Сумма	113,5	—	39,609	3,16	72,8
$s^2_{наб.} = 1,562$			$\hat{y} = \frac{72,8}{3,16} = 23,04$		
$\bar{y} = 22,7$			$s\hat{y} = \sqrt{\frac{1}{3,16}} = 0,563 \approx 0,6$		
$s * \bar{y} = \sqrt{\frac{1,562}{n}} \approx 0,56$			$\hat{y} = (23,0 \pm 0,6)\%$		
$s^2_{ан} = 0,49$					
$s^2_y = s^2_{наб.} - s^2_{ан} = 1,07$					

расчетов приведены в табл. 2. Обращает на себя внимание незначительная вариация среднескважинных значений пористости ($s^2_{наб.} = 1,562$). Следовательно, заранее можно предсказать, что результат существенно не изменится, какие бы способы расчета не применялись.

Расчетами по программе (из табл.1) определяем среднюю "аналитическую" дисперсию $s^2_{ан} = 0,49$, что соответствует средней квадратической погрешности оценки среднескважинных $\sqrt{0,49} = 0,7\%$. Природная дисперсия (1,07) лишь вдвое превышает аналитическую (0,49), поэтому последней пренебречь нельзя. В пятой колонке табл.2 помещены весовые коэффициенты, вычисленные для среднескважинных. Они мало различаются друг от друга за исключением скв. 64, в которой пористость оценена с очень большой погрешностью. Эта скважина (потребовавшая затрат почти 5 млн.рублей!) практически выпадает из оценки средней пористости. Погрешность оценки среднего по залежи (точнее, по рассматриваемой части залежи) $s\hat{y} = 0,56$ мы могли бы получить в данном случае и более простым способом:

$$s\hat{y} = \sqrt{\frac{s^2_{наб}}{n}} \approx 0,56.$$

Чтобы понять необходимость определения $s^2_{ан}$ предложенным способом,

разовьем наш пример следующим образом. Пусть месторождение разбито на 8 геологических блоков, пять из которых изучены. Пусть третья колонка табл.2 отражает погрешность оценки пористости в соответствующем блоке месторождения. Тогда, рассматривая полученную оценку пористости в качестве средней для всех 8 блоков, в соответствии с (2) будем иметь:

$$s_{\bar{y}} = \sqrt{(1 - \frac{5}{8}) \frac{1,56 - 0,49}{5} + \frac{0,49}{5}} = \sqrt{0,08 + 0,1} = 0,42.$$

Погрешность оценки по месторождению не станет меньше чем $\sqrt{\frac{0,49}{5}} = 0,3$, что будет достигнуто при коэффициенте отбора $f = 1$. Формально применяя формулу

$$s_{\hat{y}} = \sqrt{(1 - f) \frac{s_{2y}^2}{n}},$$

при $f = 1$ мы получили бы абсурдный результат $s_{\hat{y}} = 0$, так как погрешность оценки в отдельных скважинах (блоках) в данном случае весьма существенна. Подобная ошибка встречается довольно часто.

Среди геологов широко распространено мнение, что включение в имеющуюся совокупность анализов нескольких дополнительных результатов может не только улучшить общую оценку среднего, но в некоторых случаях и ухудшить ее (если дополнительные анализы сделаны со значительно большей погрешностью). С первого взгляда в этом суждении есть здравый смысл. Действительно, пусть $s_{ан}$ — средняя квадратическая погрешность в "основных" анализах, $s_{д}$ — дополнительного. Тогда "средняя" среднеквадратическая погрешность с учетом дополнительного анализа равна

$$\bar{s}_{ан} = \sqrt{\frac{n s_{ан}^2 + s_{д}^2}{n + 1}}.$$

Погрешность оценки среднего по n анализам $s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{s_{2np}^2 + s_{ан}^2}{n}}$, а с учетом дополнительного менее точного анализа $s_{\bar{x}_{д}} = \sqrt{\frac{s_{2np}^2 + \bar{s}_{ан}^2}{n + 1}}$. Необходимо найти значение $s_{д}$, при котором $s_{\bar{x}_{д}} \leq s_{\bar{x}}$. После соответствующих подстановок получаем

$$\frac{s_{д}^2}{s_{ан}^2} \leq \frac{s_{2np}^2}{s_{ан}^2} \cdot \frac{n + 1}{n} + \frac{2n + 1}{n}.$$

Например, если природная дисперсия в 10 раз превышает аналитическую и $n = 10$, то

$$\frac{s_{д}^2}{s_{ан}^2} \leq \frac{10 \cdot 11}{10} + \frac{21}{10} = 11 + 2,1 = 13,1,$$

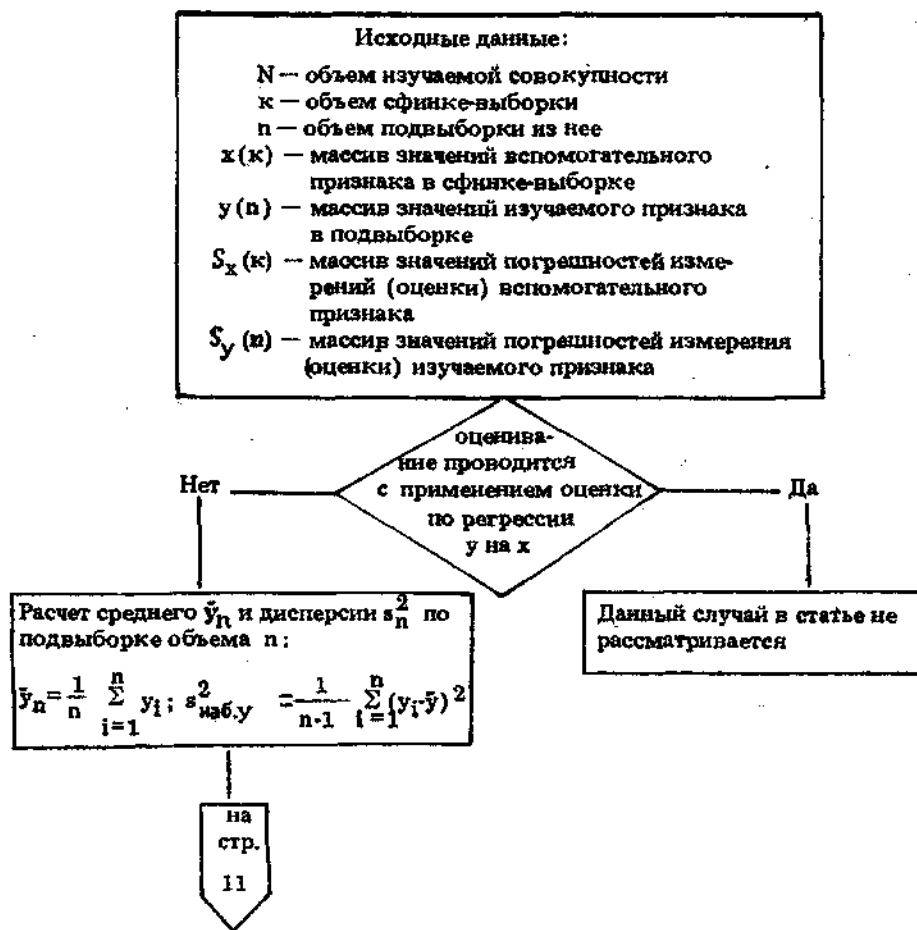
т.е. дисперсия дополнительного анализа в соответствии с этими рассуждениями не должна превышать среднюю дисперсию анализа предыдущей совокупности проб более чем в 13 раз, а среднее квадратическое отклонение — в 3,6 раза.

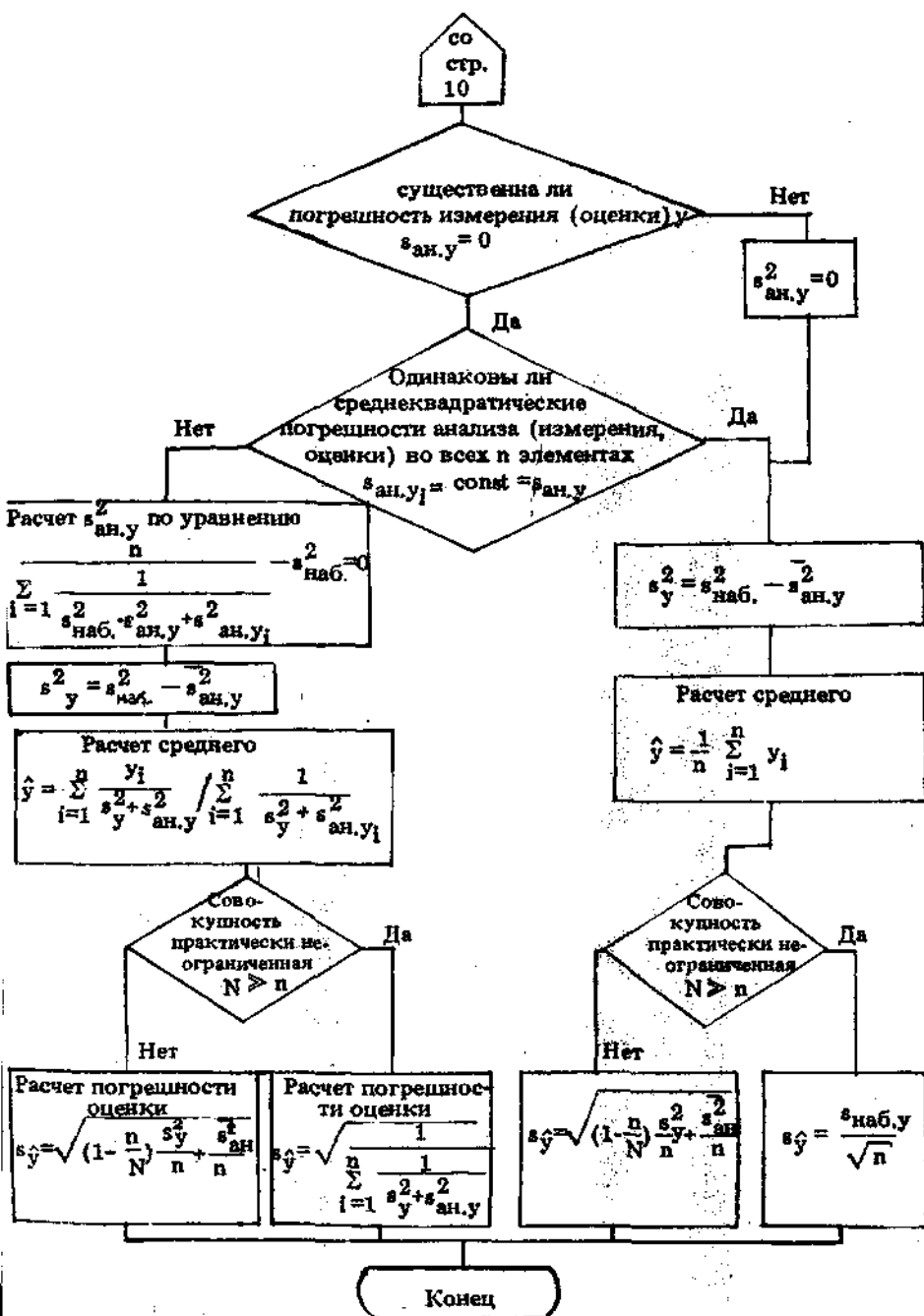
Однако эти рассуждения в корне неверны, так как правильный способ оценки среднего и соответствующий ему способ оценки погрешности среднего при неравноточных анализах, описанные в статье, не имеют ничего общего с формально применяемыми в последних рассуждениях формулами математической статистики. В предложенном способе весовой коэффициент результата, полученного с малой точностью, сильно уменьшается. Включение в оценку такого результата никогда не ухудшает оценку среднего значения, а всегда улучшает ее, хотя и незначительно.

Алгоритм оценки среднего значения и его погрешности приведен в табл.3.

Таблица 3

Алгоритм оценивания среднего величины $\bar{y}$ в изучаемой не автокоррелированной совокупности и его погрешности





ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ПРОСЫПКИ-ВДУВАНИЯ

Г.Е.Юшкова

Разработанная нами ранее методика определения органического углерода в нерастворимых остатках осадочных пород [6] обладает хорошей чувствительностью (0,05 г/г) и воспроизводимостью ($V=16\%$) при производительности 20 проб в день. Возбуждение спектров атома углерода проводится в низкочастотной искре переменного тока. Чтобы избежать выброса вещества в процессе обыскривания пробы, проводят брикетирование образцов с электропроводным наполнителем (медным порошком или медной стружкой) под давлением $1 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^3$ кгс/см². Самым трудоемким звеном методики, определяющим ее производительность, является процесс брикетирования. Он связан с целым рядом технических трудностей при изготовлении пресс-формы из твердых сплавов или инструментальной стали, внутренняя поверхность которой и пуансон должны быть отшлифованы до 9-10-го порядков чистоты. Пуансон пресс-формы выходит из строя после приготовления 200 брикетов (100 проб). В качестве пресс-формы мы использовали также "пальцы" от тракторного двигателя, но они выходят из строя еще быстрее.

Возрастание объемов геолого-разведочных работ на нефть и газ, а также расширение исследований по геохимии осадочных пород потребовали разработки более экспрессной методики массового определения органического углерода в осадочных породах, обладающей высокой производительностью и связанной с меньшими материальными затратами.

Мы пошли по пути изменения способа введения пробы в разряд и поиска других источников возбуждения спектра углерода.

Введение пробы в разряд

Самым экспрессным методом введения пробы в разряд является просыпка-вдувание, позволяющая частично автоматизировать процесс съемки спектров образцов. Мы использовали автоматы УСА-5 и АИ-3, в которых угольные электроды были заменены вольфрамовыми стержнями диаметром 6 мм. Отпала необходимость в брикетировании образцов, постоянном изготовлении необходимых для брикетирования пресс-форм, анализ стал

проще и производительнее (указанные автоматы позволяют снимать 60 спектров в час).

Возбуждение и фотографирование спектра

Углерод относится к числу трудновозбудимых элементов и обладает высоким потенциалом ионизации — 11,256 эВ. Для возбуждения его атомов и ионов с целью получения спектра требуются источники, обладающие большими плотностями тока. Мы использовали дугу переменного тока силой 30 А от генератора ДГ-2, который был модернизирован инженером Института геологии Коми филиала АН СССР В.Ф.Куприяновым следующим образом: а) к клеммам "Реостат" подключен реостат аппаратуры АС и параллельно ему емкость $C=250$ мкФ на напряжение 1000 В типа КБГ-МН; б) вторичная обмотка трансформатора ТР-2 была домотана параллельно имеющейся проводом ПЭТВ-2 диаметром 2 мм в количестве 102 витков; в) шунт амперметра перестроен на ток силой 30 А [9].

Переделанный таким образом генератор позволяет работать с током силой 30 А практически без перерывов для охлаждения генератора.

Спектры получали с помощью спектрографа ДФС-8 с решеткой 1200 штр/мм (обратная дисперсия в рабочем порядке — 0,3 нм/мм), трехлинзовой осветительной системой, промежуточной диафрагмой 3,2 мм, шириной щели 25 мкм. Использовали также спектрограф СТЭ-1 с решеткой 600 штр/мм (обратная дисперсия в области 240,0-250,0 нм — 0,38 нм/мм), однолинзовой осветительной системой, промежуточной диафрагмой 3,2 мм, шириной щели 25 мкм.

Выбор аналитической линии

В наиболее доступной для исследований области спектра 200-1000 нм самой чувствительной линией углерода является линия нейтральных атомов 247,8573 нм, потенциал возбуждения которой равен 77 эВ [1,10]. В таблицах А.Н.Зайделя с соавторами [4] приведена несколько иная длина волны этой линии углерода — 247,856 нм, длина волны близко расположенной к ней линии железа определена в 247,857 нм. Наши исследования показали, что более верны значения длин волн этих линий, данные в таблицах Гаррисона [10].

Менее чувствительные линии ионизованных атомов имеют более высокие потенциалы возбуждения: для линий 426,727 нм и 426,702 нм — $E = 32,2$ эВ; для линий 283,7602 нм и 283,6310 нм — $E = 27,6$ эВ и для линии 2296,89 нм — $E = 53,5$ эВ.

В качестве аналитической была выбрана линия 247,8573 нм. Она расположена между двумя слабыми линиями вольфрама, не указанными в таблицах спектральных линий [1,4,10]. Длины волн этих линий по нашим определениям составляют 247,8569 нм и 247,8577 нм. На рисунке показан спектр

вольфрамовых электродов (1), полученный на спектрографе ДФС-8, и спектр образца, содержащего углерод (11). Линия углерода 247,8573 нм расположена между линиями вольфрама 247,8577 нм и 247,8569 нм, и при наличии в пробе углерода все три линии визуально сливаются в одну. Эта картина позволяет безошибочно судить о наличии углерода в пробе: если две линии вольфрама видны четко — углерод отсутствует, если видна одна широкая линия — в пробе есть углерод. При фотометрировании такого спектра на микрофотометре G-11 (ГДР) при ширине раскрытия щели микрофотометра в 15-20 мкм корректно и однозначно оценивается максимум интенсивности, соответствующий линии углерода.

Мешающие линии

Определению углерода в образцах могут мешать большие содержания железа, его линия 247,8569 нм, совпадающая с линией вольфрама, расположена вблизи выбранной нами аналитической линии углерода 247,8573 нм. В спектре вольфрамовых электродов, не содержащих железа, линии вольфрама 247,8569 нм и 247,8577 нм имеют примерно равную интенсивность; интенсивность первой линии чуть выше и при фотометрировании спектра вольфрамовых электродов почернение линии 247,8569 нм на 2-5 ед. больше почернения линии 247,8577 нм.

Используя автомат АИ-3 и спектрограф ДФС-8 с решеткой 1200 штр/мм, мы получили спектры эталонных образцов, содержащих железо в интервале концентраций 0,001-10% и приготовленных на основе кварца и гранита. Фотометрирование линии 247,8569 нм и 247,8577 нм в эталонных образцах показало, что интенсивности этих линий остаются на одном уровне до концентрации 3% железа в эталонах на кварце и до 5% — на гранитной основе (табл. 1).

Таблица 1

Соотношение почернений линий
247,8569 нм (Fe+W) — S_1 и 247,577 нм (W) — S_2

Концентрация Fe в стандартах, %	Эталонны на кварце			Эталонны на граните		
	S_1	S_2	ΔS_{1-2}	S_1	S_2	ΔS_{1-2}
0,3	59	55	4	76	72	4
0,5	64	59	5	70	68	2
1,0	66	62	4	77	73	4
3,0	80	69	11	73	69	4
5,0	89	72	17	70	63	7
10,0	102	65	37	82	65	17

При увеличении содержания железа до 10% разница в почернениях этих линий становится заметной, однако и при 10-ном содержании железа в про-

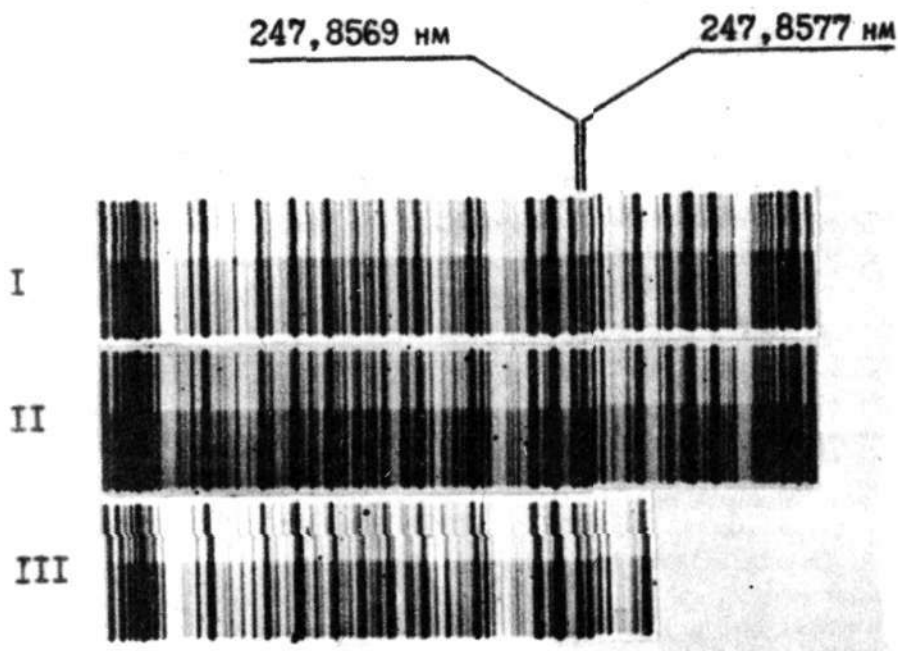


Рисунок. Спектры: I — вольфрамовых электродов; II — образца, содержащего углерод; III — образца, содержащего железо и углерод.

бе (см. рисунок, III) его линия 247,8569 нм не сливается с линией вольфрама 247,8577 нм (остается в силе правило: если линии 247,8569 нм и 247,8577 нм разрешаются — углерод в пробе отсутствует, если же они сливаются в одну широкую линию, то в пробе есть углерод).

Таким образом, при наличии железа в образцах вопрос о содержании углерода в пробе решается следующим образом:

1) при содержании в образцах до концентрации 3% железо не мешает определению углерода, при этом интенсивности линий 247,8569 нм и 247,8577 нм примерно равны;

2) при наличии железа в образцах в интервале содержаний 3-10% интенсивность линии 247,8569 нм невелика, линии железа не перекрывает линию углерода и железо также не мешает определению углерода;

3) при более высоких содержаниях железа (больше 10%) оно может мешать определению углерода по линии 247,8573 нм.

Подготовка проб к анализу

Подготовка проб к анализу проводилась по методике, описанной в работах И.П.Шарапова [5], Я.Э.Юдовича и др. [6]. Прежде чем анализировать пробу на C_{org} , ее освобождали от карбонатного углерода обработкой 10-

15%-ной HCl при нагревании до кипения в течение 20-30 мин. Навеска пробы бралась такой, чтобы количество нерастворимого остатка было не меньше 500 мг. Нерастворимый остаток отфильтровывали, тщательно промывали, сушили и растирали. На качество растирки обращалось особое внимание, поскольку одним из главных условий успешного проведения анализа по методу просыпки-вдувания является хорошая сыпучесть пробы при достаточной степени ее измельчения (до 5 мкм) [3]. Если проба переизмельчена, происходит слипание частиц в комки, что ухудшает сыпучесть и ведет к снижению воспроизводимости анализа.

Приготовление эталонов

Эталоны готовили введением химически проанализированного образца каменного угля в основу, по химическому составу соответствующую анализируемым нерастворимым остаткам осадочных пород. Искользованные для основы породы были при нагревании предварительно обработаны 10%-ной HCl для удаления карбонатного углерода, тщательно промыты и прокалены в муфельной печи в течение 7 час. при 800°C для удаления органического углерода.

На обработанной таким образом основе готовили головной эталон с содержанием 20% C_{org} , а затем последовательным разбавлением — серию эталонов от 0,05 до 10% C_{org} . Более подробно процесс приготовления эталонов был описан ранее [8].

Построение градуировочных графиков

Градуировочные графики строили в координатах $(\Delta S, \lg C)$ и $(\frac{I_{ан}}{I_{ф}}, C)$, используя в качестве внутреннего стандарта фон вблизи аналитической линии. Перед щелью спектрографа ставили трехступенчатый ослабитель, 10%-ная ступенька которого была заклеена, почернения линии измеряли по ступеньке с 50%-ным пропусканием, почернение фона — по ступеньке с 100%-ным пропусканием (графики в координатах $\Delta S, \lg C$) или по ступеньке с 50%-ным пропусканием (графики в координатах $\frac{I_{ан}}{I_{ф}}, C$).

Расчет воспроизводимости и правильности анализа

Воспроизводимость метода была рассчитана по результатам двукратной съемки образцов, многократно проанализированных в течение двух лет. Коэффициент вариации колеблется в интервале 12-40%, $V_{ср} = 25\%$. Большие значения коэффициента вариации (30-40%) характерны для анализа недостаточно растертых проб, в которых органический углерод распределен неравномерно, как правило в форме битуминозных вкраплений, практически не поддающихся растирке. При анализе хорошо подготовленных проб коэффициент вариации изменяется в более узких пределах: 12-20%.

Величина среднего коэффициента вариации (25%) позволяет отнести описанный метод к количественному анализу [3], однако примерно треть анализов характеризуется коэффициентом вариации, превышающим 30%, поэтому мы относим описанный метод к полуколичественному анализу.

Правильность метода контролировалась анализом проб, предоставленных Я.Э.Юдовичем, проанализированных в лаборатории СНИИГГИМС методом "сухого" сжигания. Эти анализы мы условно считали контрольными. В табл. 2 приведены результаты химического (X_1) и спектральных анализов (Y), выполненных несколькими методами и на разной аппаратуре.

Таблица 2

Сопоставление результатов спектрального и химического анализов нерастворимых остатков осадочных пород на Co_{org} (вес %).

Номер пробы [7]	Химические анализы	Спектральные анализы		
		Искра *	Дуга, ДФС-8 АИ-3	Дуга, СТЭ-1, УСА-5
П-10	0,52	0,51	0,86	1,50
П-10а	1,16	не опр.	0,96	1,05
П-10б	1,31	3,60	4,30	1,70
П-10в	0,97	2,40	4,30	3,15
И-12в	0,49	0,25	0,62	0,35
И-17г	0,36	0,66	0,87	0,87
И-17д	1,34	1,78	1,50	1,27
И-17е	2,12	1,57	2,10	1,50
И-17и	0,75	1,01	0,93	1,90
И-17к	0,83	1,09	1,40	1,47
И-18	0,92	1,30	1,30	1,35
Лем-7	3,15	0,60	0,70	0,75
Лем-8	2,01	1,80	1,75	1,90
Ш-6в	0,42	1,40	1,40	2,10

* — метод подробно описан в работе Г.Е.Юшковой и др. [8].

Оценка систематического отклонения проводилась по выражению $K = \frac{\sum (Y_i - X_i)}{\sum |Y_i - X_i|}$ [5]. Если $K < \pm 0,6$, то систематическое отклонение отсутствует; при значении K , лежащем в интервале $(\pm 0,6 - \pm 1)$, можно говорить о наличии систематического отклонения. Анализ знаков и расчет K показали отсутствие систематических отклонений между химическими и спектральными анализами. Для анализов, выполненных с использованием искрового возбуждения спектра, K равно $-0,44$; для анализов, в которых источником возбуждения была сильноточная дуга, K равно $+0,58$ и $+0,51$. Приведенные данные свидетельствуют об отсутствии систематических расхождений между нашими результатами и результатами анализов, полученными в СНИИГГИМС.

В результате проведенных исследований создана экспрессная методика спектрального определения органического углерода в осадочных породах, которая широко используется в Институте геологии Коми филиала АН СССР.

Ход анализа пород на Сорг

Образцы весом 5 г (минимально допустимая навеска для карбонатных пород — 2 г, для терригенных — 0,5 г) освобождают от карбонатного углерода обработкой 10-15%-ной HCl при нагревании (до закипания) в течение 20-30 мин. Полученный нерастворимый остаток отфильтровывают, тщательно промывают, сушат, взвешивают и растирают.

Испарение пробы и возбуждение спектров проводят с помощью генератора ДГ-2 с измененной схемой. Пробу вводят в разряд на автомате УСА-5 или АИ-3, спектрографы ДФС-8 с трехлинзовой осветительной системой (промежуточная диафрагма — 3,2 мм, ширина щели 25 мкм) или СТЭ-1 с однолинзовой осветительной системой (промежуточная диафрагма — 3,2 мм, ширина щели 25 мкм). Фотопластинки (спектрографические тип 1, чувствительностью 4 ед. ГОСТ) проявляют в стандартном метол-гидрохиноновом проявителе при 22°C в течение 5 мин.

Почернение аналитической линии 247,8573 нм и фона измеряют на микрофотометре, расчет содержаний проводят по графикам, построенным в координатах ($\Delta S, \lg C$) или на ЭВМ [2] в координатах ($\frac{I_{ан}}{I_{ф}}$, C).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. — Таблицы спектральных линий. — М.-Л.: ГИТТЛ, 1952. — 560 с.
2. Иванова Т.И., Ткачев Ю.А. Применение ЭВМ для расчета содержаний в количественном спектральном анализе. — В кн.: Физические методы и математическая обработка анализов горных пород и минералов. — Сыктывкар, 1981, с. 74-81. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 36).
3. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 397 с.
4. Таблицы спектральных линий. /А.Н.Зайдель, В.К.Прокофьев, С.М.Райский и др. — М.: Наука, 1975. — 798 с.
5. Шарипов И.П. Применение математической статистики в геологии. — М.: Наука, 1965. — 260 с.
6. Юдович Я.Э., Щанов М.Ф., Павлов Л.П. Химико-спектральное определение органического углерода в осадочных горных породах. — ЖПС, 1971 т. 14, вып. 4, с. 755-758.
7. Юдович Я.Э. Региональная геохимия осадочных толщ. — Л.: Наука, 1981. — 274 с.
8. Юшкова Г.Е., Антонова Л.А., Фридлиндер Н.Г. Определение органического углерода в осадочных породах спектральным методом. — В кн.

Литология и геохимия палеозойских формаций севера Урала и Пай-Хоя. — Сыктывкар, 1979, с. 76-82. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 28).

9. Чесноков О.Ф., Сухневич В.С. Спектральный метод определения селена в порошковых пробах. — Заводская лаборатория, № 12, 1960, с. 1372.

10. Harrison G.R. Wavelength tabbe. — New Iork: Iohn Wiley & sons inc.; London: Chapman & Hall, Limited, 1946.

ОПЫТ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД НА СОДЕРЖАНИЕ ФТОРА

Т.И.Иванова

В Институте геологии Коми филиала АН СССР в течение многих лет ведется определение фтора в различных горных породах эмиссионным спектральным методом. Накоплен определенный опыт работы, изложенный в этой статье.

В литературе опубликовано большое количество методик спектрального определения фтора. Анализ обычно ведется по спектру двухатомной молекулы CaF , так как чувствительные линии атома фтора лежат в далекой ультрафиолетовой области, труднодоступной для анализа, а длинноволновые линии не обладают достаточной чувствительностью. Реже применяются полосы BaF и SrF . В качестве внутреннего стандарта используется полоса CaO 547,3 нм. Источником возбуждения служит дуга переменного или постоянного тока силой 20 или 10 А соответственно. Пробы вводятся в разряд из канала электрода [3,5,6] или методом просыпки-вдувания [2,7]. Изучены мешающие определению фтора элементы [1].

Наша методика принципиально не отличается от опубликованных, но многолетний опыт работы показал, что существует целый ряд тонкостей, без учета которых нельзя получить надежные результаты.

Для анализа мы используем метод просыпки-вдувания. Введение пробы в разряд воздушной струей исключает ошибки, связанные с неравномерным поступлением кальция в пламя дуги при испарении пробы из канала электрода. Воздушная струя стабилизирует положение светящегося облака в пространстве, что очень важно для выбора оптимальной зоны разряда.

Известно, что наиболее интенсивно образование радикала CaF происходит в более холодной периферической части дугового облака [5]. Рабочую зону разряда мы подбираем экспериментально, изменяя высоту положения угольных электродов. Установка УСА-5 позволяет легко это сделать. Положение светящегося облака дуги в пространстве зависит от силы отсоса воздуха. Наиболее подходящий режим отсоса выбирается нами также экспериментально и контролируется с помощью осциллографа в соответствии с рекомендацией Н.Г.Фридлендера [8].

Для получения оптимального соотношения сигнал — фон подбираются

размер промежуточной диафрагмы на конденсоре осветительной системы и ширина щели спектрографа. По предложению Н.Г.Фридлендера, в качестве промежуточной мы используем ирисовую диафрагму, величину которой можно регулировать плавно. Для измерения диаметра диафрагмы изготовлены специальные шаблоны.

Необходимым условием образования радикала CaF в источнике является избыток ионов кальция [5]. К пробам, не содержащим кальций, его добавляют в виде CaCO_3 . В литературе предлагаются различные количества добавок, от 10 до 50%, и различные способы перемешивания: перемешивание в ступке, параллельное сжигание пробы и CaCO_3 из двух электродов и т.д. [2,5,7]. Мы предлагаем хорошо зарекомендовавший себя способ одновременного введения в разряд пробы и CaCO_3 из двух мерок. Перемешивание при этом происходит непосредственно в источнике в процессе горения дуги. Такой способ производителен и позволяет по необходимости легко варьировать соотношение количеств пробы и CaCO_3 . Многократный анализ стандартных образцов "трапп" и "габбро эссекситовое" показал независимость конечного результата от способа перемешивания, хотя интенсивность полосы CaF в пробе, предварительно перемешанной с CaCO_3 , в среднем на 20 единиц выше по сравнению с пробой, смешиваемой с CaCO_3 непосредственно в источнике, что влияет только на порог чувствительности.

В результате исследований нами приняты следующие условия возбуждения и регистрации спектра. Источник света — дуга переменного тока силой 18 А. Введение пробы в разряд осуществляется методом просыпки-вдувания на установке УСА-5. Проба и углекислый кальций вводятся в дугу параллельно из двух мерок. Экспозиция 20 сек. Спектрограф ИСП-30. Ширина щели спектрографа 7 мкм. Щель освещается одним кварцевым конденсором с фокусным расстоянием 75 мм, расположенным примерно посредине (16 и 17 см соответственно) между источником излучения и щелью спектрографа. На конденсоре устанавливается ирисовая диафрагма диаметром 4 мм.

Электроды располагаются на высоте 15 мм над оптической осью. При этом на щель проектируется периферический участок пламени дуги. Фотографируются различные участки проекции в зависимости от определяемых концентраций: верхний — для содержаний 0,01 — 0,3%, нижний — 0,1 — 2%. Одновременное фотографирование двух крайних участков проекции позволяет расширить интервал определяемых концентраций. Такое фотографирование можно осуществить через диафрагму Гартмана, поставив ее в положение 2,5.8 и заклеив среднее окошечко.

Проекция уменьшенного изображения всего пламени дуги на щель, как предлагает К.Т.Вильданова [2], по нашим наблюдениям, незначительно расширяет интервал одновременно определяемых концентраций, при этом сильно возрастает плотность почернения.

Спектры фотографируются на пластинках "изоорто" чувствительностью 90 ед ГОСТ. Для получения хорошего наклона градуировочных графиков проявление фотопластинок производится в течение 8 мин. при температуре 17-18°C в особо контрастном проявителе следующего состава: метола — 2 г, сульфита натрия б/в — 52 г, гидрохинона — 10 г, соды б/в — 40 г, калия бромистого — 4 г, воды — до 1 л.

Фотометрируется второй, наиболее интенсивный кант полосы CaF 529,3 нм. В тех случаях, когда в пробе присутствует хром в количествах свыше 0,1%, мешающий определению фтора, фотометрируется менее интенсивный первый кант 529,1 нм. Элементом сравнения служит фон. Использование в качестве внутреннего стандарта полосы CaO, как предлагают многие авторы, невозможно из-за сильного почернения. Градуировочные графики строятся в координатах $(\lg \frac{I_{\text{фтор}}}{I_{\text{фон}}}, \lg C)$. Все пробы и эталоны фотографируются по два раза и результаты рассчитываются на ЭВМ как среднее из двух определений [4].

Во время работы вследствие разогрева аппаратуры происходят различные неконтролируемые изменения условий съемки. Изменяются вибрация столика, на котором установлены мерки с пробой, и сила отсоса воздуха, что приводит к изменению скорости подачи пробы в разряд. По мере выгорания электродов меняется угол их наклона, соответственно увеличивается разрядный промежуток от 6 до 8 мм. Растет сила тока (к концу съемки на 2-3 А). Все эти изменения приводят к увеличению плотности почернения полосы CaF и фона в процессе съемки. В частности, почернение фона в одной и той же пробе, сфотографированной в начале и в конце пластинки, изменяется на 30-40 единиц. Изменяется и соотношение сигнал — фон, а результат в конечном итоге зависит от того, когда снята проба — в начале, середине или конце пластинки.

Исключить или уменьшить влияние перечисленных факторов возможно при выполнении следующих правил:

- 1) перед началом съемки разогреть аппаратуру, сжигая в течение 10-15 мин. холостую пробу;
- 2) съемку вести с интервалами не менее 30 сек между экспозициями, обязательно каждый раз продувая весь тракт прохождения пробы;
- 3) после сжигания 25-30 проб делать пятиминутный перерыв;
- 4) фотографировать сначала все пробы и эталоны по одному разу, потом снова все пробы и эталоны в том же порядке — по второму разу. На одну пластинку таким образом фотографируется 150 спектров, по 75 на каждую ее половину, при этом другая половина закрывается специальной маской.

Известно, что в спектральном анализе результаты зависят от валового состава пробы и минеральной формы определяемого элемента. Нами было изучено влияние кремния, алюминия, натрия, кальция и калия на интенсив-

ность полосы CaF . Для этого карбонатная проба с содержанием 0,025% фтора и соответственно SiO_2 , Al_2O_3 , NaCl , CaCO_3 , KCl вводилась в разряд параллельно из двух мерок и сжигались одновременно. Было установлено, что кремний повышает интенсивность полосы CaF , алюминий снижает, кальций, натрий и калий практически не влияют на ее интенсивность при избытке кальция в пробе. В соответствии с этим были приготовлены три серии эталонов на различных основах: карбонатной, кварцевой и глинистой. Фтор вводился в форме флюорита. Графики, построенные по различным эталонам, сфотографированным в одинаковых условиях, не совпадают. Верхнее по оси почернений положение занимает график по эталонам на кварце, нижнее — на глине. Причина сдвига графиков заключается, вероятно, не только во влиянии валового химического состава основ, но и в различии их плотностей. Масса одного и того же объема вещества (мерка № 2) эталонов, приготовленных на кварце, равна 230 мг, на карбонатной основе — 176 мг, на глинистой — 165 мг. Для работы используются все три серии эталонов. Пробы разбиваются на соответствующие группы. Если анализируемые пробы сильно отличаются от эталонов по плотности, желательно их предварительно разбавить основой, на которой приготовлены эталоны, или углекислым кальцием. В табл. 1 приведены результаты анализа силикатов с предварительным их разбавлением (I) и без разбавления (II). Валовой химический состав анализируемых минералов и эталонов одинаков, плотности же сильно различаются. В объеме мерки № 2 масса вещества эталонов равна 170 мг, эпидота — 200 мг, биотитов 100-200 мг, мусковитов 80-100 мг.

Таблица 1

Результаты анализа силикатов с различной подготовкой проб

Минерал	Масса в объеме мерки № 2, мг	Содержание F, %		Отношение I/II
		I	II	
Эпидот	200	0,15	0,16	0,94
Биотит	100-200	1,5	1,2	1,25
		1,0	0,69	1,45
		0,76	0,55	1,38
		0,85	0,66	1,29
		1,1	0,94	1,17
Мусковит	80-100	1,2	0,82	1,46
		1,2	0,82	1,46
		0,5	0,27	1,85

Примечание. I — пробы и эталоны разбавлены углекислым кальцием в 5 раз, II — не разбавлены.

Из табл. 1 видно, что чем больше анализируемые пробы отличаются от эталонов по плотности, тем больше отклонение результатов анализа от истинного (за истинное значение принимаем первый результат).

Таблица 2

Результаты анализа стандартных образцов

№ п/п	Стандартный образец	Порода	Содержание F, %	
			Рекомендованное содержание	Результат спектрального анализа
1	"Рыжик"	Гранодиорит	$0,070 \pm 0,0091$	0,083
2	"Мив-1"	Мияскит	$0,083 \pm 0,0083$	0,083
3	СТ-1А	Трапп	(0,032)	0,031
4	СГД-1А	Габбро эссекситовое	$0,12 \pm 0,01$	0,12
5	СГ-1А	Альбитизированный гранит	$0,30 \pm 0,03$	0,36
6	СИ-1	Доломитизированный известняк	(0,03)	0,028
7	СА-1	Алевролит	(0,058)	0,074

Примечание. 1-2 — стандартные образцы ИГЕМ; 3-7 — стандартные образцы Ин-та геохимии СО АН СССР.

Влияние формы химического соединения фтора на положение аналитических графиков нами не изучалось. Судя по работам других авторов [5], оно незначительное. Вероятно, при избытке кальция образование радикала CaF происходит независимо от первоначальной формы фтора.

Принятая методика позволяет определять фтор в различных породах и минералах в интервале концентраций 0,01-1%. Пробы с более высоким содержанием предварительно разбавляются пустой породой. Среднеквадратическая погрешность, рассчитанная по результатам двукратных анализов всех проб для каждой пластинки, колеблется от 10 до 15%. Контроль по стандартным образцам показывает отсутствие систематических погрешностей (табл.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильданова К.Т. Элементы, мешающие определению фтора (по полосе CaF) — В кн.: Спектральный анализ в геологии. — М., 1971, с. 75-78.
2. Вильданова К.Т. К вопросу определения фтора по системе полос $\text{B}^2\Sigma - \text{x}^2\Sigma$ молекулы CaF . — В кн.: Методы спектрального анализа минерального сырья. — Новосибирск, 1984, с. 48-51.
3. Забияко В.И., Ткач А.М. Спектральный метод определения фтора в фосфоритах и апатитах. — ЖПС, 1969, т.Х, вып.2, с. 311-312.
4. Иванова Т.И., Ткачев Ю.А. Применение ЭВМ для расчета содержаний в количественном спектральном анализе. — В кн.: Физические методы и математическая обработка анализов горных пород и минералов. — Сыктывкар, 1981, с. 74-81. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 36).
5. Огнев В.Р., Петров Л.Л. Количественное спектральное определение

фтора в гранитоидах. — В кн.: Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах. — М., 1972, с.97-104.

6. Трошкина О.Б. Современное состояние и разработка методики определения фтора спектральными методами. — В кн.: Полезные ископаемые Украины. — Киев, 1966, с. 281-283.

7. Федоренко Я.Д. Опыт спектрального анализа металлметрических проб на фтор. — Бюл. науч.-техн. информ. МГ и ОП, 1962, № 3 (37), с.77-80.

8. Фридлендер Н.Г., Юшкова Г.Е. Метод просыпки-вдувания порошков в дуговой разряд в спектральном анализе геологических проб. — В кн.: Геохимия осадочных формаций и подземных вод Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. — Сыктывкар, 1972, с. 81-90. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 12).

СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЭТАЛОНОВ ДЛЯ ЛОКАЛЬНЫХ ЛАЗЕРНЫХ МЕТОДОВ МИКРОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ

В.Н.Каликов

Известно около десяти различных способов лазерного анализа [10]: эмиссионный спектральный, флуоресцентный, внутрирезонаторный и др. Развитие техники способствует появлению новых перспективных методов [11]. Локальные эмиссионные микроспектральные методы имеют значительное преимущество по сравнению с адсорбционными и другими методами в том, что дают возможность одновременно определять несколько химических элементов.

Известно, что для количественного спектрального анализа необходимы стандартные образцы — эталоны. Однако природа процессов разрушения материалов под действием лазерного луча еще очень плохо изучена; вследствие высокой локальности лазерного луча анализируемые материалы обнаруживают исключительную неоднородность по составу, незаметную в других видах анализа. Поэтому качество эталонных образцов, их гомогенность, соответствие их физико-химических свойств характеристикам анализируемого образца, а также правильный выбор режимов работы аппаратуры определяют точность локального анализа.

По мнению авторов ряда работ [1,7,15], наиболее строгое соответствие состава и формы нахождения химических элементов в анализируемых геологических образцах и эталонах достигается в том случае, если в качестве последних используются природные минералы с известным содержанием примесей. Однако в природе отсутствуют гомогенные минералы, которые могли бы служить эталонами для лазерного микроанализа, а также образцы с таким набором элементов-примесей, содержание которых менялось бы в нужном диапазоне концентраций.

Морфология лазерного кратера, соотношение в нем расплава и продуктов испарения сильно зависят от анатомических особенностей кристаллов минералов [6]. Это увеличивает случайные ошибки при анализе стандартных образцов. Кроме того, дорогостоящие и малораспространенные электронно-зондовые микроанализаторы обладают более низкой чувствительностью [14], чем микроанализаторы. Поэтому применение стандартных образцов, аттестованных с помощью электронно-зондового анализа, может

привести к непредсказуемым систематическим ошибкам в лазерном методе анализа. Средняя ошибка количественного микроспектрального анализа при использовании природных материалов в качестве стандартов достигает 15-25%. К тому же подобрать природные образцы в качестве эталонов удается только случайно [15].

Чаще применяют эталоны из порошковых смесей. С.П.Атаманова [2] предложила готовить такие смеси из чистого минерала, а элементы-примеси добавлять в виде окислов. Подготовленную смесь утрамбовывают в лунках пластин из плексигласа. Другие исследователи из подобной смеси рекомендуют изготавливать таблетки под нагрузкой $150-300 \text{ кгс/см}^2$ [9]. Такой способ получения стандартных образцов годится при анализе "мягких" минералов, дробление и растирание которых сопряжено с незначительным загрязнением. Его можно использовать и в том случае, когда загрязнением эталона материалом ступки можно пренебречь.

Недостаток таких эталонов в том, что они соответствуют природным образцам только по химическому составу и не соответствуют по механической прочности, пористости. Удельная энергия разрушения таблетки эталона не соответствует таковой анализируемого образца, что приводит к увеличению диаметров кратера в эталонах. Так, при облучении эталонной таблетки из порошка апатита излучением лазера установки ЛМА-1 [2] образуется кратер диаметром 130-140 мкм, в то время как в анализируемом минерале диаметр кратера меняется в пределах 40-60 мкм. Поэтому размеры, яркость и плотность факелов эталона и образца оказываются существенно разными. Ошибка анализа только из-за качества эталонов составляет 15-30%. Кроме того, для достижения нужной прочности такие таблетки эталонов должны быть достаточно толстыми (3-4 мм), что сопряжено с повышенным расходом дефицитного вещества.

С целью предохранения эталонных таблеток от сильного лазерного разрушения в порошковые смеси иногда добавляют клеящее вещество типа раствора плексигласа в дихлорэтано [12] или БФ-2 [8]. Однако при этом физические свойства эталонов сильно уклоняются от свойств анализируемого образца, что ведет к неодинаковой их лазерной эрозии. Поэтому многие авторы предлагают вносить поправки или в режим лазерного облучения [3], или при последующей обработке результатов анализа [8]. Полагают, что так корректируются несоответствия величин плотности эталона и образца, а критерием качества анализа считают равенство объемов лазерного отбора материала. Одного этого условия недостаточно для получения правильного результата при многофакторном процессе лазерного воздействия и последующего импульсного довозбуждения продуктов лазерного отбора, так как при анализе образцов и стандартов главным является требование идентичности их физико-химических свойств [13].

В связи с этим и учетом результатов исследования процессов лазерного

разрушения минералов [5,6] можно сформулировать ряд критериев эталонирования для локального микроспектрального анализа минералов:

1. Химический состав эталона должен соответствовать составу анализируемого образца: $X_{эт.} \sim X_{обр.}$.

2. Степень лазерного разрушения зависит от механической прочности препарата. Индикатором прочности в этом случае может служить твердость. Твердость эталона должна соответствовать твердости образца: $H_{эт.} \sim H_{обр.}$.

3. Сжимаемость эталона должна соответствовать сжимаемости препарата: $\beta_{эт.} \sim \beta_{обр.}$.

4. Поскольку величина пористости определяет характер лазерного отбора вещества, пористость эталона и образца должна быть близкой. В качестве индикатора пористости можно использовать величину площади гистерезиса давлений, т.е. критерием пористости должно быть равенство площадей гистерезиса давлений эталона и образца: $S_{эт.} \sim S_{обр.}$.

5. Лазерный отбор материала при прочих равных условиях определяется величиной удельной энергии лазерного разрушения (УЭЛР). В качестве индикатора УЭЛР можно использовать диаметр кратера. Критерием равенства УЭЛР эталона и препарата должно быть равенство диаметров: $d_{эт.} \sim d_{обр.}$.

6. Индикаторами лазерной испаряемости являются форма и размеры лазерного факела, в частности, его высота. Критерием пригодности эталона является равенство высот факелов эталона и образца: $h_{эт.} \sim h_{обр.}$.

Соблюдение перечисленных критериев должно обеспечить основное условие правильности микроспектрального лазерного анализа — равенство интенсивности спектральных линий ($I_{эт.} \sim I_{обр.}$), при равенстве энергий лазерного облучения эталона и образца ($W_{эт.} \sim W_{обр.}$).

Одним из перспективных способов приготовления эталонов с соблюдением перечисленных требований является брикетирование порошковых смесей. Например, для обеспечения соответствия химических составов эталона и образца нет необходимости в большом однородном куске минерала. Гомогенная фракция выделяется известными методами, поэтому можно отбраковать "грязные" куски минерала. Кроме того, можно составить смеси любой концентрации и состава.

Проведенные нами исследования механических свойств таблеток показали, что сжимаемость порошка достигает сжимаемости монолита после многократного периодического воздействия давлением [5]. При каждом последующем цикле нагружения и снятия нагрузки уменьшается площадь гистерезиса давлений, что свидетельствует об уменьшении пористости таблеток. В дальнейшем для перекристаллизации порошка таблетка подвергается термической обработке при определенном режиме.

После этих операции эталонные таблетки по своим техническим характеристикам практически удовлетворяют требованиям лазерного микроспек-

**Сравнительные характеристики таблеток,
полученных разными способами**

Параметр	1 способ [9]	II способ
Механическая прочность	$H_{эт.} = 0,7H_{обр.}$	$H_{эт.} = 1,1H_{обр.}$
Сжимаемость	$\beta_{эт.} = 3 \div 4 \beta_{обр.}$	$\beta_{эт.} = \beta_{обр.}$
Пористость (площадь петли гистерезиса давлений)	$S_{эт.} > S_{обр.}$	$S_{эт.} = S_{обр.}$
Величина удельной энергии лазерного разрушения (диаметр кратера)	$d_{эт.} > d_{обр.}$	$d_{эт.} = d_{обр.}$
Испаряемость (высота факела)	$h_{эт.} \neq h_{обр.}$	$h_{эт.} = h_{обр.}$
Интенсивность спектральной линии основного элемента	$I_{эт.} \neq I_{обр.}$	$I_{эт.} = I_{обр.}$
Энергия лазерного разрушения	$W_{эт.} < W_{обр.}$	$W_{эт.} = W_{обр.}$

трального анализа.

Специфичность лазерного разрушения требует, чтобы размеры отдельных зерен не превышали 2-3 мкм. В этом случае величина диаметров кратеров будет отличаться друг от друга на 3-5%. Поэтому до брикетирования смесь порошка растирается до зерен таких размеров. Контроль ведется под микроскопом.

С целью повышения механической прочности, предотвращения расслаивания и уменьшения расхода дорогостоящего эталонного вещества нами разработана установка для изготовления как эталонных, так и анализируемых препаратов для лазерных методов анализа. Расход вещества на изготовление одного эталонного препарата при этом уменьшается с 4 г до 0,2 г. Это в свою очередь существенно сокращает трудозатраты на отбор чистого вещества, время на растирку и последующее приготовление гомогенной смеси.

Подобный способ приготовления эталонных препаратов использован при количественном анализе таких минералов, как галенит, сфалерит, магнетит и др.

Изготовление эталонов для анализа галенита (PbS). Из чистого галенита готовят порошок, растирают его в агатовой ступке до частиц размером 3 мкм и добавляют Cu, Ag, Fe, Zn и другие элементы в виде сульфидов. Методом последовательного разбавления получают следующие концентрации элементов-примесей в эталонных смесях, %: 1,0; 0,6; 0,3; 0,1; 0,06; 0,03; 0,01; 0,006; 0,003; 0,001. После тщательного перемешивания 0,2 г порошка помещают в ячейку объемом 0,03 см³ камеры высокого давления. В камере создают давление порядка 13 кбар два-три раза, периодически снимая его. Физические свойства полученного эталона несущественно отличаются от природного галенита. Плотность таблетки достигает 7,37 г/см³, что всего на 0,5% меньше плотности галенита. Диаметр кратера в таблетке при лазер-

ном облучении на установке ЛМА-1 равен 180 ± 6 мкм и равен диаметру кратера на природном галените. Параметры факелов эталонного препарата и минерала практически одинаковы. Интенсивность спектральных линий свинца у эталона на 5-7% выше, чем у природного образца галенита. Относительная ошибка определения серебра и меди составляет 7-15%, железа — 10-17% и цинка — 13-20%.

Изготовление эталонов для анализа сфалерита (ZnS). Процесс изготовления эталонных препаратов для анализа сфалерита сопряжен с повышенными трудностями. Сфалерит имеет большое число изоморфных примесей, содержание которых может меняться. С изменением же содержания примесей у сфалерита существенно меняются оптические и другие физические свойства, чем определяется величина удельной энергии лазерного разрушения минерала. Этим обуславливается необходимость более тщательного отбора гомогенной фракции минерала для получения эталонных смесей. Из чистого сфалерита готовят порошок, растирая его в агатовой ступке до частиц размером около 2 мкм. Примеси Fe, Cu и других элементов вводят в виде сульфидов. Концентрация примесей в эталонах такая же, что и в эталонах галенита. После тщательной растирки в агатовой ступке 0,160 г смеси помещают в ячейку объемом $0,03 \text{ см}^3$ камеры высокого давления. В камере создают давление 15 кбар. Через 2-3 минуты снимают давление и создают снова. После 3-4-кратного нагружения таблетки приобретают необходимые физико-механические свойства. После этого проводят отжиг. Ошибка определения элементов-примесей на установке ЛМА-1 колеблется в пределах 11-19%.

Данный способ приготовления эталонов для микроанализа сфалерита недостаточно эффективен для прозрачных разновидностей этого минерала. В этом случае лазерная эрозия материалов эталона и образца различна в силу их неодинаковых поглощательных способностей.

Изготовление эталонов для анализа магнетита (Fe_3O_4). Из чистого магнетита готовят порошок с размерами частиц 3 мкм. Готовят серии эталонов с примесями V, Ni и других элементов, введенных в виде оксидов со следующими концентрациями, %: 1,0; 0,6; 0,3; 0,1; 0,06; 0,03; 0,01. Порошок эталона (0,170 г) помещают в ячейку объемом $0,03 \text{ см}^3$ камеры высокого давления. Создают давление в 16 кбар, через 2-3 минуты снимают нагрузку. Так повторяют, 3-4 раза. После этой операции проводят отжиг и получают препарат, физико-химические свойства которого соответствуют природным образцам. Диаметр кратера в эталонах при лазерном облучении на установке ЛМА-1 равен 110 ± 3 мкм и соответствует среднему значению размеров кратеров, характерных для природных кристаллов магнетита. Разброс величины диаметров кратеров от импульса к импульсу лазерного отбора составляет 3-5%. Такая воспроизводимость размеров кратеров означает идентичность параметров факелов испарившегося вещества таблетки и

образца. Использование таких эталонов позволяет определять элементы-примеси в магнетите с относительной ошибкой, равной 10-15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арнаутов Н.В., Киреев А.Д. Исследование сульфидных минералов методом локального спектрального анализа. — В кн.: Тезисы республиканского семинара по атомному спектральному анализу. — Минск, 1978, с. 49-50.
2. Атаманова С.П. Об опыте использования установки ЛМА-1 для микроспектрального анализа некоторых минералов Кольского полуострова. — ЖПС, 1980, вып. 2, т. 32, с. 202-205.
3. Гейдман Б.М. Количественное определение никеля, кобальта и хрома в магнетитах на лазерном микроанализаторе ЛМА-1. — В кн.: Вторая всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям: Тез. докл. Иркутск, 1981, с. 80.
4. Каликов В.Н., Чупров С.Л., Шанов М.Ф. Сжимаемость и изобарическая расширяемость минералов и органических веществ. — В кн.: Эксперимент в минералогии и моделирование минералообразующих процессов. — Сыктывкар, 1977, с. 78-87. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 23).
5. Каликов В.Н., Сергеев В.Н. Изучение продуктов лазерного воздействия на природные магнетиты. — В кн.: Генетическая информация в минералах. — Сыктывкар, 1980, с. 77-78. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 31).
6. Каликов В.Н., Марков В.П. Особенности лазерного микроспектрального анализа минералов. — В кн.: Физические методы и математическая обработка анализов горных пород и минералов. — Сыктывкар, 1981, с. 26-35. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 36).
7. Кореннова Н.Г. Количественное определение железа, марганца и кадмия в сфалеритах лазерным микроанализатором ЛМА-1. — В кн.: Тезисы республиканского научного семинара по атомному спектральному анализу. — Минск, 1978, с. 51-52.
8. Косовец Ю.Г., Ставров О.Д. Локальный спектральный лазерный анализ в геологии. — М.: Недра, 1983. — 103 с.
9. Лазерный локальный спектральный анализ минералов. / Под ред. С.К.Калинина. — Алма-Ата, 1976. — 85 с.
10. Локальные методы анализа материалов. — М.: Металлургия, 1973. — 296 с.
11. Новые методы спектрального анализа. — Новосибирск: Наука, 1983. — 195 с.
12. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, — 358 с.
13. Тёрёк Т., Мика Й., Гегеш Э. Эмиссионный спектральный анализ. Т. 1. — М.: Мир, 1982. — 286 с.
14. Электронно-зондовый микроанализ. — М.: Мир, 1974. — 260 с.
15. Kenneth G. Snettinger and Klaus Keil. Microspectrochemical analysis of minerals with laser microprobe — J. American Mineralogist, 1967, v. 52, November — December, p. 1842-1853.

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ

В.А.Петровский, М.Ф.Щанов, Н.М.Токмаков

Экспериментально установлено, что взаимодействие экзогенных и эндогенных факторов приводит к динамической перестройке кристалло-генетических процессов во всем объеме кристаллизационного пространства [1,2,4,5 и др.]. В большинстве случаев значительную роль в формировании различных генетических типов неоднородности в кристаллообразующей системе играют гравитационные эффекты. В связи с этим весьма актуальным становится экспериментальное моделирование и визуальное изучение таких физических процессов, как транспортные процессы тепло- и массопереноса, макро- и микроконвективные явления. Подобные эксперименты обычно проводят в прозрачных средах, оптическая неоднородность которых фиксируется по изменению показателя преломления раствора. Обнаружение и регистрация возникающих неоднородностей в макрообъемах достигаются интерферометрическими методами [8, 9, 10]. При этом пользуются данными, полученными эмпирически с помощью эталонов, применяя при постоянных T и P формулу:

$$\Delta n \approx \frac{dn}{dc} \cdot \Delta c, \quad (1)$$

где Δn — изменение показателя преломления, Δc — изменение концентрации.

Формула (1) является приближенной и применима лишь для малых концентраций, так как градиент показателя преломления dn/dc не является постоянной величиной. Ее нельзя применять для работы с насыщенными или близкими к насыщению растворами при изменяющихся термодинамических параметрах (T , P). В связи с этим для расчетов распределения концентрации в объеме раствора по интерферограммам, авторами выведена универсальная формула, которая позволяет проводить расчет для водных растворов, обладающих относительно небольшой электропроводностью, при различных температурах и давлениях. Связь показателя преломления (n) с температурой (t), давлением (P) и концентрацией (c) устанавливается по формуле:

$$dn = \frac{\partial n}{\partial t} \cdot dt + \frac{\partial n}{\partial P} \cdot dP + \frac{\partial n}{\partial c} \cdot dc. \quad (2)$$

В замкнутой системе давление по всему объему одинаково. Следовательно, $\Delta p = 0$ и формулу (2) можно упростить и записать для интервалов температуры и концентрации (Δt , Δc):

$$\Delta n \approx \frac{\partial n}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial n}{\partial c} \Delta c, \quad (3)$$

где

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{3}{2} \frac{y}{\sqrt{(1+2y)(1-y)^3}} \cdot \frac{1}{\rho(t)} \cdot \frac{\partial \rho(t)}{\partial t}, \quad (4)^*$$

$$\frac{\partial n}{\partial c} = \frac{3}{2} \frac{y}{\sqrt{(1+2y)(1-y)^3}} \left[\frac{A+2Bc}{1+A+2Bc^2} - \frac{1}{c + \frac{R_p}{\Delta R}} + \frac{1}{c + \frac{\mu_{np}}{\Delta \mu}} \right], \quad (5)^*$$

$$y = \frac{\bar{R} \cdot \rho(t, c)}{\bar{\mu}}, \quad \bar{R} = \frac{R_p}{1 + \frac{\Delta R}{c}}, \quad \bar{\mu} = \frac{\mu_p}{1 + \frac{\Delta \mu}{c}}$$

$\rho(t, c) = \rho(t) (1 + A + Bc^2)$, А и В — константы многочлена аппроксимации зависимости плотности раствора от концентрации примеси, R_p — молекулярная рефракция растворителя, μ_p — молекулярная масса растворителя, R_{np} — молекулярная рефракция примеси, μ_{np} — молекулярная масса примеси, $\rho(t)$ — плотность растворителя.

Из формулы (3) находим:

$$\Delta c \approx \left(\frac{N\lambda}{l} - \frac{\partial n}{\partial t} \Delta t \right) / \frac{\partial n}{\partial c}, \quad (6)$$

где N — число интерференционных полос между двумя наблюдаемыми точками, λ — длина световой волны, l — длина оптического пути в кристаллизаторе (автоклаве).

Авторами проведены теоретические расчеты и экспериментальные исследования $\frac{\partial \rho(t)}{\partial t}$ (рис.1) и $\frac{\partial n}{\partial c}$ (рис.2) для воды и водных растворов NaCl. Из

рис.1 видно, что до 300° модуль градиента плотности с температурой растет почти линейно. Точное аналитическое значение его описывается формулой:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = - [a_1 + a_2 t + a_3 (3,24 \cdot 10^4 \cdot t - 390 t^2 + t^3) + a_4 t^b], \quad (7)$$

полученной из аналитического выражения зависимости плотности воды от температуры:

$$\rho(t) = a_0 - a_1 t - \frac{a_2}{2} t^2 - a_3 (1,62 \cdot 10^4 \cdot t^2 - 130 t^3 + \frac{t^4}{4}) - \frac{a_4}{b+1} \cdot t^{b+1}, \quad (8)$$

* В основу вывода формул (4,5) положена формула Лоренц-Лорентца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\mu}{\rho} = R_L$$

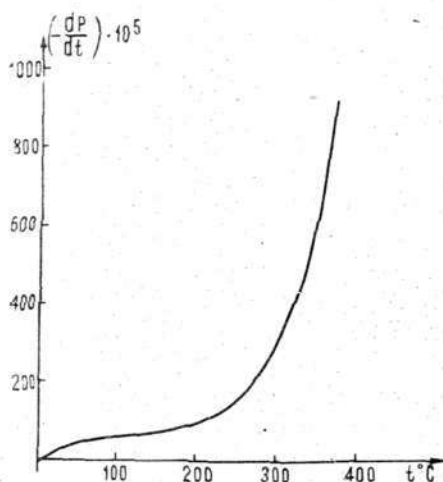


Рис. 1. Зависимость градиента плотности воды от температуры.

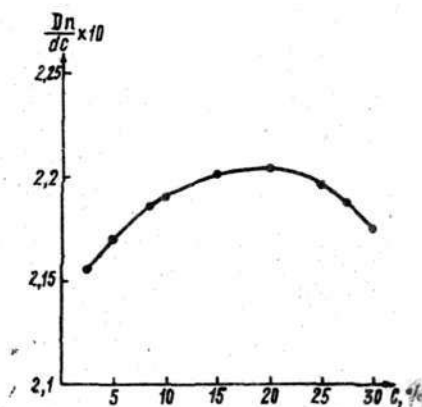


Рис. 2. Зависимость градиента показателя преломления раствора NaCl от концентрации при $t=20^{\circ}\text{C}$.

где $a_0=0,99984$, $a_1=-6,2656 \cdot 10^{-5}$
 $a_2=6,5993 \cdot 10^{-6}$, $a_3=2,5893 \cdot 10^{-10}$,
 $a_4=1,1112 \cdot 10^{-25}$, $b=8,7756$.

Из графика рис. 2 следует, что изменение градиента показателя преломления при переходе от растворов малых концентраций к насыщенным растворам составляет примерно — 2% от его значения. Таким образом для водных растворов формула (6) применима в достаточно широком интервале концентраций.

Рассмотрим некоторые примеры, показывающие применение новой методики в расшифровке различной по природе неоднородности в кристаллогенетической системе.

Пример 1. Расчет концентрации холодноводных растворов в кристаллогенетическом эксперименте [11]. С этой целью проведены голографические

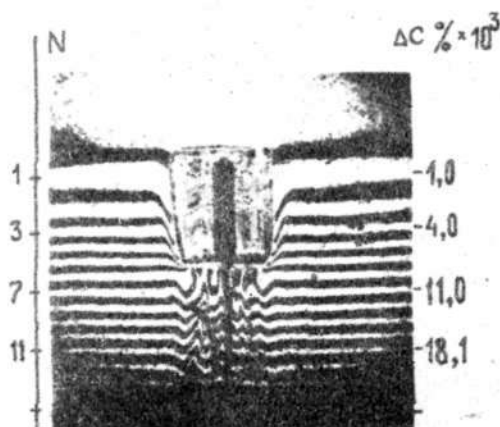


Рис. 3. Голографическая интерферограмма раствора, полученная при растворении кристаллов NaCl через 17 мин. от начала растворения (недо-сыщение 5°C , $\Delta t = 0$). Растворение при 22°C в кварцевой кювете объемом 48 см^3 и толщиной 17,6 мм.

съемки процесса растворения кристаллов в водном растворе этой же соли (без наложения извне градиента температуры) * (рис.3).

Для характеристики концентраций в любой точке объема раствора необходимо знать концентрацию хотя бы в одной точке исследуемого объема**. Во всех других точках концентрация определяется по интерференционной картине, путем отсчитывания числа интерференционных полос, разделяющих искомую точку от точки с заданной концентрацией.

Согласно данным об изменении концентрации по вертикали (h), рассчитанным по вышеописанной методике, нарастание концентрации вещества идет сверху вниз (рис.3), т.е. происходит кристаллогенетическое расслоение раствора [7]. Расположение интерференционных полос на интерферограмме определяется распределением показателя преломления в объеме раствора, а следовательно, и связанной с ним концентрацией раствора. Видно, что в данный момент времени градиентная зона достигла уровня верхней грани кристалла, выше которой находится раствор с "начальной" концентрацией — зона гомогенного раствора.

Таким образом, имеются все необходимые исходные данные для определения абсолютной концентрации по всему объему раствора по формуле (6).

Изучено также распределение концентрации в объеме по нескольким гипсометрическим уровням (рис.3). Установлено, что концентрация по горизонтали остается постоянной в силу потенциальности гравитационного поля. Однако вблизи кристалла наблюдаются значительные ее отклонения. Эти отклонения в околокристалльном пространстве связаны с тем, что при растворении возникает раствор повышенной концентрации (плотности). На это же указывают отклонения кривых вблизи поверхности кристалла, в дворике кристаллизации (рис.4). Изменение концентрации в дворике кристаллизации можно найти по формуле:

$$\Delta C = \frac{K}{l'} \cdot \frac{\Delta x \cdot \operatorname{tg} \alpha}{y}, \quad (9)$$

$$\text{где } K = \frac{2\lambda n \{1 - \bar{n} \rho (TC)\}}{(n^2 + 2) [\rho (T, C) - \frac{R_p (\mu_p R_{np} - R_p \mu_{np})}{R_{np} \mu_{np} \mu_p} + \bar{n} \rho (T) A]} \quad (10)$$

* Голографическая съемка проводилась по методике, описанной в работах В.А.Петровского [7], В.И.Ракина и др. [10].

** В нашем случае концентрация задавалась условием насыщения раствора при 17°C и определялась по кривой растворимости NaCl. Можно идти и по другому пути, например: готовить раствор определенной концентрации в начальный момент эксперимента и затем следить за изменением интерференционной картины.

$$\bar{r} = \frac{\bar{R}}{\bar{\mu}} = \frac{R_{np} \cdot R_p}{\mu_{np} \cdot \mu_p} \cdot \frac{C \mu_p + (1-C) \mu_{np}}{C R_p + (1-C) R_{np}}, \quad (11)$$

ΔC — изменение концентрации в дворике кристаллизации, l' — ширина грани кристалла (по ходу луча), Δx — толщина дворика кристаллизации, y — расстояние между двумя соседними полосами по интерферограмме.

Абсолютная концентрация C_d в дворике кристаллизации рассчитывается по формулам:

при растворении — $C_d = C + \Delta C$,

при росте — $C_d = C - \Delta C$.

Таким образом, анализ интерферограмм и концентрационных изменений в растворе позволяет достаточно полно охарактеризовать процесс растворения роста кристалла и описать гидродинамическую обстановку в околокристальном пространстве. Согласно интерферограмме (рис.3), раствор повышенной плотности (концентрации) в поле тяжести Земли устремляется вниз и создает плотностную конвекцию.

Под кристаллом хорошо виден конвекционный (концентрационный) поток.

Вследствие вязкого трения раствор повышенной концентрации увлекает за собой близлежащий раствор меньшей концентрации. Это хорошо видно на интерферограмме по воронкообразному изменению концентрационных линий. Ширина конуса определяется вязкостью и изменением концентрации (плотности) вследствие растворения.

Впервые качественно подобную интерференционную картину наблюдали В.М. Гинзбург, И.Н. Гусева и В.А. Крамаренко [5]. Они отметили, что воронкообразные изменения, появляющиеся вокруг кристалла, значительно больше, чем указывалось ранее [6], и это послужило основанием для выделения концентрационного поля вокруг развивающихся кристаллов. Однако разрешение интерференционной картины [5] не позволило авторам наблюдать изгиб интерференционной кривой (участок в) вблизи поверхности кристалла (рис.4), т.е. в дворике кристаллизации в грави-

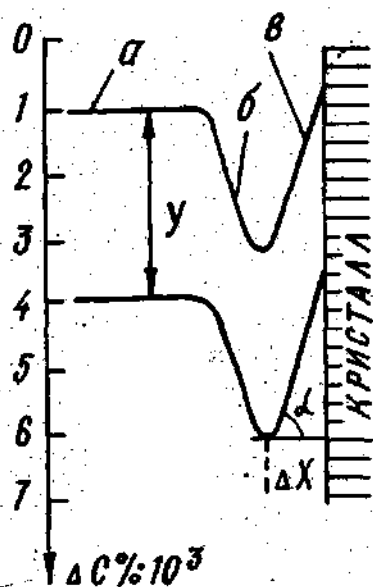


Рис.4. Концентрационные аномалии вблизи поверхности растворяющегося кристалла NaCl, выявленные по интерферограмме рис. 3.

тационно-дифференцированном растворе. Наличие подобного изгиба позволяет выделить в конвекционном потоке, обрамляющем кристалл, два отличающихся по концентрации потока (рис.4, участки б, в). При этом ставится под сомнение корректность определения близлежащего к поверхности кристалла слоя раствора как "диффузионного (в чистом виде) пограничного слоя". Поскольку при растворении кристалла изменяется плотность раствора, в поле земного тяготения неизбежно возникает перемещение раствора с большей плотностью вниз. Следовательно, возникает плотностная конвекция как на макроуровнях — в околористальном пространстве, так и на микроуровнях — вблизи поверхности кристалла (рис.4, участок в), т.е. в дворике кристаллизации. Подобные гравитационно обусловленные эффекты проявляются также и при росте кристаллов [8, рис.2]. Еще более ярко выражены аналогичные явления (увлечение раствора меньшей концентрации раствором повышенной концентрации, стекающим с кристалла) при высоких температурах и давлениях [9, рис.8].

Полученные результаты и их анализ позволяют сделать следующие выводы:

1. Представляется целесообразным выделить несколько типов концентрационных полей, формирующихся в объеме раствора в результате влияния кристалла на раствор*. При $\Delta t = 0$:

- а) кристаллогенетическое расслоение [7];
- б) "воронки" роста (растворения) вокруг кристалла, образующиеся в кристаллогенетически расслоенном растворе (рис.2, участок б);
- в) дворик кристаллизации;
- г) конвекционно-концентрационные потоки;
- д) термоградиентные концентрационные поля ($\Delta t > 0$) [7].

2. Установление степени насыщенности раствора и распределения концентрации в околористальном пространстве и в дворике кристаллизации позволяют провести оптимизацию условий роста и растворения кристаллов.

Пример 2. Концентрационная неоднородность в автоклавной системе, возникающая при растворении кристаллов NaCl в дистиллированной воде (см.табл.).

В работе В.А.Петровского с соавторами [9] на рис. 13 приведена серия голографических интерферограмм, фиксирующих процессы в растворе при прямом ходе (возрастания термодинамических параметров P , T) до области гомогенизации и при обратном ходе. Здесь на рис.5 показана концентрационная эволюция гидротермального раствора во времени, полученная по этим интерферограммам на основе расчетных данных.

Таким образом, выведенная авторами универсальная формула (6) поз-

* Пространственно-временная эволюция концентрационных полей зависит от ряда факторов и в первую очередь от гравитации.

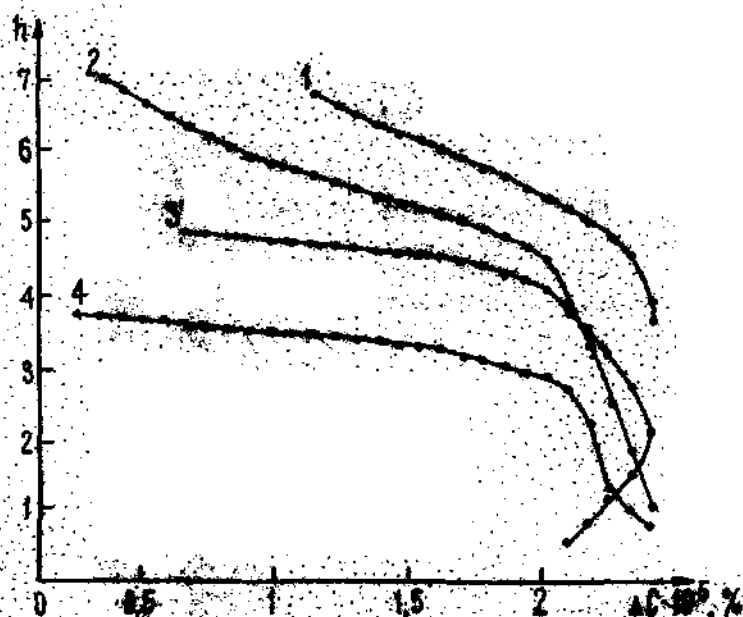


Рис. 5. Распределение концентрационной неоднородности раствора по его высоте в автоклаве при повышении температуры и растворении кристаллов NaCl, рассчитанное по интерферограммам рис. 18 [9]: 1 — $t = (20^\circ\text{C})$; 2 — (25°C) ; 3 — (178°C) ; 4 — (310°C) .

Термодинамические параметры растворения кристаллов NaCl

Интерферограммы [9]	$t^\circ\text{C}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{полн.}}$	Δt	Время от начала эксперимента, мин
а	20		0,00	0
б	26	0,68	0,16	4
в	178		0,30	55
г	310		0,15	132

возлеет находить зависимость показателя преломления и концентрации при меняющихся термодинамических параметрах без промежуточных экспериментов на основе учета лишь справочных данных. В комплексе с ЭВМ-обработкой представляется возможным определять концентрацию вещества в растворе экспрессно и с большей точностью. Разрабатываемый экспрессный метод определения концентрации вещества в растворах может найти широкое применение в различных сферах производства и науки.

ЛИТЕРАТУРА

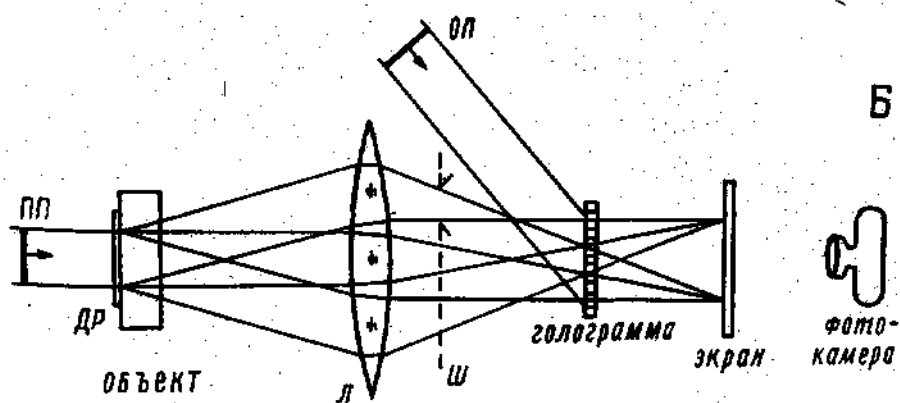
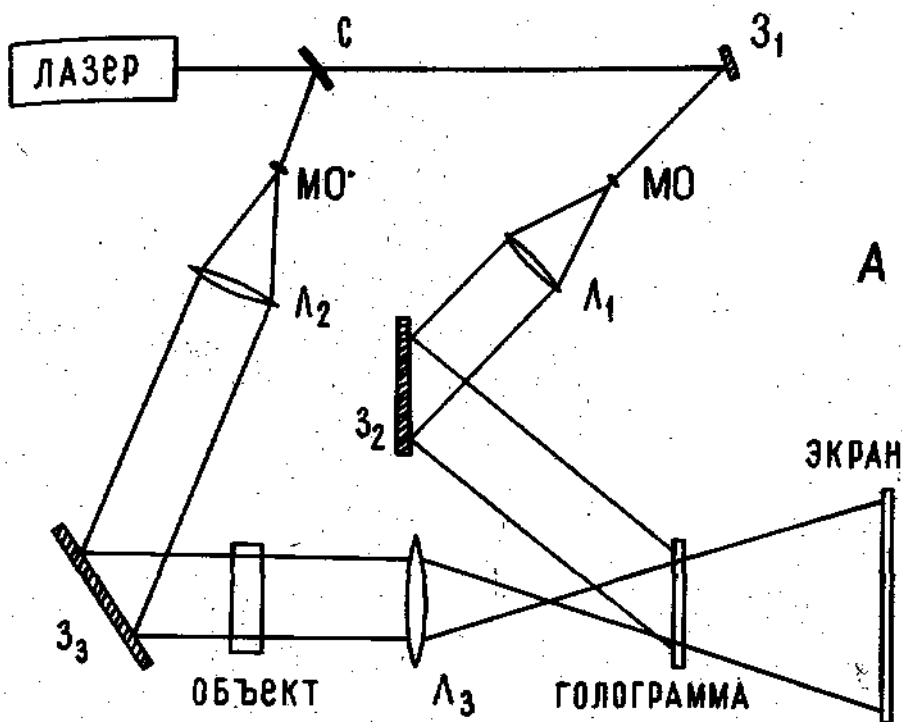
1. Асхабов А.М. Процессы и механизмы кристаллогенезиса. — Л.: Наука, 1984. — 168 с.
2. Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов кристаллообразования. — М.: Недра, 1978. — 143 с.
3. Ганеев И.Г. Некоторые химические аспекты гидротермального выращивания кристаллов и природного минералообразования. — В кн.: Неоднородность минералов и рост кристаллов. — М.: Наука, 1980, с.186-195.
4. Ганеев И.Г., Румянцев В.Н. Физико-химические аспекты гидротермального выращивания кристаллов. — Кристаллография, 1977, т.22, вып.1, с. 162-167.
5. Гинзбург В.М., Гусева И.Н., Крамаренко В.А. Закономерность распределения концентрации в растворе при выращивании макрокристаллов КДР. — В кн.: Голографические методы и аппаратура, применяемая в физических исследованиях. — М., 1974. (Тр. ВНИИФТРИ).
6. Петров Т.Г., Трейнае В.Б., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из раствора. — Л.: Недра, 1967. — 175 с.
7. Петровский В.А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах. — Л.: Наука, 1983. — 144 с.
8. Петровский В.А., Рузов В.П., Ракин В.И. Взаимодействие кристалла и среды. — Сыктывкар, 1979. — 48 с. (Серия препринтов "Науч. докл." / АН СССР, Коми фил.; вып. 48).
9. Петровский В.А., Шанов М.Ф., Ракин В.И. Прямое наблюдение гидротермальных процессов в автоклавных системах. — Сыктывкар, 1984. — 18 с. (Серия препринтов "Нов. науч. методики" / АН СССР, Коми фил.; вып. 13).
10. Ракин В.И., Асхабов А.М., Петровский В.А. Голографические и теневые методы в исследовании процессов роста кристаллов. — Сыктывкар, 1983. — 32 с. (Серия препринтов "Нов. науч. методики" / АН СССР, Коми фил.; вып. 10).
11. Шанов М.Ф., Петровский В.А., Колмаков И.П. Концентрационная зависимость показателя преломления растворов. — М., 1985. — 16 с. Деп. в ВИНТИ 17.04.85, № 2591.

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОДНОРОДНОСТИ И РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ

В.И.Ракин

Голографические методы исследования уже широко внедрены в большое число отраслей науки и техники. Вместе с тем они недостаточно полно используются в физике минералов для контроля однородности как природных, так и искусственных кристаллов и качества поверхности их граней. Исследования в этом направлении представляют непосредственный научный и практический интерес.

Остановимся на применении методов голографической интерферометрии для контроля однородности прозрачных кристаллов и рельефа поверхности граней монокристаллов. Наши исследования проводились на голографической установке УИГ-12. Оптические схемы приведены на рис.1 (а, в). Голографический интерферометр, собранный по схеме, изображенной на рис.1 а, позволяет изучать однородность прозрачных ("фазовых") объектов при небольших увеличениях. Для достижения наибольшего эффекта из кристалла изготавливается плоскопараллельная пластина с хорошими полированными поверхностями. При исследовании кристалла с естественной гранкой необходим подбор иммерсионной жидкости с близким показателем преломления для наблюдения за кристаллом в погруженном состоянии и для устранения преломляющих эффектов на его гранях. Методы много-ракурсной голографической интерферометрии позволяют более детально изучать пространственные неоднородности в объеме кристалла. При этом могут быть измерены ориентация трещин и зональности, взаимное расположение оптически наблюдаемых включений в кристалле. В процессе исследований выяснилось, что наиболее удобным для работы является метод голографической интерферометрии в реальном масштабе времени (метод одной голограммы), осуществляющий сравнение объекта с некоторым "эталонным" изображением, зафиксированным на голограмме [1, 2, 3]. На рис. 2 (а, б) приведены две микроинтерферограммы кварцевой пластинки, полученные под разными ракурсами и в разных системах полос. Пластина вырезана из синтетического кристалла железистого цитрина (зона 1) с аметистовой оторочкой (зоны 2 и 3). Толщина пластины 4,2 мм, ось С ориентирована вертикально. Зоны 2 и 3 принадлежат разным пирамидам нарастания граней ромбоэдра. Расчет интерферограмм показывает, что разность показате-



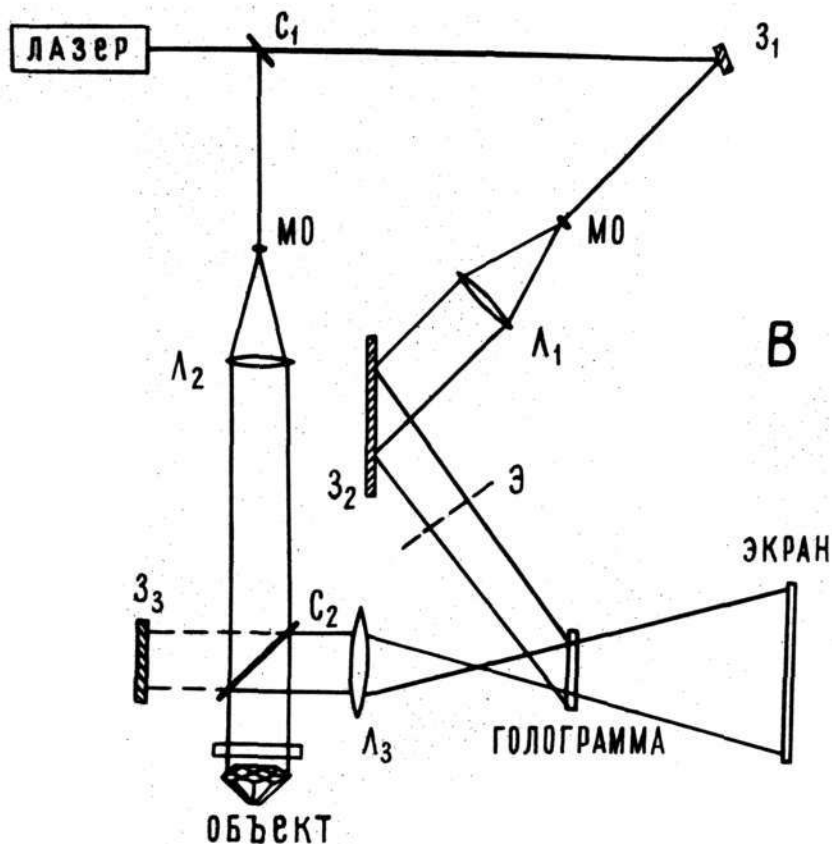


Рис. 1. Схемы голографических интерферометров. А — интерферометр, предназначенный для съемки "фазовых" объектов; Б — схема предметной части трехлучевого интерферометра; ПП — предметный пучок, ОП — опорный пучок, ДР — дифракционная решетка, Ш — шторка, производящая переключение ракурсов; В — комбинированный интерферометр для съемки отражающих объектов. С — светоделители, МО — микрообъективы, Л — линзы, З — зеркала, Э — экран.

лей преломления между зонами 1 и 2 составляет $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$, а между зонами 1 и 3 — $(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$. Однако показатель преломления в зонах непостоянен и колеблется в пределах $0,1 \cdot 10^{-4}$. На границе секторов роста (между зонами 2 и 3) показатель преломления испытывает скачок на

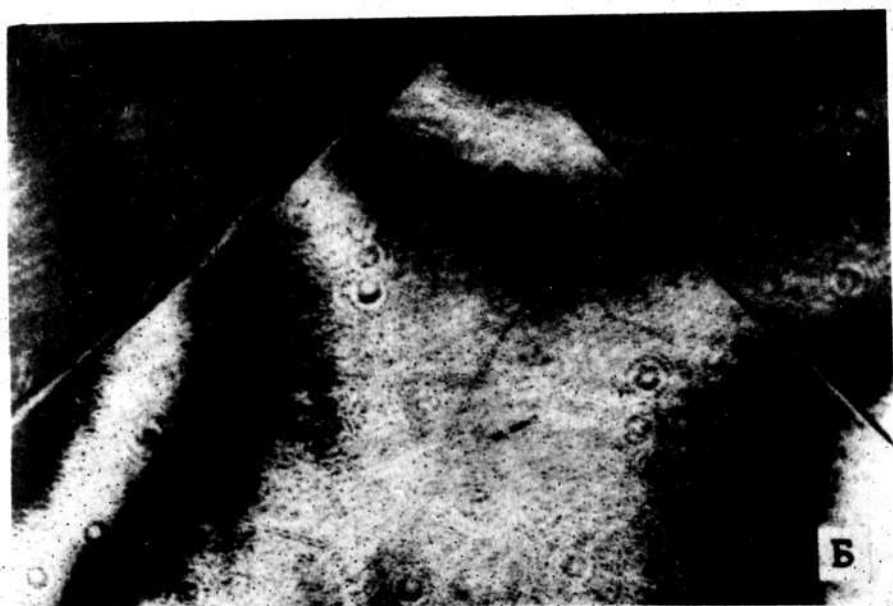
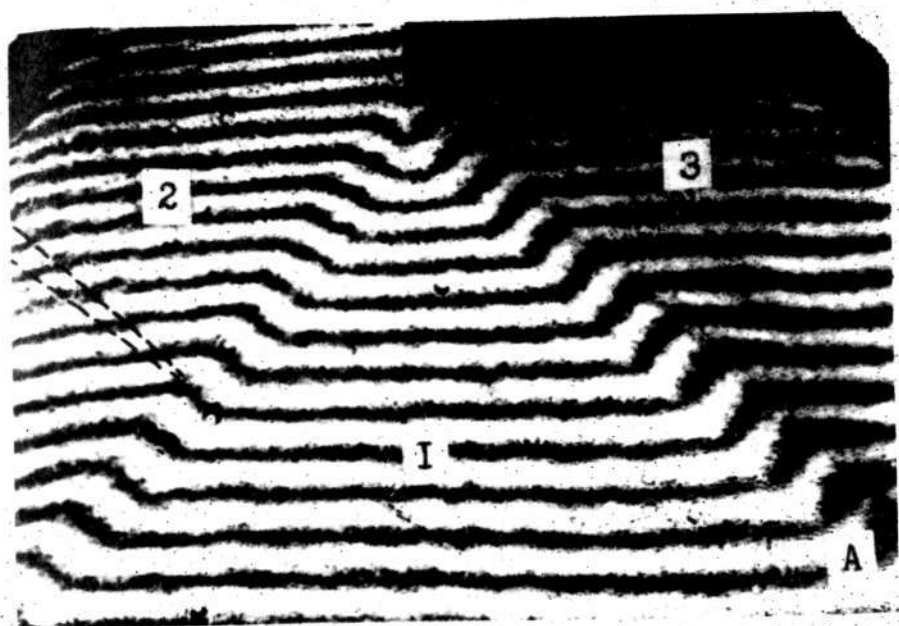


Рис. 2. Микроинтерферограммы монокристалльной пластинки синтетического кварца при разной ее ориентации. Ув. 5.

$(0,45 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$. Известно, что рентгеновские исследования кварца свидетельствуют о непостоянстве размеров решеток разных его типов [4]. Так, например, параметры элементарной ячейки колеблются в пределах, нм: $a_0 = 0,49125 \div 0,49138$, $c_0 = 0,54037 \div 0,54056$ (у природных кристаллов Южного Урала) и $a_0 = 0,49128 \div 0,49131$, $c_0 = 0,54039 \div 0,54042$ (у синтетических кристаллов). Относительные колебания объемов элементарной ячейки кристаллов кварца, рассчитанные по приведенным выше данным, составляют $8,8 \cdot 10^{-4}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Известно также, что показатель преломления пропорционален концентрации атомов в единице объема вещества. Пересчет колебаний объема элементарной ячейки на колебания показателя преломления показал, что изменения показателя преломления кристаллов кварца могут наблюдаться в пределах $6 \cdot 10^{-4}$, что является вполне измеримой методами голографической интерферометрии величиной. Этот факт подтверждают проведенные нами исследования. На интерферограмме (рис. 2а) слабо различима область расположения бразильского двойника прорастания, отмеченная пунктирными линиями. Двойник был идентифицирован по эффекту обратного вращения плоскости поляризации света. Более мелкие двойники прорастания, расположенные ближе к вершине кристалла, остаются незаметными, так как колебания показателя преломления на границах двойников не превышают погрешности измерений по данной методике.

Изучение рельефа поверхности методами оптической интерферометрии достаточно широко развито. Однако именно голография в сочетании с классической интерферометрией открывает новые возможности оптических методов контроля поверхности. Схема интерферометра, приведенная на рис. 1 в, используется для изучения рельефа граней кристаллов. В ней сочетаются голографический интерферометр с интерферометром Майкельсона. При отсутствии зеркала (Z_3) и экрана (Z) реализуется голографическая схема "на отражение", а удалив голограмму и поместив зеркало и экран на свои места, можно осуществить схему интерферометра типа Майкельсона. При грубом рельефе поверхности или для расчета углов между гранями кристалла целесообразно использовать голографический интерферометр с применением двух иммерсионных жидкостей [1,2]. Этот метод, известный как "голографическая топография", позволяет варьировать чувствительность прибора. Уменьшить чувствительность интерферометра можно на несколько порядков, но наибольшая точность измерений ограничивается длиной волны используемого излучения. В этом отношении наиболее удобен интерферометр Майкельсона, имеющий максимальную чувствительность. Интерферометр позволяет измерять неровности рельефа высотой от 100 нм при использовании He-Ne лазера с длиной волны 632,8 нм, иммерсионные жидкости помещаются в зазоре между объектом и пластиной П (рис. 1 в).

На рис. 3 приведены интерферограммы рельефа граней большого ромбоэдра кристаллов природного кварца. На гранях хорошо видны акцессо-

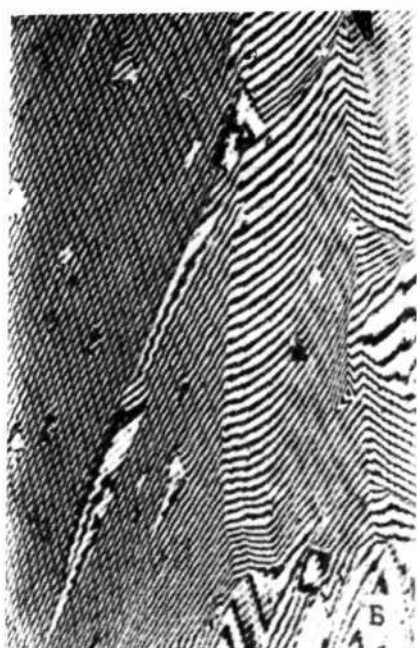
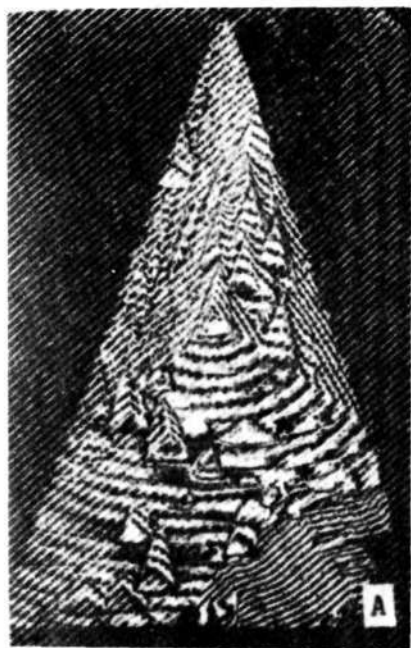


Рис. 3. Интерферограммы рельефа поверхности граней ромбоэдра кристаллов природного кварца. Ув. 20.



рии роста треугольной формы с плоскими вершинами и вершинами в виде трехгранной пирамиды (рис.3 а, б). Акцессории на грани а) имеют высоты от 300 нм до 10-15 мкм. Плоскости граней пирамиды на акцессориях имеют слабую разориентацию друг относительно друга, примерно в 20 угловых минут. На микроинтерферограмме б) плоские вершины акцессорий ориентированы параллельно друг другу, тогда как угол между их плоскостями и поверхностью грани на этом участке равен 50 угловым минутам (рис. 3 б). Интересно отметить, что, наряду с плоскими участками, на грани кристалла наблюдаются участки вогнутой по-

верхности типа поверхности цилиндра (рис. 3 б). Радиус ее кривизны составляет около 30 см. Грань ромбоэдра в) отличается почти зеркально чистой поверхностью, но и на ней наблюдается горизонтальная естественная штриховка, амплитуда неровностей которой не превышает 400 нм (рис. 3 в). В верхнем углу грани наблюдается участок, отклоненный на 4 угловых минуты относительно плоскости грани.

Таким образом, методы голографии могут оказать существенную помощь при изучении внутренней однородности монокристаллов минералов и их синтетических аналогов и позволяют контролировать рельеф огранки кристаллов с высочайшей точностью и без каких-либо вредных воздействий на него.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вест Ч. Голографическая интерферометрия. — М.: Мир, 1982. — 504 с.
2. Голография. Методы и аппаратура. /Под. ред. В.М.Гинзбурга, Б.М. Степанова. — М.: Сов. радио, 1974. — 376 с.
3. Ракин В.И., Асхабов А.М., Петровский В.А. Голографические и теневые методы в исследовании процессов роста кристаллов. — Сыктывкар, 1983. — 30 с. (Серия препринтов "Нов. науч. метод." /АН СССР, Коми фил., вып. 10).
4. Физические исследования кварца. /Под. ред М.И.Самойловича, Л.Н. Хетчикова. — М.: Недра, 1975. — 65 с.

ГЕНЕРАЦИЯ И ОТЖИГ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ
ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАМОРФОГЕННОГО КВАРЦА

В.П. Лютов

В последнее время список парамагнитных центров в кварце, привлекаемых для решения различных геолого-минералогических задач, значительно расширился. Наибольший интерес вызывают дырочные центры, описываемые обычно ион-радикалами вида $O_m^{n+} \cdot R^+$. Первоначально исследованные в облученном нейтронами кварце [8], эти центры были затем обнаружены и в природном кварце. На примере кварца Родопского Срединного массива [3] были показаны широкое распространение центров $O_m^{n+} \cdot R^+$ - типа в кварце различного генезиса и возможность их использования в качестве типоморфных признаков [2]. В образовании таких дефектов несомненна роль природного ионизирующего облучения. Один из дефектов предложено использовать в палеодозиметрии [10]. Разработана экспресс-методика оценки концентраций названных выше дефектов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [9]. Другим интересным классом обнаруженных в последнее время дефектов являются так называемые "модифицированные алюминиевые центры" [15,16]. Однако удовлетворительных моделей строения тех и других центров пока не существует, не изучены механизмы образования этих парамагнитных центров и строение их предцентров.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики образования парамагнитных центров, в том числе центров вида $O_m^{n+} \cdot R^+$ и модифицированных алюминиевых центров в кварце различного типа. Объектом наших исследований послужил широко распространенный в природе и имеющий большое практическое значение гидротермально-метаморфогенный кварц Приполярного Урала.

Проведенные ранее исследования аналогичных образцов позволили выделить три основные цветовые разности кристаллов, характеризующиеся определенным составом и количеством парамагнитных центров, типами ИК-спектров и кривых термолюминесценции [5,6] (жильный кварц исследованных месторождений по данным ЭПР оказался идентичным дымчатым кристаллам [7]).

В настоящей работе были исследованы шесть кристаллов с различной радиационной окраской, представляющей три основные цветовые разности. Два дымчатых кристалла, цитрин и дымчато-цитриновый кристалл, аметист,

аметистовидный кристалл (бесцветный радиационно-устойчивый кварц, приуроченный к зоне генерации аметиста). За исключением одного дымчатого кристалла и аметиста, в исходном состоянии кристаллы не имели какой-либо окраски. Применялся следующий способ подготовки образцов. Все образцы вырезались из пирамиды роста большого ромбоэдра кристаллов. Из исходного кристалла вырезались три пластины параллельно осям с и b и перпендикулярно одной из осей a кристалла, толщиной 5 мм. Одна из боковых пластин облучалась γ -лучами. Проявившиеся зоны роста проектировались на центральную пластину, из которой затем вырезалась зона с однородной окраской. Из такой заготовки было изготовлено 3-5 пар образцов для исследований, образцы каждой пары вырезались из смежных участков и применялись в исследованиях при различной температуре регистрации спектров ЭПР.

Исследования ЭПР проводились с помощью стандартного радиоспектрометра РЭ 1306 при комнатной температуре (20°C) и температуре кипения жидкого азота (-196°C). Ориентация образцов относительно поляризующего магнитного поля в обоих случаях осуществлялась двукружными гониометрами. Для получения спектров при комнатной температуре использовался образец -- блок размером 3 x 3 x 8 мм³ по осям с, a, b кристалла соответственно. Для получения спектров ЭПР при низкой температуре использовался образец аналогичной конфигурации и ориентации осей, размерами 1 x 1 x 2,5 мм³. Размеры образцов диктовались особенностями конструкций гониометров.

Для регистрации спектров различных центров использовалось три режима мощности СВЧ-излучения, мВт: для центров E'-типа -- 0,8, примесных электронных центров -- 5, дырочных центров -- 16. Режимы гарантировали регистрацию того или иного центра в условиях, далеких от насыщения линий, что необходимо для измерения концентрации центров. Определение концентрации осуществлялось методом двойного интегрирования линий образца и эталона, обработка спектра выполнялась с помощью микро-ЭВМ ДЗ-28. Все измерения проводились при ориентации кристаллов H||C. В качестве эталона концентрации парамагнитных центров использовался порошок MgO:Mn²⁺, помещенный в кварцевом капилляре в непосредственной близости с образцом. Облучение образцов производилось γ -лучами (Cs¹³⁷; 5,2 Гр/мин; 20°C), доза облучения изменялась в пределах 10÷10⁶ Гр. Так как при облучении кристаллов кварца возникают короткоживущие парамагнитные центры, не представляющие интереса для данного эксперимента после каждого акта облучения образцы выдерживались в темном месте в течение трех недель, а затем проводилась запись спектра ЭПР. Отжиг образцов вели в трубчатой печи на воздухе, температура образца контролировалась хромель-копелевой термопарой, вторая термопара позволяла автоматически поддерживать заданную температуру с точностью до 50°C. Проводи

ся ступенчатый отжиг с шагом 20°C и длительностью отжига в 20 минут. Скорость нагрева составляла около 10°C/мин, скорость охлаждения — около 50°C/мин. Отжигу подвергались образцы, облученные дозами 10^5 и 10^6 Гр.

В изученных образцах обнаружен ряд примесных и вакансионных дефектов. При описании центров будем пользоваться обозначениями, аналогичными приведенным в статьях Вейля Дж.А. [17] и Р.И.Машковцева с соавторами [8]. Приведенные ниже величины концентрации парамагнитных центров являются максимально достижимыми в процессах облучения и отжига образцов.

Во всех образцах после процедуры облучения и отжига зарегистрированы центры E'-типа: E'_1 , E'_2 , E'_4 и германиевый аналог E'_1 -центра ($[\text{Ge}(\text{III})\dot{\text{e}}]$). Концентрация всех названных центров незначительно варьировала от образца к образцу и составляла $\sim 10^{14}$ сп/г. Германиевые центры в исследованных образцах были представлены четырьмя разновидностями: $[\text{Ge}(\text{III})\dot{\text{e}}]$, германиевым аналогом E'_2 -центра — $[\text{Ge}(\text{E}_2)\dot{\text{e}}\text{H}^+]$ и двумя типами германиевых центров с ионом лития в качестве компенсатора — $[\text{Ge}(\text{A})\dot{\text{e}}\text{Li}^+]$, $[\text{Ge}(\text{C})\dot{\text{e}}\text{Li}^+]$. Соотношение концентраций двух последних центров не изменялось от образца к образцу и в процессах обработки и составляло соответственно 1:4. Наибольшая концентрация водородных и щелочных разновидностей германиевых центров присуща дымчато-цитриновому и цитриновому кристаллам (10^{16} сп/г и $5 \cdot 10^{15}$ сп/г для $[\text{Ge}(\text{E}_2)\dot{\text{e}}\text{H}^+]$; $2 \cdot 10^{16}$ сп/г и $1,5 \cdot 10^{16}$ сп/г для $[\text{Ge}(\text{C})\dot{\text{e}}\text{Li}^+]$), в дымчатых кристаллах она была значительно ниже ($7 \cdot 10^{13}$ сп/г и $1,3 \cdot 10^{14}$ сп/г для $[\text{Ge}(\text{E}_2)\dot{\text{e}}\text{H}^+]$, $8 \cdot 10^{14}$ сп/г и $13 \cdot 10^{14}$ сп/г для $[\text{Ge}(\text{C})\dot{\text{e}}\text{Li}^+]$). Наиболее низкие концентрации германиевых центров обнаружены в аметисте ($1,9 \cdot 10^{14}$ сп/г для $[\text{Ge}(\text{E}_2)\dot{\text{e}}\text{H}^+]$ и $2 \cdot 10^{14}$ сп/г для $[\text{Ge}(\text{C})\dot{\text{e}}\text{Li}^+]$ и аметистовидном кристалле ($3 \cdot 10^{14}$ сп/г для $[\text{Ge}(\text{E}_2)\dot{\text{e}}\text{H}^+]$ и $2 \cdot 10^{14}$ сп/г для $[\text{Ge}(\text{C})\dot{\text{e}}\text{Li}^+]$ и $2 \cdot 10^{14}$ сп/г для $[\text{Ge}(\text{C})\dot{\text{e}}\text{Li}^+]$).

В дымчато-цитриновом кристалле и цитрине кроме того присутствовали центры с титаном — $[\text{Ti}(\text{A})\dot{\text{e}}\text{H}^+]$ ($3 \cdot 10^{15}$ сп/г и $5 \cdot 10^{15}$ сп/г соответственно).

В аметисте регистрировались интенсивные спектры $\text{Fe}^{3+} \text{S}_1$ - и $\text{Fe}^{3+} \text{S}_2$ -центров и значительно более слабый спектр $\text{Fe}^{3+} \text{J}$ -центра. В аметистовидном кварце линии первых двух центров практически отсутствовали, а линии $\text{Fe}^{3+} \text{J}$ -центров были несколько интенсивнее. Концентрации центров с железом не были оценены.

Среди дырочных центров ($S=1/2$), обнаруженных в кристаллах, наиболее высокая концентрация была характерна для алюминиевого центра дымчатой окраски $[\text{AlO}_4\dot{\text{e}}^+]$, значение которой по крайней мере на порядок превышало концентрации других дырочных центров. Наибольшее значение она имела в дымчато-цитриновом кристалле ($5 \cdot 10^{18}$ сп/г), несколько более низкое — в цитрине ($2,5 \cdot 10^{18}$ сп/г), еще более низкое — в дымчатых

кристаллах ($7 \cdot 10^{17}$ сп/г и $1,0 \cdot 10^{18}$ сп/г) и самое низкое — в аметисте и аметистовидном кристаллах ($5 \cdot 10^{17}$ сп/г и $2 \cdot 10^{17}$ сп/г соответственно).

Помимо линий алюминиевого центра дымчатой окраски в спектрах ЭПР цитрина и дымчато-цитринового кристалла, облученных дозой больше 10^4 Гр, при низкой температуре фиксируется ряд дополнительных линий. Эти линии в спектрах аналогичных образцов ранее расщипывались как сигнал алюминиевого центра цитриновой окраски $[AlO_4e^+LiH]$ [5,11]. Вероятно, этот спектр связан с рядом дырочных центров, часть которых в спектрах ЭПР наблюдается и при комнатной температуре. Спектр ЭПР, появляющийся после облучения образцов, связан по крайней мере с тремя центрами, сигналы которых проявляются при определенной температуре отжига [6] и регистрируются как при низкой, так и при комнатной температурах. Два из них, А и В (рис.1), аналогичны модифицированным алюминиевым центрам с такими же обозначениями [15]. Максимальная концентрация центров А составляла примерно 10% от максимальной концентрации алюминиевых центров дымчатой окраски, достигаемой в процессах облучения и последующего отжига цитрина и дымчато-цитринового кристалла. Линии В и I на рис.1 в отличие от линий А обнаружены и в других образцах (рис.2). Но концентрация центров В в дымчатых кристаллах не достигала и 0,1 от концентрации этого же центра в цитрине, хотя концентрации $[AlO_4e^+]$ центров отличаются на значительно меньшую величину. В аметисте аналогичные линии не выделялись на фоне шумов.

Линии с эффективными факторами 2,0076 и 2,0020 при $H \parallel C$ (рис.2) соответственно связаны с дырочными центрами $O_2^-M^+$ и $O_2^-H^+$, которые описаны рядом авторов [8-10]. Линии $O_2^-M^+$ -центра в цитрине и дымчато-цитриновом кристалле не обнаружены. Концентрация $O_2^-M^+$ -центров в дымчатых кристаллах достигала $4 \cdot 10^{15}$ и $5 \cdot 10^{15}$ сп/г в аметисте и аметистовидном кварце — $2 \cdot 10^{14}$ и $3 \cdot 10^{14}$ сп/г. Аналогичное соотношение концентраций характерно и для $O_2^-H^+$ -центра, который наблюдался и в цитринах. Максимальная концентрация этого центра отмечается в дымчатых кристаллах ($6 \cdot 10^{15}$ и $8 \cdot 10^{15}$ сп/г), в других образцах она была на порядок ниже. В одном из дымчатых кристаллов присутствовал также $O_2^-M^+$ -центр с $g_c = 2,0252$ [1], максимальная его концентрация — $8 \cdot 10^{15}$ сп/г.

Измерение концентраций такого широкого набора центров оказалось возможным только при варьировании условий облучения и отжига кристаллов и нахождения оптимальных доз облучения и температур отжига каждого парамагнитного центра. На рис.3 приведены графики зависимостей концентраций центров от дозы облучения дымчатых кристаллов. Аналогичные кривые этих же центров наблюдались и в других кристаллах. Отмечаются некоторые вариации положения максимумов концентрации центров. Так, например, в цитрине и дымчато-цитриновом кристалле максимум концентрации $[Ge(C) \cdot Li^+]$ -центров соответствовал дозе 10^4 Гр, в отличие от дру-

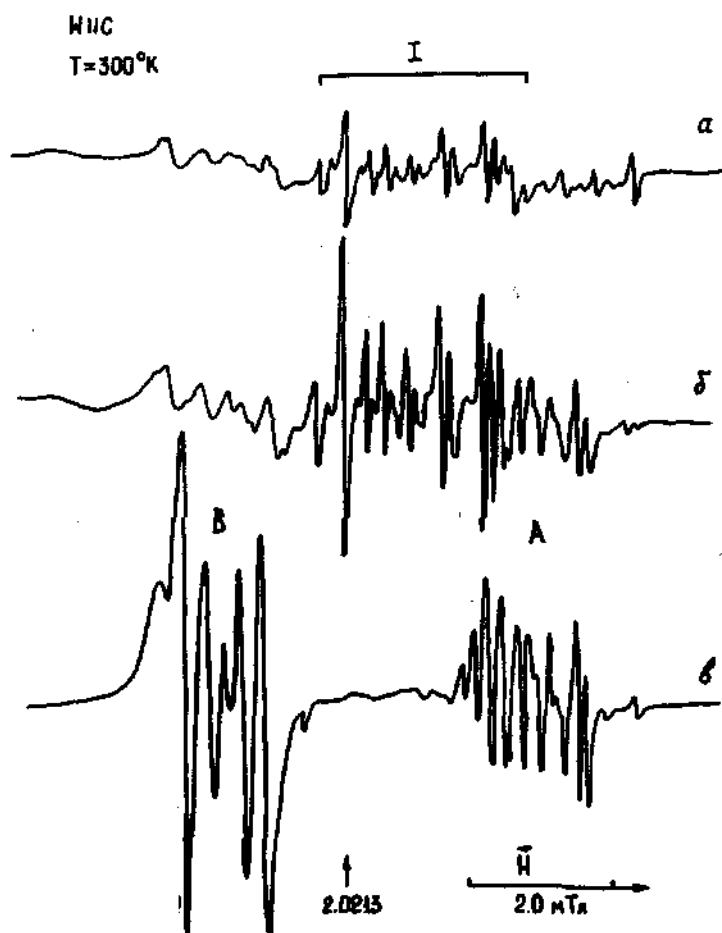


Рис. 1. Изменение спектров ЭПР цитрина при отжиге: а — облучение кристалла дозой 10^6 Гр; б — отжиг при 180°C в течение 20 мин; в — последующий отжиг при 300°C в течение 20 мин.

гих образцов. Аналогичные дозовые зависимости наблюдались у центров $[\text{Ti}(\text{A})\dot{\text{e}}\text{H}^+]$ (максимум — 10^3 Гр), $[\text{Ge}(\text{E}_2)\dot{\text{e}}\text{H}^+]$ (максимум — 10^5 Гр), E_4' (максимум — 10^4 Гр). Примерно в этом же интервале доз облучения наблюдалась максимальная скорость распада Fe^{3+}S_1 -центров и образование Fe^{3+}S_2 -центров. Дозовая зависимость концентрации алюминиевых центров дымчатой окраски у дымчатых кристаллов, аметиста и аметистовидного кварца значительно отличалась от таковой у цитрина и дымчато-цитрино-

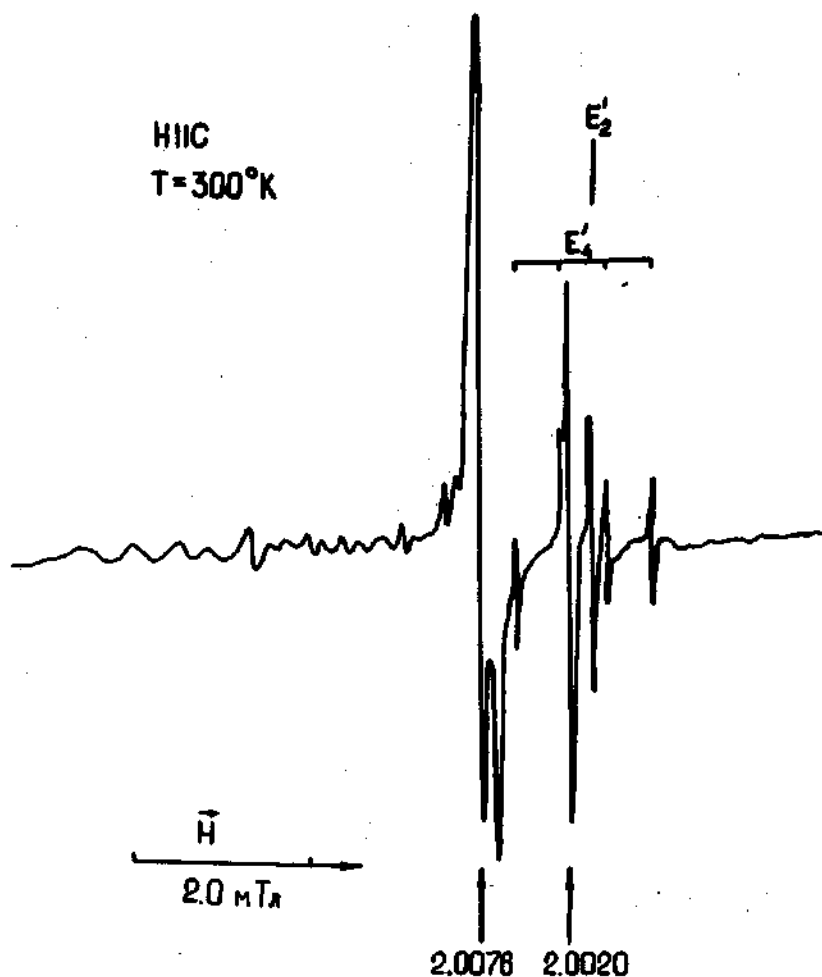


Рис. 2. Спектр ЭПР облученного ($D = 10^6$ Гр) монокристалла дымчатого кварца. Приведены эффективные g -факторы двух дырочных центров.

нового кристалла. В последних насыщение наступало лишь при максимальной дозе облучения в 10^6 Гр. Интенсивность линий дополнительного низкотемпературного спектра ($[AlO_4e^+LiH]$) изменялась в соответствии с дозой облучения синхронно с интенсивностью линий $[AlO_4e^+]$. Эффективное образование E_2' -центров и других дырочных центров наблюдалось лишь при дозах более 10^5 Гр.

Таким образом, можно выделить два интервала доз облучения, генери-

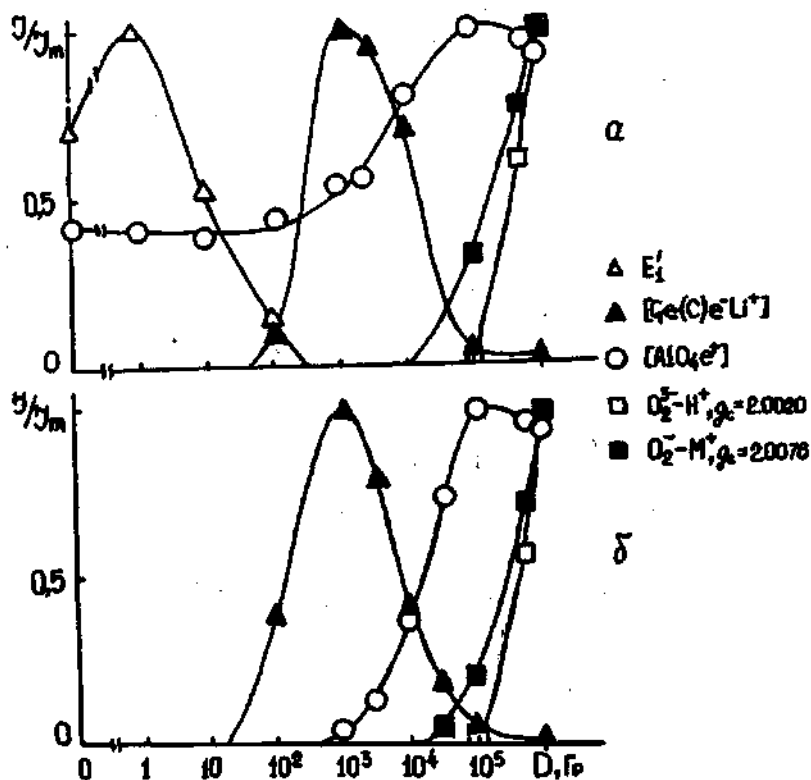
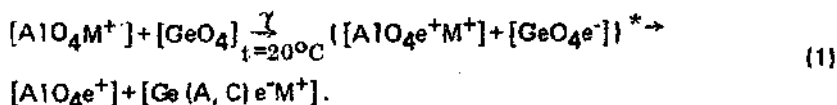


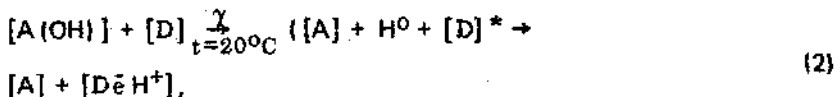
Рис. 3. Нормированная зависимость концентрации парамагнитных центров в двух дымчатых кристаллах (а, б) от дозы облучения.

рующих различные парамагнитные центры. Вплоть до дозы облучения в 10^5 Гр происходит образование и последующий отжиг примесных электронных центров и одновременное образование $[\text{AlO}_4e^+]$ -центров. При дозах облучения более 10^5 Гр начинается процесс радиационного отжига $[\text{AlO}_4e^+]$ -центров и эффективный рост концентраций E'_2 -центров, $\text{O}_2^{3-}\text{H}^+$ -центров, O_2^-M^+ , $\text{O}_2^{3-}\text{H}^+$ -центров, А, В-центров, а также рост линий спектра I (рис.1). Процесс образования парамагнитных центров при дозах облучения, меньших 10^5 Гр, может быть выражен в рамках ранее предложенной модели [14, 17]:



Процесс образования парамагнитных центров с протоном E_2' , E_4' , $[Ge(E_2)\dot{e}H^+]$, $[Ti(A)\dot{e}H^+]$, $Fe^{3+}S_2$, вероятно, связан с перезахватом на предцентры этих дефектов атомарного водорода.

Д.Машмейер с соавторами [15] высказали предложение, что модифицированные алюминиевые центры А, В и другие могут быть связаны с протоном и давать вклад в инфракрасное поглощение кварца в области валентных колебаний гидроксила (полосы $OH-Li$). Основное отличие совокупности дырочных центров в цитринах и дымчато-цитриновых кристаллах, с одной стороны, и в дымчатых кристаллах и аметисте — с другой, состоит в соотношении концентраций модифицированных алюминиевых центров $O_m^{n-}R^+$ типа, образующихся после отжига предварительно облученных кристаллов. Поэтому возможно, что центры А, В, I и $O_m^{n-}R^+$ являются идентичными дефектами (но первые два содержат ион Al^+) и связаны с OH -группами. Для существования тех и других центров, вероятно, необходимо наличие вакансий [8, 15]. Таким образом, образование электронных центров с протоном может протекать по схеме:



где $[D]$ — предцентры $[Ti(A)\dot{e}H^+]$, $[Ge(E_2)\dot{e}H^+]$, E_2' , E_4' ; $[A]$ — дефекты вблизи OH -групп, являющиеся предцентрами модифицированных алюминиевых центров А, В, I и центров $O_m^{n-}R^+$. В результате реакции (2) дырочные парамагнитные центры не образуются. При дозах облучения больше 10^5 Гр начинается процесс радиационного отжига $[AlO_4e^+]$ — центра с перезахватом дырки на другие дефекты [12], которыми могут быть А—, В—, I—, $O_m^{n-}R^+$ — центры. Во всяком случае, эффективный рост концентрации этих центров наблюдается только в области радиационного обеспечения.

Исследования зависимости концентрации парамагнитных центров от температуры отжига образцов показывают, что по типу кривой отжига можно выделить две группы центров. $[AlO_4e^+]$ —, $[AlO_4e^+LiH]$ —, E_2' —, E_4' —, $[Ge(E_2)\dot{e}H^+]$ —, $[Ge(A,C)\dot{e}Li^+]$ —, $[Ti(A)\dot{e}H^+]$ — центры, а также $Fe^{3+}S_2$ — центр имеют монотонную кривую отжига с различной температурной областью разрушения (рис. 4, 5, 6). Кривые отжига E_1' —, $[Ge(III)\dot{e}]$ — центров имеют ярко выраженный максимум (рис. 4, 5), причем температурное положение максимума совпадает с приводимыми в литературе [13].

Дырочные центры А, В, I, $O_2^-M^+$, $O_2^{3-}M^+$, $O_2^{3-}H^+$ имеют аналогичные кривые отжига, но для них характерно изменение положения максимума от образца к образцу и в зависимости от дозы предварительного облучения. Наблюдаются также вариации в температуре отжига $[AlO_4e^+]$ — центра, минимальная температура отжига этого центра свойственна цитрину и дымчато-цитриновым кристаллам. Поскольку термическая стабильность

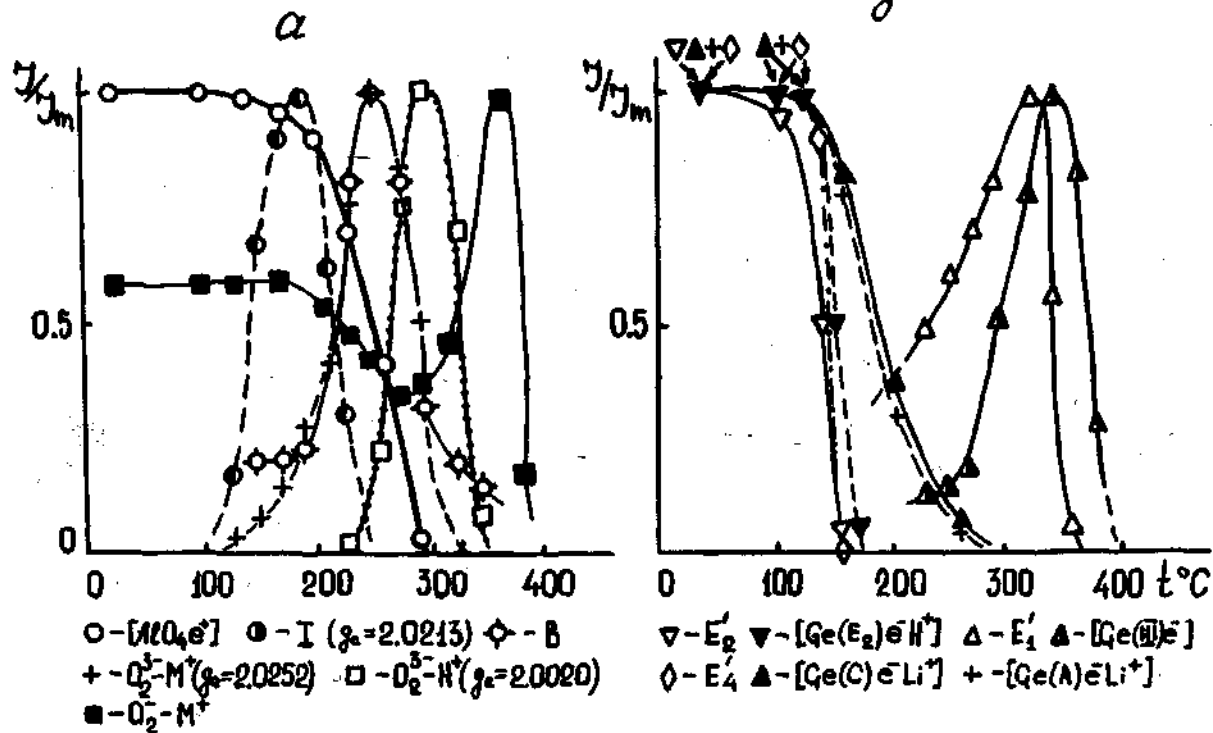


Рис. 4. Нормированные зависимости концентраций парамагнитных центров в дымчатом кристалле ($D=10^5$ Гр) от температуры отжига: а — дырочные центры, б — электронные центры.

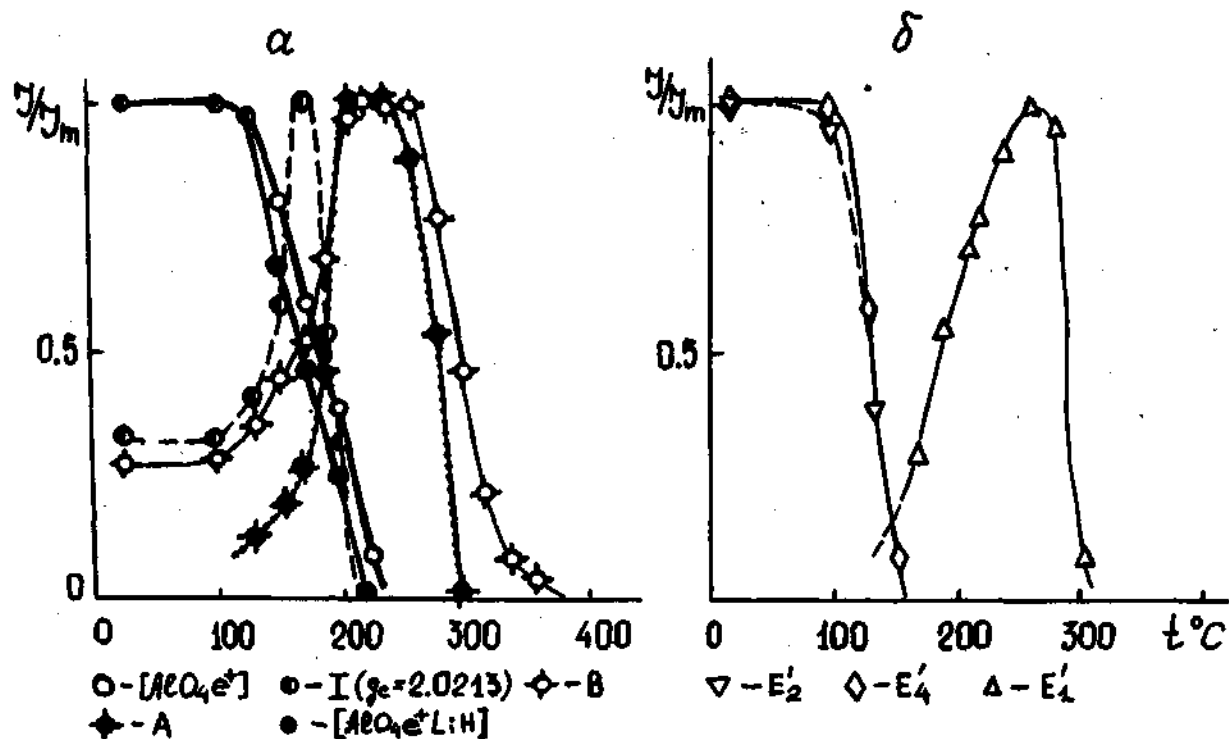


Рис. 5. Нормированные зависимости концентраций парамагнитных центров в цитрине ($D = 10^6$ Гр) от температуры отжига: а — дырочные центры, б — электронные центры.

$[AlO_4e^+]$ -центра определяется не структурой самого центра, а количеством и качеством ловушек электронов в кристаллах, вариации температуры отжига этого центра можно связать с распадом в образцах других центров. Так как при дозах облучения, меньших 10^5 Гр, в кристаллах присутствуют только пары $[AlO_4e^+]$ и электронных примесных центров, распад $[AlO_4e^+]$ -центра обязан процессу, обратному процессу (1). В цитрине и дымчато-цитриновом кристалле концентрация электронных центров максимальна, и поэтому именно в этих образцах $[AlO_4e^+]$ -центр эффективно распадается в температурном интервале отжига Ge- и Ti -центров. Повышение дозы предварительного облучения этих кристаллов до 10^6 Гр приводит к радиационному обесцвечиванию Ge- и Ti -центров и некоторому повышению температуры в области распада $[AlO_4e^+]$ -центра. В дымчатых кристаллах и особенно аметисте концентрация Ge- и Ti -центров очень низка, поэтому здесь необходимо выявить другие возможные ловушки электронов. Как видно из рис.6, центры с ионом железа, по-видимому, не участвуют в процессах преобразования парамагнитных центров с эффективным спином $S = 1/2$, так как изменения в интенсивности линий в спектрах ЭПР Fe^{3+} происходят после образования и распада при отжиге центров с $S = 1/2$. Из этого же рисунка видно, что распад $[AlO_4e^+]$ -центра сопровождается резким ростом концентрации $O_2^3-H^+$ -центра. Следовательно, возможно образование $O_2^3-H^+$ -центра путем перзахвата при отжиге дырки с $[AlO_4e^+]$ -центра, т.е. продолжение при термическом отжиге радиационного обесцвечивания $[AlO_4e^+]$ -центра. Такой же процесс, вероятно, имеет место при образовании в результате термического распада $[AlO_4e^+]$ -центра модифицированных алюминиевых центров B, $O_2^3-M^+$ -центров, а также центра, связанного со спектром I (рис.1). В цитрине к ним добавляется еще и центр А. Соотношение между названными центрами, вероятно, обуславливает положение температурного интервала распада $[AlO_4e^+]$ -центра. Так, наличие в цитрине и дымчато-цитриновом кристалле интенсивного спектра I, вероятно, обуславливает низкую стабильность алюминиевого центра.

Таким образом, процессы образования и разрушения модифицированных алюминиевых центров и центров типа $O_m^{n-}-R^+$ имеют двухступенчатый характер. Возможными состояниями модифицированных алюминиевых центров и центров $O_m^{n-}-R^+$ в исходных кристаллах являются ассоциированные с OH-группами вакансии. Повышенное содержание Al^{3+} в цитринах и дымчато-цитриновом кварце, вероятно, делает возможным наличие вакансий в ближайшем окружении замещающего алюминия. Облучение дозами меньше 10^5 Гр приводит к диффузии водорода от таких дефектов с образованием предцентров для модифицированных алюминиевых центров и центров $O_m^{n-}-R^+$ - типа, а также ряда электронных центров с протоном согласно

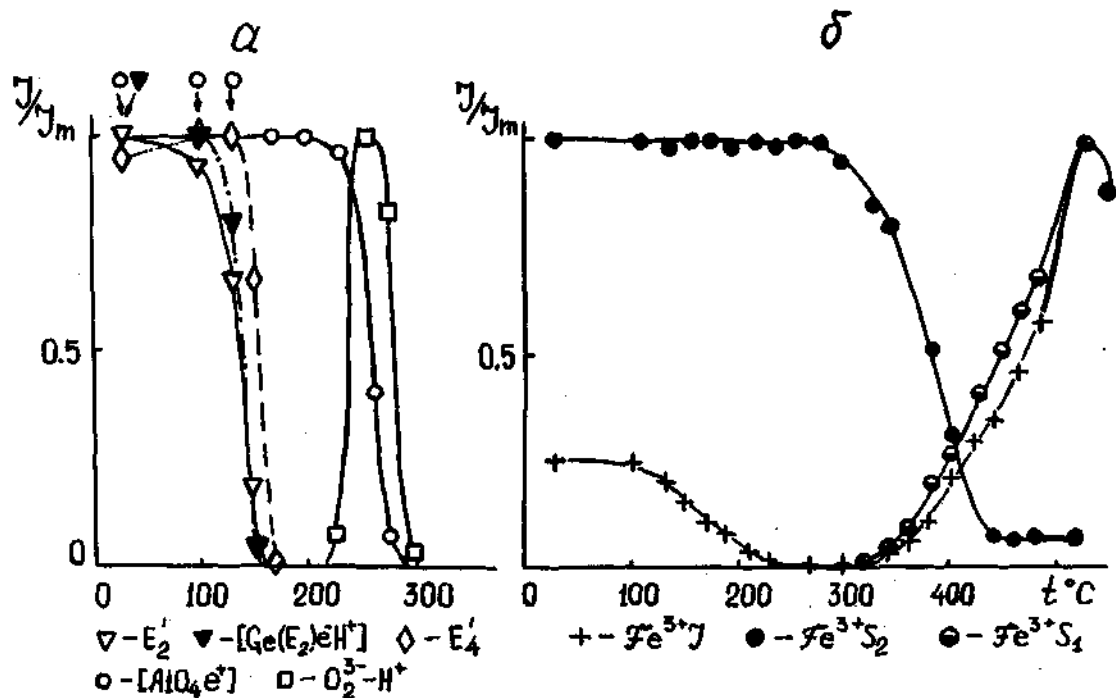
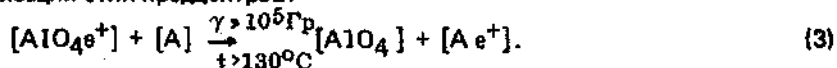


Рис. 6. Нормированные зависимости концентрации парамагнитных центров в аметисте от температуры отжига ($D \approx 10^5$ Гр): а — центры с эффективным спином 1/2, б — центры с ионом трехвалентного железа.

реакции (2). Облучение большими дозами и термический отжиг приводят к минимизации этих предцентров:



Вероятно, перераспределение электрона может происходить и между самими центрами [A], что может объяснить последовательную смену модифицированных алюминиевых центров и $O_m^{n-}R^+$ -центров в процессе отжига. Так, O_2-M^+ -центры образуются уже после полного отжига $[AlO_4e^+]$ -центра, но в интервале разрушения O_2-M^+ -центра (рис.4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В. Новый стабильный центр в кварце. — Изв. АН СССР. Сер.геол., 1978, № 11, с. 106-116.
2. Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В. Типы месторождений. — Геол. рудн.месторожд., 1981, № 3, с. 80-86.
3. Костов Р.И., Бершов Л.В. Типоморфизм спектроскопических свойств кварца из Родопского Срединного массива НРБ по данным ЭПР. — Изв. АН СССР. Сер.геол., 1984, № 11, с. 93-105.
4. Кузнецов С.К. Окраска кристаллов кварца Приполярного Урала и ее генетическое значение. — В кн.: Типоморфизм и генетическая информативность минералов. — Сыктывкар, 1980, с. 90-94. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 30).
5. Кузнецов С.К., Низамутдинов Н.М. Примесные парамагнитные центры в кристаллах кварца Приполярного Урала. — В кн.: Минералогическая кристаллография и свойства минералов. — Сыктывкар, 1984, с. 90-94. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 46).
6. Лютоев В.П. Эволюция дефектной структуры кристаллов альпийского кварца в процессе их роста. — В кн.: Физические методы исследования в прикладной и генетической минералогии. — Киев, 1985, с. 10-13. (Препринт ИГФМ АН УССР).
7. Лютоев В.П., Кузнецов С.К. Парамагнитные центры в жильном кварце хрусталиночного поля. — В кн.: Минералы и минералообразование. — Сыктывкар, 1985, с. 76-79. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 50).
8. Машковцев Р.И., Щербакова Н.Я., Солищев В.П. ЭПР радиационно-дырочных центров в α -кварце. — В кн.: Рентгенография и спектроскопия минералов. — Новосибирск, 1978, с. 78-86. (Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, вып. 385).
9. Орленев П.О. Стабильные парамагнитные центры в природном кварце. Методы измерения в порошке абсолютных концентраций и их вариации. — Минералогический журнал, 1984, № 1, с. 3-10.
10. Орленев П.О., Моисеев Б.М. Новый палеодозиметрический центр в природном α -кварце. — ДАН СССР, 1985, т. 283, № 5, с. 1274-1277.
11. Самойлович М.И., Цинобер Л.И., Крейскоп В.Н. О природе радиационной цитриновой окраски кварца. — Кристаллография, 1968, т. 13, № 4, с. 727-730.

12. Сорока В.В. К теории радиационного обесцвечивания кварца. — ЖПС, 1973, т. 19, № 5, с. 894-897.

13. Feigl F.J., Anderson J.H. Defects in crystalline quartz: electron paramagnetic resonance of E' -vacancy centers associated with germanium impurities. J. Phys. Chem. Commun., 1970, V. 14, p. 225-229.

14. Mackey J.A. Jr. EPR study of impurity related colour centers in germanium quartz. — J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 74-83.

15. Maschmeyer D., Nieman K., Hake H., Lehmann G., Räuber A. Two modified smoky centers in natural quartz. — Phys. Chem. Minerals, 1980, v. 6, p. 145-156.

16. Maschmeyer D., Lehmann G. New hole centers in natural quartz. — Phys. Chem. Minerals, 1983, v. 10, p. 84-88.

17. Weil J.A. A review of electron spin spectroscopy and its applications to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. — Phys. Chem. Minerals, 1983, v. 10., p. 149-165.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАЦИЙ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Г.Н.Лысюк, Н.А.Тихонов, В.В.Стойнов

Железоманганцевые конкреции (ЖМК) представляют собой важнейшее твердое полезное ископаемое океана и в настоящее время — одни из наиболее часто анализируемых морских объектов. ЖМК являются сложным для анализа материалом, поскольку представляют собой смеси тонкодисперсных, плохо окристаллизованных минералов. Большинство конкреций состоит из генетически разнородных частей: ядра, рудной оболочки и включений. В основу рудной массы входят гидроокислы марганца и железа. Среди минералов марганца встречаются разновидности псиломелана, гидрооксиды (тодорокит, бернессит, вудрафит) и оксиды марганца (пирролюзит, криптомелан, браунит). Из гидрооксидов железа преобладает гидрогематит. Цветные и редкие металлы самостоятельных минералов не образуют, а "растворены" в массе гидроокислов железа и марганца. Для конкреций характерны тонкие взаимные прорастания минеральных компонентов при общем преобладании рентгеноаморфной фазы. В связи с этим диагностика отдельных компонентов в ЖМК чрезвычайно затруднена. Осложняющими изучение данных объектов обстоятельствами являются, во-первых, ограниченный набор отражений, во-вторых, близость рентгеновских данных ряда минералов (тодорокита, асболана, бузерита, асболан-бузерита). Исследователями разных стран собран и опубликован обширный материал, посвященный минералогии, петрографии и геохимии железоманганцевых конкреций. Однако ограничение возможностей выделения мономинеральных фракций гидроокислов железа и марганца приводит к противоречивым данным в оценке разными авторами количественных и качественных соотношений минеральных образований в ЖМК.

В последнее время для исследований железоманганцевых конкреций стал применяться метод микродифракции электронов. Широкое использование этого метода определяется более сильным взаимодействием пучка электронов с веществом, меньшей длиной волны, получением точечных картин от отдельных частиц размером в доли микрометра. Однако электронно-графический анализ ведется в условиях вакуума. Рентгеновский метод имеет перед микродифракцией преимущество в том, что изучаемое ве-

щество находится в естественных условиях. Это чрезвычайно важно для исследования гидратированных минералов ЖМК, теряющих воду в вакууме или при небольшом нагревании ($100-150^{\circ}\text{C}$). Так, бузерит в вакууме электронного микроскопа или при прогревании в течение нескольких часов при $70-100^{\circ}\text{C}$ вследствие потери межслоевой воды переходит в бернессит [1]. При нагревании асболана-бузерита до 150°C происходит удаление воды из пакетов разного типа, что приводит к появлению нецелочисленной серии базальных отражений на электронограммах. Следовательно, проводя рентгеновскую съемку одного и того же образца в естественном состоянии и после его прогрева до определенной температуры, можно точно идентифицировать минерал.

По данной методике нами определялся фазовый состав железомарганцевых конкреций Индийского и Тихого океанов. Рентгеновское исследование рудного вещества ЖМК проводилось на дифрактометре общего назначения "Дрон-2,0" на железном аноде. Условия съемки: напряжение 40 кВ, сила тока 7 мА, предел измерений 1×1000 имп/сек, постоянная времени 2 с, окно 20, порог 15, усиление 128, скорость вращения счетчика $2^{\circ}/\text{мин}$, скорость движения ленты 720 мм/час. Для съемки дифрактограмм образцы конкреций растирались с добавлением спирта и тонким слоем наносились на стеклянную пластинку. Образцы исследовались до и после прогрева при 300°C в течение 6 часов. Все измерения проводились с учетом зонального строения конкреций, т.е. вещество для анализа отбиралось из визуально выделяемых в ЖМК зон. Нумерация зон осуществлялась от центра образца к периферии.

Конкреции Индийского океана. Минеральный состав ЖМК Индийского океана хотя и не отличается большим разнообразием, тем не менее до сих пор достоверно не определен. По данным П.Л.Безрукова и П.Ф.Андрущенко [1], конкреции сложены вернадитом и псиломеланом, причем последнему авторы отводят ведущую роль в строении конкреций. Е.Ф.Шнюков и Г.Н.Орловский [3] считают, что в составе конкреций преобладают рентгеноаморфные гидроокислы железа и марганца. Другие исследователи [4, 5] выделяют среди ведущих минералов марганца бернессит и тодорит, а железо связывают с аморфными гидроокислами.

Проведенные нами рентгенографические исследования ЖМК Индийского океана позволили уточнить и расширить представления о минеральном составе конкреций. Установлено, что основная масса рудного вещества, слагающего конкреции Индийского океана, рентгеноаморфна. На это указывают наличие высокого аморфного фона на дифрактограммах, широкий размытый характер рефлексов основных кристаллических фаз. Среди изученных образцов можно выделить три группы. Первую составляют образцы железомарганцевых конкреций, преобладающей рудной кристаллической фазой которых является бернессит (рис.1 а). На дифрактометричес-

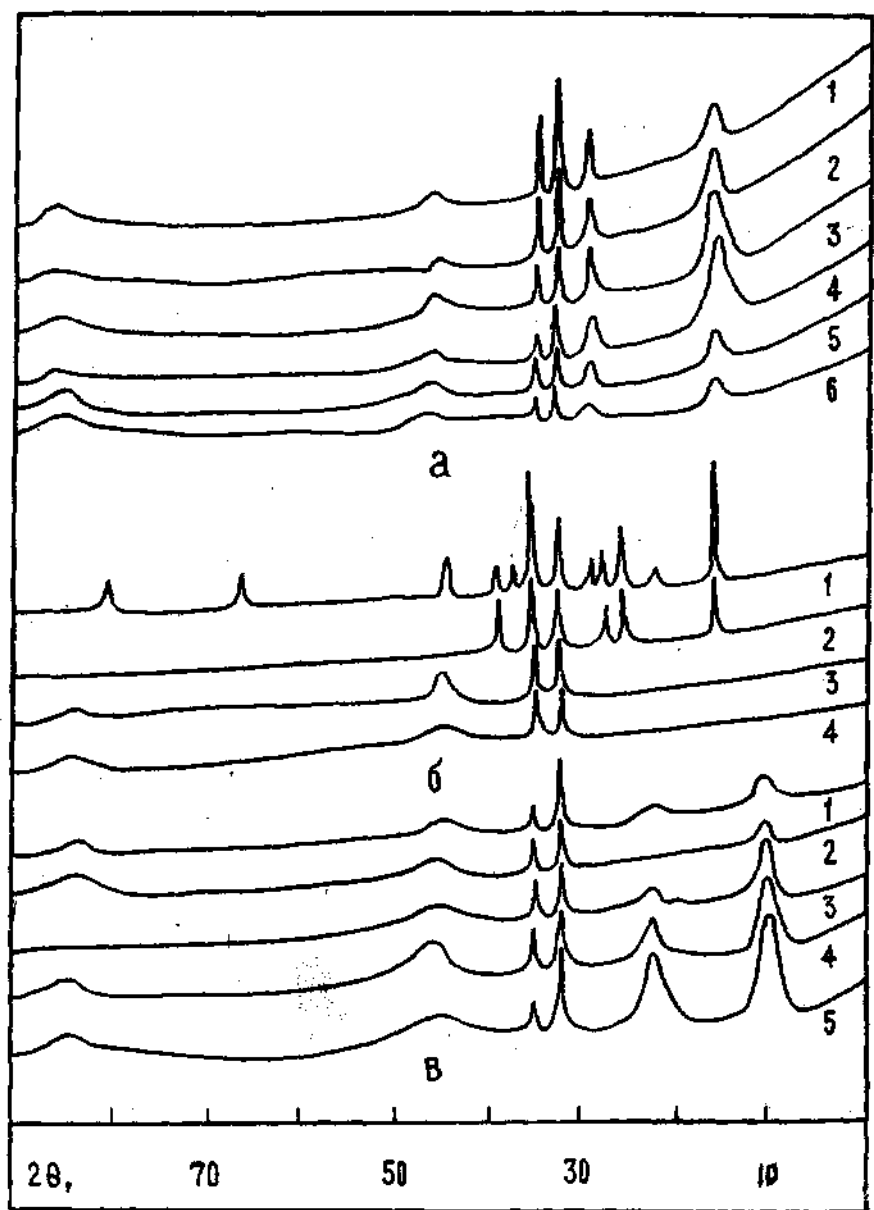


Рис. 1. Дифрактометрические картины образцов ЖМК Индийского океана: а — преобладающая кристаллическая фаза — бернесит; б — преобладающая фаза — рентгеноаморфная; в — преобладающая кристаллическая фаза — тодорокит.

ких картинах ему соответствуют рефлексы в области $0,726 - 0,730$ нм и $0,360$ нм. Наибольшей интенсивности эти пики достигают в средних зонах рудных оболочек конкреций. К центральным и поверхностным зонам интенсивность пиков бернессита несколько уменьшается, что свидетельствует о большей обогащенности бернесситом средних зон рудных оболочек по сравнению с приадачными и корковыми зонами. К данной группе относятся образцы конкреций Центральной и Амстердамской котловин размером $2-4$ см, имеющие в основном сростковую форму с гладкой поверхностью.

Ко второй группе относятся образцы, рудный материал которых рентгеноаморфен. Иногда на дифрактограммах внешних зон таких образцов появляются слабые, размытые рефлексы в области $0,244 - 0,247$ нм и $0,141$ нм, относящиеся к вернадиту (рис. 1 б). Эту группу составляют конкреции Амстердамской и Западно-Австралийской котловин размером около 5 см, имеющие шарообразную форму с глобулярной поверхностью. Ядра конкреций сложены смесью рудного и нерудного вещества из кварца, альбита, филлипсита.

Конкреции Амстердамской и Западно-Австралийской котловин, содержащие в рудных зонах тодорокит, составляют третью группу железомарганцевых конкреций Индийского океана (рис. 1 а). Содержание тодорокита в образцах, судя по интенсивности его рефлексов, довольно низкое, наиболее обогащены им корковые зоны. Изредка в незначительных количествах в конкрециях такого типа присутствует бернессит.

Конкреции Тихого океана. Рентгеноструктурные исследования показали, что основными кристаллическими рудными фазами железомарганцевых конкреций являются вернадит, тодорокит, бернессит. Во всех образцах присутствует кварц, иногда встречается филлипсит в виде примеси. В целом их можно разделить на две группы. К первой относятся образцы с высоким содержанием хорошо окристаллизованного тодорокита (рис. 2 а); наиболее обогащены им центральные участки. Вторую группу составляют конкреции, менее обогащенные тодорокитом (рис. 2 б, в). Такие конкреции в рудной части содержат включения филлипсита в виде желваков, прослои рентгеноаморфных соединений железа, тонкие пластинки кварца. Кроме того, среди образцов второй группы встречаются конкреции с хорошо выраженным ядром, сложенным преимущественно филлипситом. Прилегающие к ядру рудные зоны обеднены кристаллической фазой, помимо примеси филлипсита и кварца в их состав входит только вернадит в незначительных количествах. Тодорокит появляется только во внешних зонах (рис. 2 в).

Образцы отличаются по внешнему виду: конкреции первой группы в основном смолисто-черного цвета, конкреции второй — от коричнево-черного до коричневого цвета. В обоих типах конкреций наблюдается асимметрия фазового состава, выражающаяся в различной интенсивности основных реф-

лексов на дифрактограммах верхней и нижней поверхностей конкреций, а следовательно, и в различном содержании кристаллических фаз, составляющих образцы. Верхняя и нижняя поверхности определялись по морфологическим особенностям, текстуре, цвету, присутствию осадка. Отмечено, что вещество "подшвы" конкреции в большей степени обогащено тодорокитом по сравнению с ее верхней частью. Подобная асимметрия объясняется тем, что конкреции растут в зоне так называемого геохимического барьера, где на коротком расстоянии резко меняются многие параметры, например, кислотность, окислительно-восстановительный потенциал и т.д. В таких условиях формируются рудные отложения разного вещественного состава независимо от источников металлов.

Одной из особенностей конкреций является их обогащенность многими элементами, концентрации которых во много раз выше, чем в рудах тех же элементов, добываемых на суше. Поскольку железомарганцевые конкреции предполагается использовать в качестве источника для получения рудных элементов, важно установить, с какими минеральными фазами эти элементы связаны. Кроме того, наблюдаются сильные колебания концентраций многих элементов в конкрециях, образовавшихся в различной геологической обстановке. Это требует изучения закономерностей подобных колебаний и определения наиболее благоприятных условий формирования конкреций, обогащенных рудными элементами. С этой целью проводились рентгеноструктурные исследования конкреций Тихого океана с известным химическим составом. Полученные данные указывают на разделение конкреций на два типа — обогащенные марганцем и обогащенные железом. Установлено, что марганцем обогащены конкреции, доминирующей рудной фазой которых является тодорокит (рис. 3 а). Количес-

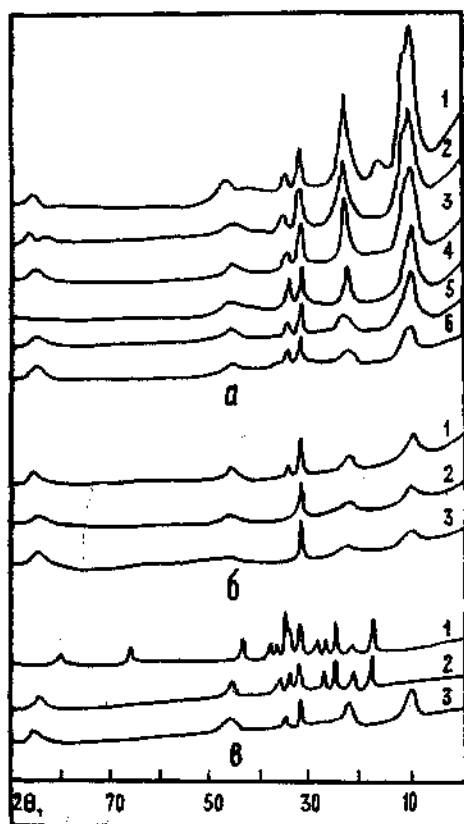


Рис.2. Дифрактометрические картины ЖМК Тихого океана.

во тодорокита в образце определялось в относительных единицах по величине его основного рефлекса ($\sim 1,0$ нм) на дифрактограммах. В результате дифрактометрического исследования образцов ЖМК также установлена прямая корреляция содержания меди и никеля с содержанием тодорокита (рис.3б, в).

Железо в конкрециях связано с рентгеноаморфной фазой, которая при нагревании образца до 1000°C переходит в якобит. Отмечена тесная связь между содержанием якобита и обогащенностью конкреций железом, кобальтом, титаном (рис.4).

Различия в минеральном составе конкреций обусловлены окислительно-восстановительными условиями их формирования. В частности, наблюдается зависимость содержания вернадита в образцах конкреций от величины E_h осадков, что свидетельствует о преимущественном образовании этой фазы в более окисленных условиях.

На основании анализа полученных данных можно отнести тодорокит и вернадит к диагностирующим фазам в определении рудоносности железомарганцевых конкреций. Подобный анализ позволяет выделить на океаническом дне поля, наиболее благоприятные для промышленной добычи ЖМК.

Таким образом, методом рентгенографического анализа среди железомарганцевых конкреций Индийского океана выделены три группы: 1) с преобладающей рудной фазой в виде бернессита, 2) с рентгеноаморфным рудным материалом и 3) содержащие в рудной зоне тодорокит. Среди конкреций Тихого океана выделены две группы, одна — с высоким содержанием хорошо окристаллизованного тодорокита, другая — менее им обогащенная. Обнаружена асимметрия фазового состава в пределах одной конкреции; вещество "подошвы" в большей степени обогащено тодорокитом по сравнению с верхней частью конкреции. Установлена прямая корреляция содержания марганца, меди и никеля с содержанием тодорокита в образце

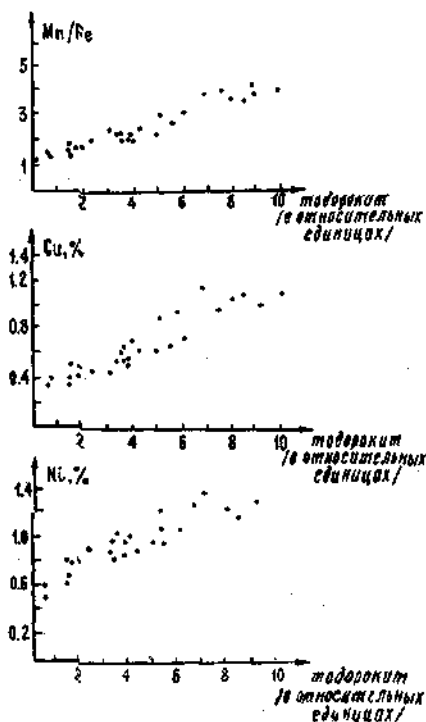


Рис.3. Зависимость концентраций рудных элементов в ЖМК от содержания тодорокита.

ЖМК, а якобита — с железом, кобальтом и титаном. На основании рентгенографического анализа выделены диагностирующие фазы в ЖМК, указывающие на их рудоносность. Установлены поля с железомарганцевыми конкрециями, обогащенные рудными элементами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горшков А.И. Особенности диагностики кристаллохимического изучения минералов окванических Fe-Mn микроконкреций. — В кн.: Тезисы докладов 6 Всесоюзной школы морской геологии. Т.3. М., 1984, с. 124-125.
2. Безруков П.Л., Андрущенко П.Ф. Железомарганцевые конкреции Индийского океана. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 7, с.3-20.
3. Шнюков Е.Ф., Орловский Г.Н. Железомарганцевые конкреции Индийского океана. — В кн.: Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982, с. 210-227.
4. Cronan D.S., Tooms I.S. Geochemistry of manganese nodules from the North — Western Indian Ocean. — Deep - sea Res., 1967, v. 14, N 2, p.239-249.
5. Dunham A.G., Glasby G.P. Petrographic and electrone microscope investigation of some deep and shallow - water nodules. — New Zelan., J.Geol. and Geophys., 1977, V. 17, N 4, p. 929-953.

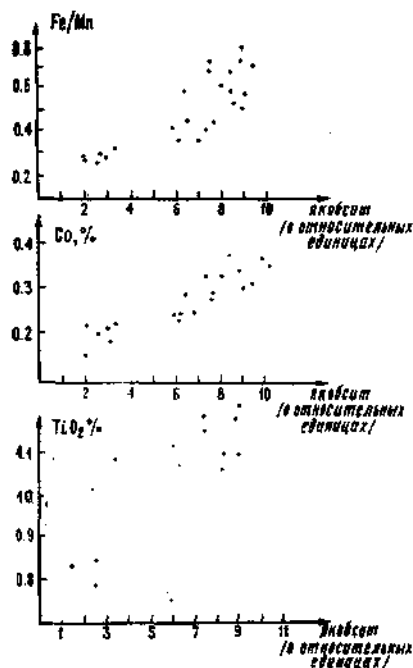


Рис.4. Зависимость концентраций рудных элементов в ЖМК от содержания якобита.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ КВАРЦА И ХАЛЦЕДОНА С ЧАСТИЧНЫМ УСТРАНЕНИЕМ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ОШИБОК

В.В.Рожкова

В настоящее время исследование параметров элементарной ячейки кварца позволяет не только оценить степень совершенства его кристаллической структуры, но и сделать определенные выводы относительно его генезиса. Многие исследователи [2, 3, 5] считают, что увеличение параметров a_0 и c_0 решетки кварца связано только с увеличением несовершенства его кристаллической структуры и обусловлено понижением температуры кристаллизации. Другие исследователи связывают увеличение параметров с увеличением количества примеси алюминия, входящего в структуру [4], а следовательно, и с повышением температуры кристаллизации, так как способность к изоморфному вхождению Al в структуру возрастает с температурой. Предполагается, что изоморфные примеси Al, Fe, Ti, входящие в тетраэдр, увеличивают параметр c_0 , а интерстициальные примеси, входящие в структурные каналы диаметром 0,2 нм и дефект-каналы сечением до 25 мкм (обычно это атомы Al, Fe, Ca и другие), увеличивают параметр a_0 .

Точные определения параметров элементарной ячейки микрокристаллических и волокнистых разновидностей кварца в литературе практически отсутствуют. Вариации обоих параметров элементарной ячейки, судя по имеющимся данным, не превышают 0,0002 нм [1].

Проведенное ранее исследование параметров элементарной ячейки двух типов халцедона и кварца тиманских агатов позволило установить, что колебания обоих параметров в различных образцах превышают абсолютную погрешность их определения, составляющую 0,0002 нм в зернистых разновидностях и 0,0001 нм — в длиноволокнистых [6].

Таким образом, для выяснения характеристик минералообразующей среды и структуры халцедона представляется важным прецизионное вычисление параметров решетки кварца и халцедона.

Для определения параметров элементарной ячейки кварца и халцедона использовалась несколько измененная методика определения величин параметров решетки кристаллов тригональной и тетрагональной сингоний с частичным устранением систематических ошибок, предложенная Лутсом [7]. Съемка образцов в описанной методике проводилась в дебаевской камере.

диаметром 114,0 мм с асимметричной зарядкой пленки и многократным промером дифракционных линий.

Проведенные нами ранее исследования халцедона и микрокристаллического кварца из тиманских агатов в рентгеновских камерах РКД-57,3 и РКУ-114 М не позволили достаточно точно определить параметры элементарной ячейки из-за слабой интенсивности и размытости рефлексов. В связи с этим использовалась съемка порошковых образцов в области больших углов на аппарате ДРОН-2,0 с правым и левым реверсами, со скоростью вращения счетчика 0,5 град/мин при фильтрованном медном излучении. Съемка каждого образца проводилась 2-3 раза.

Для расчетов параметров использованы отражения, предложенные Лутсом [7]: 2135, 0006, 2244, 4151, 4043, 3251, обозначаемые далее как А, В, С, D, Е, F соответственно.

Для тригональных кристаллов квадратичная форма имеет вид:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{4c^2(h^2 + hk + k^2) + 3a^2l^2}{3a^2c^2} \right) < 1. \quad (1)$$

Введя обозначения: $S = h^2 + hk + k^2$ и $K'' = c^2/a^2$, после простых преобразований получим:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{12a^2} \left(4S + \frac{3l^2}{K''} \right). \quad (2)$$

Отсюда следует, что для определенной кристаллографической плоскости с фиксированными индексами hkl аксиальное отношение является функцией от угла дифракции.

Если имеются две кристаллографические плоскости с индексами $h_1k_1l_1$ и $h_2k_2l_2$, дифрагирующие при брэгговских углах ϑ_1 и ϑ_2 , то можно получить следующее соотношение:

$$\Omega = \frac{\sin^2 \vartheta_1}{\sin^2 \vartheta_2} = \frac{4S_1 + \frac{3l_1^2}{K''}}{4S_2 + \frac{3l_2^2}{K''}} > 0. \quad (3)$$

После преобразований получаем квадрат аксиального соотношения в следующем виде:

$$K'' = \frac{3(\Omega l_2^2 - l_1^2)}{4(S_1 - \Omega S_2)} > 0. \quad (4)$$

Известно, что систематические ошибки, предполагающие возможность отклонения падающего луча, становятся меньше при увеличении брэгговских углов и исчезают, когда ϑ достигает 90° .

Используя величины Ω , характерные для пар линий {А/В, С/А, D/А, Е/А, F/А}, по уравнению 4 можно рассчитать величину K'' для каждой из

них, причем значения Ω будут больше или меньше единицы. Предполагая, что в области больших углов, в которой проводилась съемка образцов, угловая зависимость K'' от Ω приближается к прямолинейной, вычисляем уравнение прямой. Значение K'' в этом уравнении при $\Omega = 1$ и будет представлять собой K_0'' , лишенное систематических ошибок.

Получив значение K_0'' и исключив последовательно a^2 и c^2 из уравнения 1, можно получить значения параметров элементарной ячейки:

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} \sqrt{\frac{4}{3} S K_0'' + 12}. \quad (5)$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} \sqrt{\frac{4}{3} S + \frac{12}{K_0''}}. \quad (6)$$

Однако эти величины не будут свободными от систематических ошибок, так как в них ϑ не истинное, а полученное из дифрактограммы значение, т.е. смещенное в область более высоких брэгговских углов.

Используя угловую зависимость a и c , методом наименьших квадратов вычисляем уравнение прямой в координатах $\sin^2 \vartheta$. После экстраполяции к значениям ϑ , равным 90° , получаем частично свободные от систематических ошибок значения a_0 и c_0 .

Вычисления были проведены на микрокалькуляторе "Электроника" ВЗ-21. Промежуточные вычисления для образца № 278-1, представляющего собой прозрачный длинноволокнистый халцедон, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Величины K'' и Ω для выбранных отражений

Линия	Индекс	Среднее по 6 значениям	Пары	Ω	K''
A	2135	59,15	A/B	1,0088	1,21007
B	0006	58,76	A/C	0,9747	1,21021
C	2244	57,94	D/A	0,9614	1,21015
D	4151	57,32	E/A	0,9597	1,21019
E	4043	57,23	F/A	0,8810	1,21132
F	3251	53,30	D/E	1,0019	1,21005

Из угловой зависимости K'' от Ω получаем частично свободное от систематических ошибок значение $K_0'' = 1,20927$ и при этом значении K_0'' вычисляем параметры a и c для всех шести линий (табл. 2).

Экстраполированные значения параметров элементарной ячейки для данного образца следующие: $a_0 = 0,49153$ нм, $c_0 = 0,54052$ нм.

Рассчитанные таким образом параметры решетки различных типов халцедона и кварца тиманских агатов приведены в табл. 3.

В табл. 3 для каждого типа халцедона и кварца указаны крайние преде-

Таблица 2

Значение параметров элементарной ячейки длинноволокнистого халцедона
для $K_0^H = 1,20927$ (обр. 278-1)

Линия	Индекс	a , нм	c , нм
A	2135	0,49157	0,54058
B	0006	0,49155	0,54055
C	2244	0,49153	0,54049
D	4151	0,49151	0,54052
E	4043	0,49153	0,54053
F	3251	0,49152	0,54052

Таблица 3

Параметры элементарной ячейки
различных типов кварца и халцедона из агатовых секрешей
Северного и Среднего Тимана

Регион	Характеристика образца	Число образцов	a_0 , нм	c_0 , нм
Северный Тиман	Кристаллы кварца из жеод	3	0,4912-0,49133	0,54059-0,54055
	Крупнокристаллический кварц	2	0,49131-0,49137	0,54041-0,54053
	Волокнистый халцедон	5	0,49130-0,49155	0,54040-0,54055
	Зернистый халцедон	3	0,49154-0,49171	0,54041-0,54057
Средний Тиман	Кристаллы кварца из жеод	3	0,49130-0,49134	0,54045-0,54053
	Крупнокристаллический кварц	2	0,49135-0,49148	0,54040-0,54053
	Волокнистый халцедон	4	0,49132-0,49157	0,54041-0,54058
	Зернистый халцедон	2	0,49152-0,49187	0,54051-0,54059

лы полученных величин — наименьшее и наибольшее значения параметров элементарной ячейки. Абсолютная погрешность вычисления параметров для кварца не превышает $4 \cdot 10^{-5}$ нм, для волокнистого халцедона — $6 \cdot 10^{-5}$ нм, для зернистых разностей — $9 \cdot 10^{-5}$ нм.

Химический состав изученных образцов довольно постоянен (табл.4). Наиболее высокие содержания двуокиси кремния характерны для кварца из агатовых жеод, для волокнистых разностей — несколько меньшие, и наибольшее количество примесей содержат зернистые разности. Можно отметить, что в среднетиманских образцах несколько ниже содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 и значительно более высокие содержания FeO .

Примеси могут входить как непосредственно в структуру кварца, так и образовывать самостоятельные минеральные соединения в порах и каналах между волокнами халцедона. При исследовании химического состава и открытой пористости среднетиманских агатов установлено, что основная мас-

Таблица 4

Усредненный химический состав различных типов халцедона и кварца из агатовых секций
Северного и Среднего Тимана (вес. %)

Регион	Образец	Количество анализов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	Сумма
Северный Тиман	Бесцветный кварц	3	99,81	0,18	0,04	0,15	0,02	0,05	0,05	0,05	0,04	0,07	0,14	0,02	99,72
	Дымчатый кварц	2	98,45	0,11	0,19	0,32	0,02	0,06	0,02	0,03	0,05	0,08	0,15	0,12	99,15
	Волокнистый халцедон	8	98,51	0,25	0,14	0,26	0,01	0,08	0,07	0,06	0,04	0,08	0,38	0,03	99,96
	Зернистый халцедон	4	96,12	0,53	0,60	0,60	0,03	0,25	0,19	0,12	0,12	0,28	0,71	0,05	99,72
Средний Тиман	Бесцветный кварц	2	99,31	0,17	0,05	0,26	н.о.	0,02	0,05	0,04	0,02	0,10	0,05	н.о.	99,88
	Дымчатый кварц	2	98,78	0,03	0,15	0,92	сл.	0,02	0,03	0,04	0,01	0,11	0,14	0,06	98,74
	Волокнистый халцедон	3	98,52	0,06	0,04	1,21	0,02	0,02	0,05	0,02	0,01	0,12	0,20	н.о.	99,71
	Зернистый халцедон	2	98,40	0,11	0,12	0,70	сл.	0,02	0,07	0,12	0,05	0,33	0,05	0,01	98,93

са примесей входит в халцедон в виде самостоятельных минеральных соединений [6], причем количество примесей, содержащихся в закрытых порах и структуре, не превышает 0,7%.

Сопоставление химического состава кварца и халцедона из агатовых секрций Северного и Среднего Тимана позволяет сделать вывод о приблизительно одинаковых условиях минералообразования. Разницу в параметрах зернистых и волокнистых разновидностей халцедона по сравнению с параметрами кварца невозможно объяснить вариациями температур минералообразования, т.е. только вхождением в структуру Al и других примесей. Как уже было показано в табл.3, наибольшие колебания отмечаются в параметре a_0 , т.е. они обусловлены не изоморфными примесями Al, Fe и Ti, а интерстициальными, входящими в дефект-каналы.

Исследования параметров элементарной ячейки в образцах, прокаленных до 1000°C, показали, что параметр a_0 уменьшается, приближаясь к таковому для кварца, а параметр c_0 остается практически без изменения [6]. Подобный эффект был отмечен при исследовании халцедона [8], и авторы объясняют его только присутствием повышенного количества воды в структуре халцедона.

По всей вероятности, повышенные значения параметра a_0 для халцедона связаны как с увеличением воды в структуре (табл.4), так и с вхождением в интерстициальные каналы атомов Na, Ca, K и Mg.

ЛИТЕРАТУРА

1. О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия. /В.С.Балицкий, М.Ш.Самойлович, А.И.Новожилов, Г.П.Ступаков. — Минералог. сборн. Львовск. ун-та, 1966, № 2, вып. 3, с.430-434.
2. Дэна Дж., Э.С.Дэна, К.Фрондель. Система минералогии. Минералы кремнезема. — М.: Мир, 1966. — 430 с.
3. Каменцев И.Е. О влиянии температуры кристаллизации на вхождение алюминия в структуру природного кварца. — Геохимия, 1965, № 3, с. 366-368.
4. Картенко Н.Ф., Плескова М.А. Параметры решетки кварца из пегматитов. — В кн.: Рентгенография минерального сырья. Сб.11. — М.: Недра, 1977, с. 26-28.
5. О влиянии условий образования и примесей на параметры элементарной ячейки природного кварца. / Н.Ф.Картенко, Г.А.Сидоренко, С.Г.Соломкина, А.С.Дудыкина. — Рентгенография минерального сырья, 1971, № 8, с. 8-41.
6. Рожкова В.В. Морфология и свойства северотиманских агатов: Автореф. дис. — Свердловск, 1982. — 22 с.
7. Lutts A. A new method for the determination of precise values for the lattice parameters from powder patterns of trigonal and tetragonal crystals. — Zeitschr. für Kristallogr., 1982, v. 159, N 1-4, p. 191-202.
8. Morikawa H., Nukui A., Sh. Iwai. The texture of chalcedony. — Bull. Tokyo Institute of Technology, 1973, N 117, p. 49-54.

ПРИРОДА РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ФЛЮОРИТА

Г.А.Маркова

Проблема получения радиационно устойчивых монокристаллов фтористого кальция весьма актуальна в связи с расширением области их применения в качестве оптического материала в приборах и устройствах, эксплуатируемых в полях высоких энергий, например, в условиях рентгеновского или гамма-облучения.

Технологическая задача получения радиационно стойких монокристаллов фтористого кальция обычно решается путем подбора соответствующего флюоритового сырья. Характер и интенсивность радиационной окраски искусственных монокристаллов фтористого кальция при одинаковых условиях подготовки и очистки шихты, технологии выращивания монокристаллов определяется типом дефектов структуры флюорита и их концентрацией [5]. Поэтому изучение природы структурных дефектов флюорита имеет важное значение для объяснения особенностей радиационной окраски этого минерала.

Нами получены новые данные о природе радиационной устойчивости флюорита в результате проведения экспериментов с высокими дозами гамма-облучения кристаллов (до 1000 кГр). Ранее такие эксперименты мы проводили с дозами облучения до 100 кГр [4].

Радиационно устойчивые монокристаллы фтористого кальция имеют слабую голубоватую радиационную окраску, легко устранимую при нагревании в течение часа при 100°C. Флюорит, из которого получены эти кристаллы, отличается высокой "стерильностью" в отношении элементов-примесей, в том числе и редкоземельных.

По оптическим спектрам в радиационно устойчивых монокристаллах устанавливаются только дефекты непримесного типа, а именно — центры на междузельных атомах фтора F_1^- (полоса 400 нм) и их агрегатах $2F_1^-$ (полоса 580 нм). Как оказалось, даже при больших интегральных дозах облучения какие-либо другие дефекты в этих кристаллах не образуются. С увеличением дозы облучения от 100 до 1000 кГр величина светопропускания $T\%$ для нормируемых государственным стандартом длин волн изменяется незначительно (рис. 1). Значение T , близкое к насыщению, достигается уже при дозах 40-50 кГр, и дальнейшее снижение светопропускания с увеличением поглощенной дозы происходит плавно (рис. 2). В таблице приведе-

ны данные дозовой зависимости величины Т для монокристаллов одной из проб и усредненные данные по 8 пробам.

Изменение светопропускания монокристаллов фтористого кальция при облучении различными дозами (источник-изотоп ^{137}Cs)

Длина волны, нм	Светопропускание Т, %						После отдыха кристаллов в течение 30 суток, 20°C
	До гамма-облучения	Доза облучения, кГр					
		50	100	200	400	1000	
Данные по одной пробе							
205	78	65	64	64	60	60	63
306	83	68	64	64	63	62	69
400	84	74	71	71	66	65	74
7500	87			87		88	
9300	57			56		58	
Средние данные по 8 пробам							
205	77	62	59	59	60	60	64
306	84	63	57	59	59	63	69
400	86	67	63	61	60	66	76
7500	87			87		86	
9300	53			53		53	

В отдельных пробах насыщение достигается при дозах в 10 кГр, а при дальнейшем увеличении дозы светопропускание практически не меняется, оставаясь на достаточно высоком уровне:

Длина волны, нм	10 кГр	50 кГр	1000 кГр
205	69%	67%	62%
306	70%	68%	65%
400	75%	74%	70%

Весьма существенно, что в результате отдыха кристаллов при комнатной температуре через 30 суток после облучения максимальной дозой 1000 кГр происходит восстановление Т до уровня значений, соответствующих дозе 50 кГр, то есть кривая дозовой зависимости имеет обратимый характер. Длительный отдых монокристаллов в течение 5 лет после облучения дозой 100 кГр приводит к полному восстановлению их светопропускания до уровня необлученных кристаллов для волн 306 нм и 400 нм. В коротковолновом ультрафиолете (205 нм) светопропускание также возрастает, но лишь до 70%.

Монокристаллы фтористого кальция с высокой радиационной устойчивостью характеризуются также рядом других положительных свойств: у кристаллов не изменяются показатели по светопропусканию в ИК-области спектра (табл.), они имеют высокую лучевую прочность. Пороговое значе-

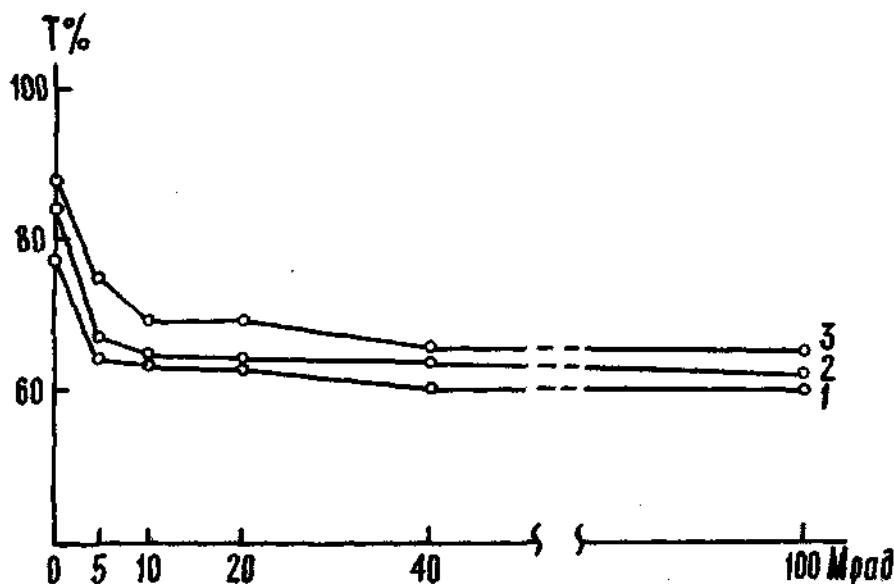


Рис.1. Дозовая зависимость величины светопропускания $T(\%)$ монокристаллов фтористого кальция для нормируемых длин волн: 1 — 205 нм, 2 — 306 нм, 3 — 400 нм.

ние энергии оптического разрушения кристаллов составляет $7 \cdot 10^{11}$ Вт/см² (для $\lambda = 1,06$ мкм, $\tau = 50$ нс, при площади светового пятна в фокусе линзы $0,03$ мм²) [2]. При этом высокое значение лучевой прочности характерно для изученных кристаллов во всем спектральном диапазоне от 0,2 до 5 мкм.

Разрушение кристаллов при облучении потоками с большой плотностью энергии связывают с возникновением дефектов в решетке кристалла. При больших дозах происходит коагуляция точечных дефектов, образование макродефектов (дислокаций, пор), приводящих к разрушению поверхности и растрескиванию кристалла [1].

Объяснение радиационной устойчивости монокристаллов, выращенных из природного флюорита, можно дать исходя из представлений о "рыхлых" кристаллах (структурах). Это подтверждается образованием в названных монокристаллах при облучении только дефектов типа F_i^- и $2F_i^-$ (полосы поглощения в видимой области спектра 400 и 580 нм), то есть дефектов на межузельном фторе. Каких-либо других дефектов не образуется. Кроме того, не происходит накопления этих дефектов. Об этом свидетельствует интенсивность указанных полос поглощения в оптических спектрах кристаллов: незначительная сама по себе, она очень мало возрастает при больших

дозах облучения (до 1000 кГр). В "рыхлых" кристаллах при облучении атомы (ионы) перемещаются в свободные междоузлия, но мгновенно возвращаются обратно в покинутые узлы, а "мигнувшие" (по В.М.Кошкину [3]) вакансии столь же мгновенно исчезают. Этим и объясняется высокая радиационная стойкость рыхлых структур.

В нашем случае, видимо, одно временно с облучением и созданием дефектов происходит процесс обратного перехода F_i^- из междоузлий в узлы решетки флюорита, хотя какая-то остаточная часть дефектов обуславливает слабую голубоватую окраску монокристаллов. Самопроизвольное ослабление интенсивности радиационной окраски и интенсивности полос оптического поглощения в процессе отдыха кристаллов также свидетельствует в пользу неустойчивости состояния F_i^- в междоузлиях.

Основным же фактором, обеспечивающим высокую радиационную устойчивость монокристаллов фтористого кальция, является высокая химическая чистота флюорита и прежде всего в отношении примесей редкоземельных элементов. Сумма редкоземельных элементов, по данным нейтронно-активационного анализа, в радиационно устойчивых образцах флюорита составляет 1,2 г/т, что на два порядка ниже по сравнению с образцами, приобретающими при гамма-облучении радиационную окраску.

В заключение автор благодарит А.И.Таскаева за помощь в проведении гамма-облучения образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ботаки А.А., Воробьев А.А., Ульянов В.Л. Радиационная физика ионных кристаллов. — М.: Атомиздат, 1980. — 208 с.
2. Влияние исходного флюорита на лучевую прочность оптического флюорита. /Н.В.Волкова, Г.П.Гусев, П.Н.Цирульник, А.В.Шатилов — Опико-механическая промышленность, 1973, № 10, с. 31-33.
3. Гегузин Я.Е. Живой кристалл. — М.: Наука, 1981. — 192 с.
4. Юшкин Н.П., Ромашкин Ю.Н., Маркова Г.А. Уральско-Новоземельская флюоритовая провинция. — Л.: Наука, 1982. — 220 с.
5. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Оптический флюорит. — М.: Наука, 1983. — 134 с.

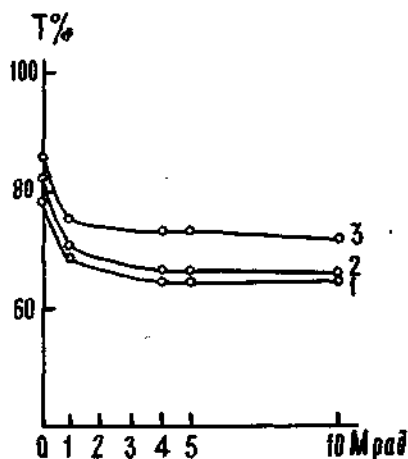


Рис. 2. Насыщение светопропускания $T(\%)$ при малых дозах облучения для радиационно устойчивых кристаллов: 1 — 205 нм, 2 — 306 нм, 3 — 400 нм.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ОЛИВИНОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.И.Гончаренко, А.Б.Макеев, Н.И.Брянчанинова

Оценка степени деформированности порообразующих оливинов альпинотипных ультрабазитовых массивов представляется весьма важной, поскольку дает информацию о генезисе и длительной истории их преобразования. В настоящей работе сделана попытка привлечь для этого высокоэкс-прессный метод инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Изучались пластически деформированные оливины из ряда альпинотипных ультрабазитовых массивов Сибири и Полярного Урала [2,5,8] методом ИКС на приборах UR-20 и IR-75. Для части образцов иммерсионно-геодолитным методом на приборе ППМ-1 определены показатели преломления и оценена железистость оливинов.

Для установления зависимости между степенью деформации оливинов и характеристиками их ИК-спектров типы деформационных структур ранжированы в соответствии с принятой в работах А.И.Гончаренко [3,4] систематикой. Иерархический ряд этих типов представляется в следующем виде: протогранулярный (0,5) — мезогранулярный (1,0) — порфирокластический (2,0) — порфирокластово-лейстовый (2,5) — лейстовый (3,0) — кливажированный (3,5) — паркетовидный (4,0) — псевдоспинифекс (4,5) — мозаичный (5,0). В скобках приведены принятые значения степени деформации R в усл. ед.

В спектре оливина наблюдается семь групп полос поглощения в области от 3680 до 400 см^{-1} [1,7,9,10]. Анализ ИК-спектров оливинов (форстерита-фаялита) показал, что с увеличением их железистости происходит смещение в длинноволновую область большей части полос поглощения [7]. Позднее эта закономерность была представлена графически [9] и описана с помощью уравнений линейной регрессии [10]. Смещение полос в ИК-спектрах оливинов однозначно связывается с изоморфизмом магния и железа. По данным Д.Дьюка и И.Стефенса, первая линия ИКС в области 500 см^{-1} является наиболее чувствительной к изоморфизму железа и может быть принята за аналитическую [10].

А.Б.Шевяков с соавторами [7] обратили внимание на изменение интенсивности полос поглощения 500 и 540 см^{-1} в зависимости от градиента дав-

ления и интенсивности деформации кремнекислородных тетраэдров.

Типичные ИК-спектры изученных оливинов представлены на рис. 1, положение полос поглощения приведено в табл. 1 и 2. Полученные спектры можно объединить в три группы.

Первая группа спектров характеризуется четким проявлением максимумов поглощения при 880 и 980 см^{-1} , причем поглощение при 880 см^{-1} оказывается более интенсивным (рис. 1а, в). В длинноволновой области фиксируется интенсивная полоса 500 см^{-1} с незначительным перегибом и смещением в интервале $540\text{--}520\text{ см}^{-1}$.

Во второй группе ИК-спектров полоса поглощения 980 см^{-1} выявляется лишь в виде незначительного перегиба. Характерная для них полоса поглощения 1020 см^{-1} устанавливается для большинства деформационных типов оливинов за исключением паркетовидного (рис. 1г-з). В длинноволновой части спектра отсутствует или слабо проявлен перегиб полосы поглощения 540 см^{-1} . При этом у оливинов с более низкой степенью деформации эта полоса смещена до $530\text{--}520\text{ см}^{-1}$.

В третьей группе ИК-спектров полоса поглощения при 980 см^{-1} смещена до 950 см^{-1} (рис. 1 и, к). Фиксируемые в них полосы $1040\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ отвечают связям Si-O-Si [6]. Длинноволновая область спектров представлена полосами поглощения 500 и 540 см^{-1} , реагирующими на изменение давления [7].

Оценку зависимости между степенью деформации оливинов и характеристическими полосами поглощения ИК-спектров предлагается проводить, используя отношения интенсивностей полос $500/540\text{ см}^{-1}$ ($X_{6/5}$) и $980/880\text{ см}^{-1}$ ($X_{1/2}$), коррелируемые в соответствии с изменением режима давления и составом оливинов [7,9,10].

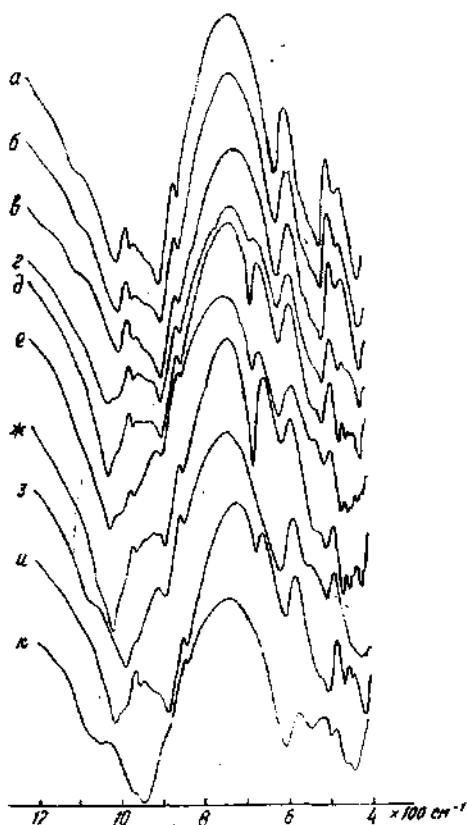


Рис. 1. ИК-спектры оливинов альпидитовых ультрабазитов, полученные на приборе JR-75. Пояснения в тексте.

Таблица 1

Параметры ИК-спектров оливинов, снятые на приборе IR-75

Но- мер про- бы	Чис- ло ук- туры	Волновые числа полос поглощения, см ⁻¹						Отношение интенсив- ностей полос поглоще- ния, (X)	
		1	2	3	4	5	6	1/2	6/6
1	3	984	886	840	606	545	503	0,903	1,227
2	2,5	983	884	836	608	540	503	1,096	1,189
3	5	986	884	836	603	543	504	0,962	1,187
4	2	982	883	839	608	545	504	0,922	1,184
5	3	982	887	840	606	545	504	0,931	1,182
6	5	986	886	838	612	547	503	1,313	1,171
7	2	986	886	838	604	540	502	0,942	1,164
8	0	982	886	838	603	540	502	0,922	1,141
9	1	983	886	838	608	543	502	1,187	1,183
10	1	978	884	840	607	538	502	1,183	1,128
11	1	987	887	837	612	550	505	1,500	1,127
12	0	986	886	839	606	530	502	1,233	1,125
13	3	986	886	837	608	530	502	1,253	1,120
14	2	984	888	838	610	547	500	1,539	1,120
15	5	984	886	839	608	532	498	1,315	1,111
16	1	980	883	836	606	540	500	1,171	1,106
17	4,5	990	884	838	609	530	501	1,456	1,105
18	4	988	884	836	608	527	502	1,135	1,094
19	0	988	882	840	606	530	502	1,205	1,090
20	5	986	887	840	610	533	503	1,204	1,085
21	4	888	884	838	608	522	504	1,034	1,079
22	0,5	985	884	838	602	523	503	0,967	1,076
23	3,5	988	886	838	608	531	502	1,241	1,070
24	4	983	884	838	600	527	500	1,146	1,070
25	2	980	890	840	611	545	500	1,434	1,068
26	1	987	886	838	604	523	503	0,977	1,067
27	0	986	884	837	603	523	502	0,944	1,067
28	5	986	884	838	604	523	504	1,043	1,060
29	1	974	882	838	605	548	498	1,344	1,047

Примечание. Пробы 1-6, 21, 22, 24, 26, 28 — Билинский массив; 11, 19, 27 — Водораздельный; 7, 10, 12-15, 25 — Тарлашкинский (Тува); 17, 18, 20, 23 — массив гор Северной-Зеленой (Кузнецкий Алатау); 8 — Борус (Западный Саян); 9, 16, 17, 29 — Рай-Из (Полярный Урал).

Анализ данных табл. 1, 2 показывает, что по соотношению R и X исследованные оливины можно объединить в две группы. В первой выявляется отчетливая корреляционная связь между степенью деформации оливинов и отношением интенсивности полос поглощения, что подтверждается кор-

Таблица 2

Параметры ИК-спектров оливинов, снятые на приборе UR-20

Но- мер про- бы	Ранг струк- туры	Волновые числа полос поглощения, см ⁻¹						Отношение интенсив- ностей полос поглоще- ния, (X)	
		1	2	3	4	5	6	1/2	6/5
1	2	996	894	850	613	547	514	0,868	0,742
2	3	995	894	850	612	545	512	0,825	0,600
3	5	1000	897	850	613	540	515	0,800	0,687
4	0	990	890	850	611	551	511	0,920	0,640
5		980	872	850	610	540	515	1,151	0,846
6	2	990	897	850	615	550	515	1,238	0,867
7	1	995	895	850	615	550	514	0,812	0,571
8	1	990	896	850	612	550	513	0,965	0,714
9		991	890	850	617	567	513	1,900	1,077
10	1	996	894	850	618	557	515	1,286	1,778
11	0	988	889	850	613	540	512	0,565	0,769
12	3	993	890	850	610	545	511	0,811	0,875
13	2,5	992	892	850	612	548	512	0,881	0,709
14	2	1000	897	850	613	540	515	0,914	0,739
15	2	992	893	850	613	550	513	0,778	0,621
16	5	992	893	850	612	549	512	0,818	0,630
17	3	999	895	850	613	549	515	0,921	0,678
18	4	995	896	850	612	540	513	0,974	0,821
19	0,5	994	891	850	612	549	512	0,812	0,666
20	5	1000	897	850	613	550	517	0,895	0,643
21	3	991	892	850	611	549	512	0,792	0,600
22	1	1000	898	850	613	542	518	0,833	0,600
23	1	1000	900	852	618	552	520	0,826	0,583

Примечание. Пробы 1-6 — Тарлашкинский массив; 8-11 — Водораздель-
ный; 13-21 — Билинский; 22, 23 — Войкаро-Сынынский.

реляционно-регрессионным анализом зависимости $X_i^1 = f(R)$, где i — но-
мер группы спектров ИК; X — отношение интенсивности полос; R — сте-
пень деформации. Полученная зависимость для первой группы имеет вид

$$X_{6/5}^1 = 1,02 + 0,03R + 0,01R^2. \quad (1)$$

Во второй группе исследованных оливинов прямая зависимость между
 R и X отсутствует, что обусловлено вхождением в нее оливинов с высокой
степенью деформации и рекристаллизацией. Связь между R и $X_{6/5}$ существ-
вует только до определенного уровня структурной эволюции оливинов (до
лейстового типа), а оливины паркетовидного и мозаичного типов оказыва-
ются за пределами единого корреляционного поля.

Таким образом, на начальных этапах деформации оливинов зависимость между величиной $X_{6/5}$ и давлением [7] проявляется весьма отчетливо, а на поздних отсутствует. Отсутствует также связь между отношением $X_{6/5}$ и железистостью оливина.

Связь между степенью деформации оливинов и отношением интенсивности полос поглощения $X_{1/2}$ иллюстрирует диаграмма (рис.2а), где отчетливо обособлены три поля. В первом из них сосредоточены ИК-спектры оливинов, для которых зависимость $X_{1/2}^1 = f(R)$ имеет вид

$$X_{1/2}^1 = 0,91 - 0,025R + 0,01R^2. \quad (2)$$

Для этой группы оливинов установлено изменение величины отношения интенсивностей полос поглощения в спектрах, указывающее на прямую зависимость $X_{1/2}$ от степени деформации (R).

Во втором поле диаграммы (рис.2 а) все изученные типы деформационных структур оливина укладываются в единый непрерывный ряд и характеризуются еще более ярко выраженной корреляционной связью параметра $X_{1/2}$ со степенью деформации. Эта связь отражается в уравнении

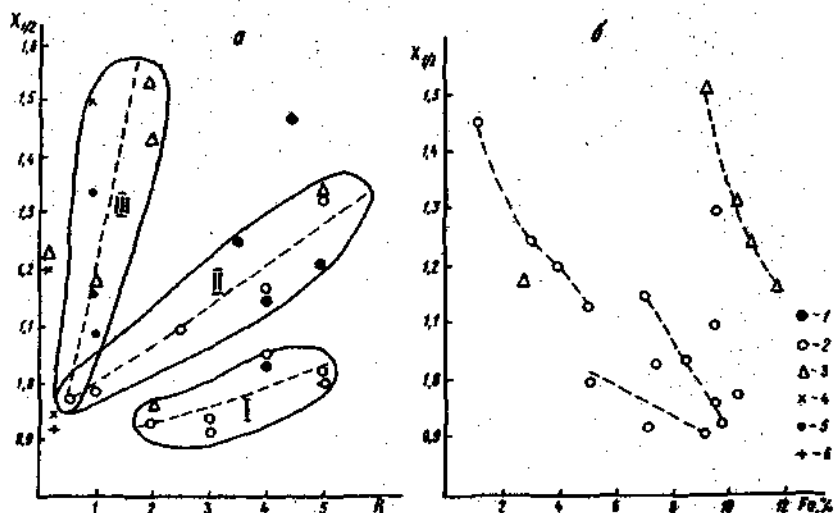


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах оливинов ($X_{1/2}$): а — от степени деформации (R), б — от железистости (Fe). Условные обозначения оливинов из массивов: 1 — гор Северной Зеленой; 2 — Билинский; 3 — Тарлашкинский; 4 — Водораздельный; 5 — Рай-Из; 6 — Борус.

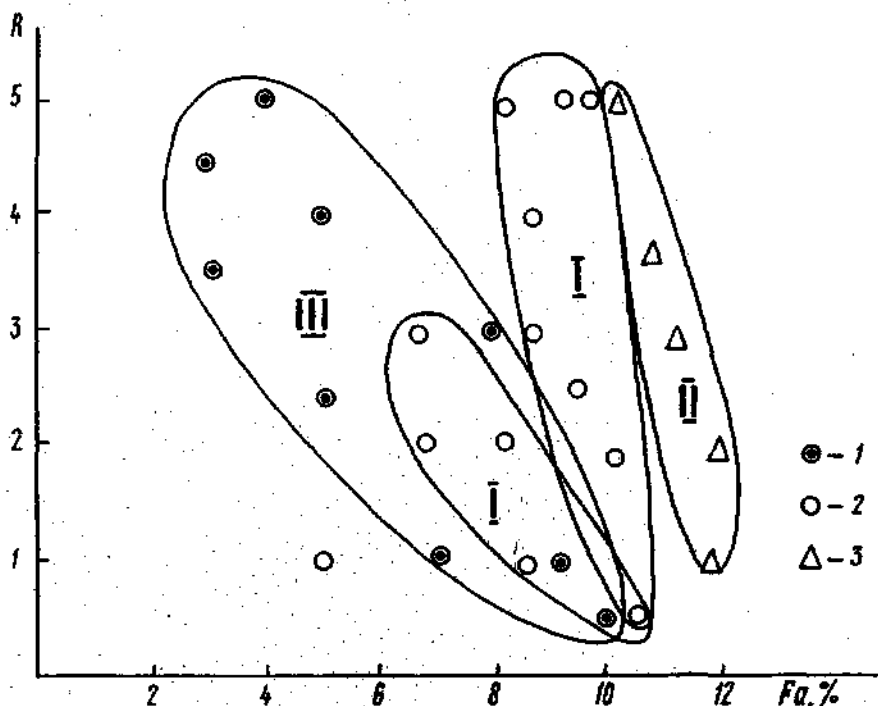


Рис. 3. Зависимость железистости (Fa) оливинов от степени его деформации (R). Условные обозначения см. к рис.2.

$$X_{1/2}^{II} = 0,50 + 0,425 R + 0,75R^3. \quad (3)$$

Наиболее широкий диапазон колебаний величины $X_{1/2}$ свойственен оливиновым с низкой степенью деформации, объединяемым в третью группу (рис. 2 а); здесь связь выражается уравнением

$$X_{1/2}^{III} = 0,83 + 0,33R. \quad (4)$$

Независимо от степени деформации параметр $X_{1/2}$ коррелирует с железистостью оливинов (рис. 2 б), на что указывали также предыдущие исследователи [7].

Из полученных данных следует, что ИК-спектры деформированных оливинов содержат важную генетическую информацию, для извлечения которой целесообразно использовать всю систему выведенных уравнений $X_i^I = f(R)$.

Система уравнений $X_{6/5} = f(R)$ имеет ограниченное применение, так как описываемая связь характерна лишь для оливинов, деформированных в относительно глубоких условиях, соответствовавших ранним этапам пластического течения [4,8]. На поздних этапах деформации, осуществлявшихся в процессе консолидации гипербазитовых массивов на уровнях коры, происходило разрушение созданных ранее структурных типов оливинов, что нашло отражение в потере функциональной связи между $X_{6/5}$ и R .

Система связей $X_{1/2} = f(R)$ оказывается более устойчивой для деформационных типов оливина, создаваемых на этапах пластического течения, сопровождавшегося рекристаллизацией оливина и уменьшением его железистости [3]. Отчетливую корреляционную связь между степенью деформации и железистостью оливинов разных массивов иллюстрирует диаграмма рис.3.

С учетом этих данных можно предполагать, что связь параметра $X_{1/2}$ с составом более характерна для оливинов, возникающих на заключительных этапах эволюции их деформационных структур.

В заключение необходимо еще раз отметить высокую экспрессность и эффективность метода ИК-спектроскопии в оценке степени деформации оливина, а значит, в оценке глубинности его формирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. — М.: Недра, 1976. — 199 с.
2. Брячаннинова Н.И. Оливин ультрабазитов Полярного Урала. — В кн.: Тез. 1X Коми респ. молод. конф. — Сыктывкар, 1985, с. 58.
3. Гончаренко А.И. Пластические деформации гипербазитов и их петрогенетическое значение. — Сов. геология, 1976, № 12, с. 75-86.
4. Гончаренко А.И. Складчатые деформации и петроструктурный анализ древних офиолитов (на примере Западного Саяна и Полярного Урала). — В кн.: Эволюция офиолитовых комплексов. — Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1981, с. 49-58.
5. Макеев А.Б., Перевозчиков Б.В., Афанасьев А.К. Хромитоносность Полярного Урала. — Сыктывкар: Изд-во Коми фил. АН СССР, 1985. — 152 с.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966. — 411 с.
7. О влиянии условий кристаллизации на структуру некоторых минералов. /А.М.Шевяков, Ю.П.Тарлаков, В.Д.Бугрова, А.А.Бурба. — ДАН СССР, 1972, т. 206, № 4, с. 943-946.
8. Офиолитовая ассоциация Кузнецкого Алатау. /А.И.Гончаренко, П.П.Кузнецов, В.А.Симонова, А.И.Чернышев. — Новосибирск: Наука, 1982. — 104 с.
9. Burns R.G., Hygins F.E. Cation determinative carver for Mg-Fe-Mn olivines from vibrational spectra. — Amer. Mineral., 1972, v.57, N 5-6, p.967-985.
10. Duke D.A., Stephens J.D. Infrared investigation of the olivine group minerals. — Amer. Mineral., 1964, v. 49, N 9-10, p.1388-1406.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СЕРПЕНТИНОВ СКАРНОВЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А.А.Зубков, Л.Л.Ширлева

Минералы группы серпентина на скарновых железорудных месторождениях центральной части Алтае-Саянской области интенсивно замещают ранее образовавшиеся магнезиальные метасоматиты, нередко оставаясь практически единственными среди силикатной части руд. Так, на Тейском месторождении серпентин-магнетитовые руды составляют не менее 80% запасов, на Шиндинском — около 60%. Как самостоятельный минеральный тип эти руды выделяются на месторождениях Маргоз и Рудный Каскад, спорадически серпентин встречается на Абагасском, Бурлукском, Чибижевском месторождениях. С процессами серпентинизации связаны перекристаллизация и перераспределение рудного магнетита. Серпентиновая минеральная группа на скарновых месторождениях центральной части Алтае-Саянской области в настоящее время слабо изучена. В.И.Синякова и С.В.Галкина [7] показали преимущественное развитие на Тейском месторождении лизардита и хризотила. Р.А.Виноградова [3] выявила широкое распространение антигорита на месторождении Маргоз.

Первоосновой для развития серпентина могут быть как карбонатные породы, так и ранние магнезиальные метасоматиты. Исходными метасоматическими породами на Тейском месторождении В.П.Комаров [6] и Ю.В.Индукеев [4] считают скарны преимущественно форстеритового и шпинель-форстеритового составов, которые были обнаружены на верхних горизонтах. На месторождении Маргоз Р.А.Виноградова предполагает развитие серпентиков по монтчеллиту и форстериту. Результаты более поздних работ [6] и наши наблюдения говорят о преимущественной роли хондродита как первоосновы для развития серпентинов на скарновых железорудных месторождениях. На средних и глубоких горизонтах Тей обнаружены интервалы (до 50 метров) хондродит-магнетитовых руд и существенно хондродитовых пород. На месторождениях Маргоз и Шиндинском нередко встречаются реликтовые зерна этого минерала. Сечения хондродитовых зерен в шлифах легко могут быть приняты за соответствующие сечения монтчеллита или форстерита.

При полевых и лабораторных исследованиях отчетливо выявляется периодичность в формировании серпентинов, которая фиксируется по пересе-

чению ранних агрегатов поздними и дискретному образованию определенных морфоструктурных групп серпентинов с преобладанием различных политипных разновидностей. Так, в ранний период серпентинизации образуется лизардит, который сменяется хризотилом с незначительной долей новообразованных лизардитовых зерен. Поздние периоды характеризуются большим набором разновидностей серпентина: хризотилловые, лизардитовые, антигоритовые офиты сменяются жилками хризотил-асбеста и антигорита, развиваются ортохризотил и девейлит.

При изучении серпентинов были использованы следующие физические методы исследования: оптический и термический анализы, ИК-спектроскопия. По результатам оптических анализов установлено, что ранний лизардит в шлифах обычно бесцветный, реже слабо-зеленый, $n_m - 1,548-1,552$, удлинение положительное. Развиваясь по хондритовой основе, ранний лизардит образует шнуровые агрегаты пластинчатых зерен, ориентированные перпендикулярно протяжению шнура. Просечки в таких шнурах нередко заполнены магнетитом. Не исключено, что центральные каналыцы шнуров могут быть заполнены клинохризотилом. Оптически это распознается плохо. При серпентинизации доломитов лизардит развивается в виде мелколистоватых агрегатов в межзерновых пространствах карбонатов. Одновременно идет процесс дедоломитизации и образования крупнозернистого кальцита, который часто имеет тонкую бруситовую или брусит-доломитовую оторочку. Несколько позднее происходит замещение лизардитом ($n_m - 1,550-1,552$) крупных зерен хондрита и доломита. В обоих случаях конечным результатом является образование серпентиновых агрегатов петельчатой структуры. При псевдоморфном замещении хондрита часто прекрасно сохраняются "тени" зонального строения и полисинтетических двойников первичного минерала.

Описанный лизардит составляет первую морфоструктурную группу серпентинов. На больших участках этот лизардит сохраняется неизменным очень редко, замещаясь агрегатом серпентиновых минералов, отнесенных нами ко второй морфоструктурной группе. Такое замещение обычно выражается в развитии сети тонких жил с равными краями, в составе которых преобладает клинохризотил ($n_g - 1,554-1,558$, удлинение положительное) и в незначительном количестве присутствует лизардит ($n_m - 1,551-1,556$). Эти жилы рассекают ранние лизардит-магнетитовые агрегаты, нарушают возникшие серпентин-магнетитовые ритмичные текстуры, расчленяют зерна магнетита. Хризотил в виде незакономерно разбросанных агрегатов игольчатых зерен развивается по пластинкам лизардита первой морфоструктурной группы. В целом серпентинизация второго периода ведет к разубоживанию руд.

Агрегаты серпентина существенно хризотилового состава редко замещают хондрит. Преимущественно происходит его перекристаллизация с ук-

руплением зерен. Нами также нигде не обнаружено прямое замещение серпентином моноклинных пироксанов, очень слабо хризотил развивается по краям предварительно карбонатизированных и оталькованных диопсидов.

Можно отметить, что среди продуктов начальной серпентинизации нами нигде не встречен антигорит, хотя ранние генерации серпентинов месторождения Маргоз определялись как существенно антигоровые агрегаты с примесью хризотила [3]. Анализ ИК-спектров подтверждает lizardитовый и lizardит-хризотилитовый составы ранних серпентинов этого месторождения.

Третий период формирования серпентина на железорудных месторождениях характеризуется появлением офитовых обособлений, обычно сложенных агрегатами lizardита третьей генерации и хризотила второй генерации. Зерна этих минералов в шлифах близки к изотропным, с проявляющимся иногда крестообразным волнистым погасанием. Выделить при этом разновидности серпентина почти невозможно. На Тейском месторождении в офитовых гнездах появляются крупнокристаллический кальцит, флюорит, пирит, флогопит, реже кварц. На других месторождениях офитовые гнезда обычно мономинеральны. На границах с офитами происходит перекристаллизация с укрупнением зерен хондрита и магнетита. Иногда магнетит образует внутри офитовых гнезд концентрически ритмичные агрегаты.

Антигорит ($n_{\text{ш}} - 1,569$) в форме офита обнаружен лишь на месторождении Маргоз, где он слагает плотные темно-зеленые гнезда совместно с lizardитом и крупнопластинчатым пеннином. На других месторождениях антигорит развивается в виде обособленных мелколистоватых и метельчатых агрегатов по ранним lizardит-клинохризотилитовым серпентинам. Жильные серпентины заключительного периода представлены ломким длиноволокнистым клинохризотилом ($n_g - 1,557-1,561$) и клинохризотил-асбестом ($n_g - 1,555-1,557$). Асбестовые жилки особенно часто встречаются на месторождениях Маргоз и Шиндинском, где они отчетливо секут почти все серпентиновые агрегаты, в том числе и офиты.

На Тейском месторождении по длиноволокнистым поздним хризотилам псевдоморфно развивается белый гигроскопический минерал. Такого же типа белые фарфоровидные агрегаты встречены в гнездах офита, где они нередко образуют оторочку вокруг зерен бесцветного флюорита. Ранее этот минерал был описан как каолинит [7]. Проведенные рентгеноструктурные и ИК-спектроскопические анализы позволили переопределить этот минерал как смесь орто- и клинохризотила. Вероятно, в этот же период формировались девейлиты, встреченные среди серпентинизированных доломитов Шиндинского месторождения.

К серпентинам заключительного периода относится и голубовато-серый интенсивно оталькованный жильный антигорит месторождения Маргоз. Он возникает в ассоциации с крупнозернистым кальцитом, пеннином и ромбо-

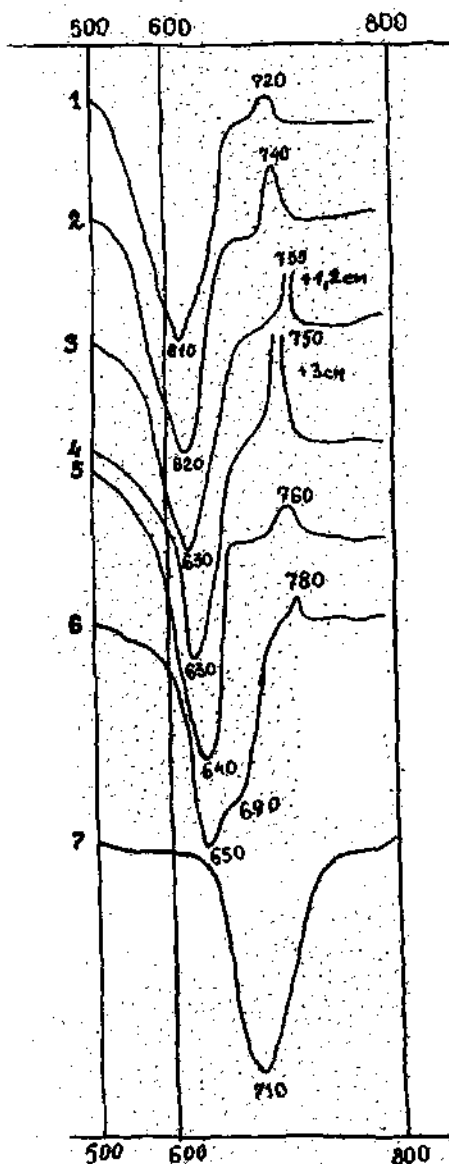


Рис. 1. Термограмма серпентинов из железорудных месторождений центральной части Алтае-Саянской области:

1 — lizardит первой генерации, шнурово-пестельчатые агрегаты; 2, 4 — lizardит-хризотилловый агрегат второй генерации и жильный крупноволокнистый хризотил с несовершенной структурой; 5 — хризотил-асбест с совершенной структурой; 6 — клинохризотилловый агрегат второй генерации с пятнами мелколистчатого антигорита; 7 — жильный антигорит. Месторождения: Маргоз (1,7), Чибикжек (2), Шиндигинское (3-6).

додекаэдрическим магнетитом.

Серпентины различных морфоструктурных групп были исследованы термическим анализом. Пробы представляли собой в основном смеси политипных разновидностей. В литературе имеются данные по фазовому термическому анализу lizardит-хризотилловых смесей из гипербазитов [8]. Однако нам не удалось получить отчетливого разделения пиков lizardита и хризотила, что, вероятно, связано с наложением их термоэффектов.

Тем не менее можно отметить ряд особенностей термограмм в области 500-800°C. Для серпентинов первого и второго периодов всех месторождений характерно проявление у более поздних разновидностей сдвига эндотермического эффекта в область высоких температур и увеличение интенсивности экзотермического эффекта (рис.1).

Эта особенность связана с уменьшением степени совершенства структуры минерала [8]. Жильные хризотилы имеют обратную тенденцию: более совершенная структура характерна для поздних эластичных хризотил-асбестов. По резкому сдвигу эндотермического эф-

фекта в область высоких температур отчетливо выделяются антигориты, причем у мелколистватых разновидностей по сравнению с жильными этот эффект характеризуется уменьшением максимума.

Рассмотрим более подробно ИК-спектры поглощения серпентинов. Спектры были получены на инфракрасных спектрометрах DS-701G и UR-20. Образцы растирались в течение двух минут в вазелиновом масле между двумя стальными пластинами. Затем суспензия наносилась на пластинку KRS-5. Спектры снимались в интервале $200-4000\text{ см}^{-1}$. Также были сняты спектры поглощения образцов, запрессованных с KBr, в интервале $400-4000\text{ см}^{-1}$. Основные отличия в ИК-спектрах серпентинов наблюдаются в области валентных (область $950-1100\text{ см}^{-1}$) и деформационных (область $350-650\text{ см}^{-1}$) колебаний тетраэдра SiO_4 .

В области валентных колебаний тетраэдра SiO_4 хризотилы имеют лучшую по разрешению систему линий — триплет, в котором средняя полоса поглощения является характеристической. Она особенно отчетливо индивидуализирована у длиноволокнистых разновидностей. Две другие полосы поглощения имеют максимумы 950 и 1075 см^{-1} . Лизардиты в этой области имеют дублет $950-966$ и $1055-1060\text{ см}^{-1}$. Максимумы поглощения в этой области у хризотиллов и лизардитов очень часто перекрываются. Это обусловлено структурной близостью минералов, вплоть до возможности образования соединений с промежуточной структурой [2]. В области валентных колебаний тетраэдров SiO_4 ИК-спектр антигорита (рис.2) имеет широкую бесструктурную полосу с плечом в сторону больших частот, проявление которой обусловлено примесью талька, имеющего в области 1000 см^{-1} интенсивный пик поглощения. В спектре поглощения чистого антигорита ряда месторождений Полярного Урала в этой области наблюдается дублет $980-1000$ и $1070-1080\text{ см}^{-1}$, где второй максимум не совпадает с данными, опубликованными ранее [1,11].

В области деформационных колебаний тетраэдра SiO_4 хризотилы имеют более отчетливо расщепленные полосы поглощения 405 , 435 , $475-480\text{ см}^{-1}$. Последняя из них является характеристической. У лизардитов эта полоса сдвинута до $436-455\text{ см}^{-1}$. У антигорита Полярного Урала в этой области выделяется полоса поглощения с максимумом 450 см^{-1} . Все серпентины имеют в области $550-650\text{ см}^{-1}$ по 2-3 широких максимума, но их интенсивность в различных образцах неодинакова. Эти полосы поглощения соответствуют, видимо, колебаниям связей Me-O и их интенсивность изменяется в зависимости от содержания примеси.

При помощи описанных методов установлено, что на скарновых железорудных месторождениях центральной части Алтае-Саянской области преимущественно развиты лизардит и клинохризотил, обычно образующие между собой тонкие сростания. Присутствуют антигорит, хризотил-асбест и девейлит. Отмечается появление ортохризотила.

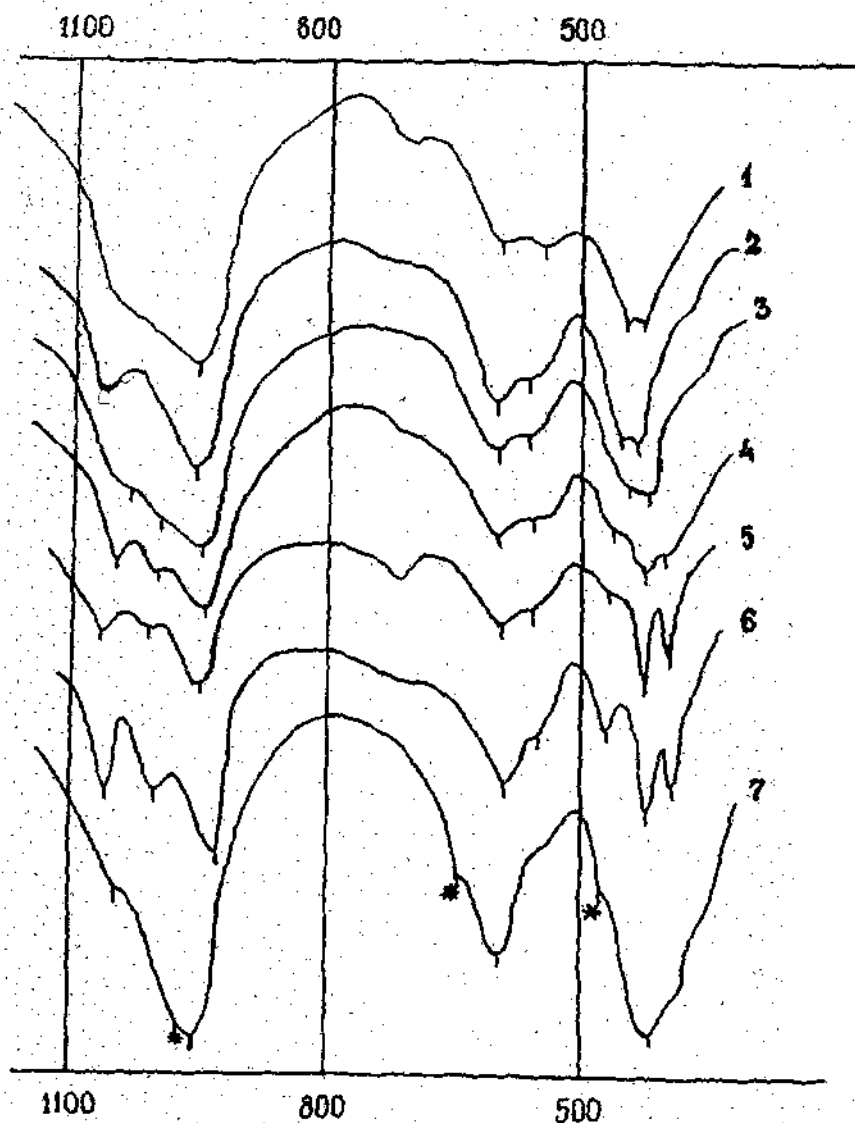


Рис. 2. ИК-спектры поглощения серпентитов железорудных месторождений центральной части Алтае-Саянской области.

1 — лизардит первой генерации, шнуровые агрегаты; 2 — лизардит первой генерации анадонодритовый; 3 — лизардит-хризотилловый агрегат второй генерации; 4 — жильный хризотил малосовершенной структуры; 5 — жильный хризотил-асбест; 6 — белый ортохризотил, развивающийся по длиноволокнистому клинохризотилу; 7 — жильный оталькованный антигорит. Месторождения: Маргоз (1,7), Тейское (2,6), Шиндигское (3-5). Звездочкой показана линия талька.

**Последовательность формирования разновидностей серпентинитов
на железорудных месторождениях
центральной части Алтае-Саянской области**

Минерал	Стадия серпентинизации				
	1 степень	II степень	III степень	IV степень	V степень
Лизардит породо- образующий	— —	—			
Лизардит- офит			— — — —		
Клинохризотил породообразу- ющий	—	—			
Клинохризотил- офит			— — — —		
Клинохризотил жильный				—	
Хризотил- асбест				—	
Давейлит					—
Ортохризотил					—
Антигорит породообразу- ющий			—		
Антигорит- офит			—		
Антигорит жильный					—

Проведенные исследования позволяют наметить общую схему временных соотношений основных представителей этой минеральной группы (см. таблицу). Серпентинизация рассматривается нами как единый непрерывно-прерывистый процесс минералообразования, отвечающий по объему стадии минерализации. Периоды, за которые формируются определенные морфоструктурные группы (генерации серпентинов) соответствуют ступеням минерализации. Внутри ступеней минерализации достаточно отчетливо проявляется зарождение. Так, среди лизардитов первой генерации можно выделить зерна раннего зарождения, образующие шнуры, и более позднего — агрегаты внутри петлей. Внутри офитовых гнезд нередко наблюдается зональное распределение серпентинов, отличающихся по окраске и количественному соотношению лизардита и хризотила. Количество таких зон различно, поэтому в таблице офитовые лизардиты и хризотилы показаны прерывистыми линиями.

Структурное развитие серпентинов идет в направлении лизардит-клинохризотил-антгорит. При этом степень совершенства структуры метасоматически развивающихся серпентинов уменьшается от ранних разновидностей к поздним. Для серпентинов лустат изменение структуры имеет обратную тенденцию.

Наши наблюдения согласуются с выводами других экспериментаторов о чуткой реакции конституции серпентинов на изменение химической обстановки минералообразования [9, 10]. Это дает возможность использовать серпентины как индикаторы гидротермальных процессов, преобразующих руду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Банников О.Л., Ковалева Л.Т. ИК-спектроскопическое изучение минералов группы серпентина. — Геология и геофизика, 1984, с. 109-115.
2. Варлаков А.С. Разновидность серпентина со структурой, переходной от лизардита к клинохризотилу, как породообразующий минерал в альпийских гипербазитах. — ДАН СССР, 1984, т. 271, № 1, с. 189-193.
3. Виноградова Р.А. О серпентинах из скварного месторождения Маргоз (Восточный Саян). — М., 1973, с. 26-35. (Тр. Минералогического музея АН СССР. Вып. 22).
4. Индукаев Ю.В. Постороженная железорудная субформация контакто-метасоматических месторождений центральной части Алтае-Саянской области. — Томск: Изд-во Томского ун-та, 1983. — 195 с.
5. Князев Г.Б., Хохлов В.Е. Новые данные о структуре Тейского железорудного месторождения. — Геология и геофизика, 1985, № 3, с. 104-107.
6. Комаров П.В. Магнезиальные скарны Тейского месторождения. — Геол. рудн. месторожд., 1961, № 2, с. 119-124.

7. Синяков В.И., Галкина С.В. Серпентины и процессы серпентинизации в рудной зоне Тёйского магнетитового месторождения. — В кн.: Рудная зональность и физикохимия гидротермальных систем. — Новосибирск: Наука, 1980, с. 80-87.

8. Термический анализ минералов и горных пород. — Л.: Недра, 1974. — 399 с.

9. Balduzz F., Epprecht W., Niggli P. Weitere Versuche zur Synthese von chrysotilasbest. — Schweiz. mineral und petrogr., 1951, Mitt., 31, 1.

10. Johannes W. An Experimental investigation of the system $MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O \cdot CO_2$. — Amer. J. of Science, 1969, vol. 267, p. 1085-1104.

11. Luce R.W. Identification of serpentine varieties by infrared absorption. Geol. Surv. Profess. Pap., 1971, N 750-B.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опубликованные в настоящем сборнике статьи посвящены наиболее актуальным методическим вопросам, обработке результатов измерений и конкретному применению физических и математических методов для решения проблем минералогии и геохимии, разрабатываемых в Институте геологии Коми филиала АН СССР.

В силу специфичности геологических объектов применение к ним физических методов является непростой задачей. Часто внедрение в практику лаборатории уже существующих методик требует дополнительных разработок и по сложности сопоставимо с созданием новых. В сборнике это хорошо иллюстрируется на примере спектрального определения фтора в различных горных породах с применением метода просыпки-вдувания. Детальная проработка этапов анализа, выявление всех его тонкостей делают предлагаемую методику надежной и практически легко применимой в любой спектральной лаборатории.

Методика спектрального определения органического углерода способом просыпки-вдувания успешно конкурирует с трудоемкими химическими методами, значительно превосходя их по производительности и немного уступая в точности. Она может быть рекомендована для использования в геолого-разведочных работах по нефти и газу и исследованиях по геохимии органического углерода.

Отсутствие надежного способа приготовления правильных эталонов для лазерного микроспектрального анализа сильно тормозит развитие количественных методов. В сборнике опубликована статья, предлагающая новый способ приготовления эталонных препаратов. Он учитывает и в какой-то мере устраняет недостатки существующих методов и может быть успешно применен в количественном лазерном микроспектральном анализе.

Заслуживает внимания методическое исследование, посвященное актуальной задаче — повышению точности определения параметров элементарной ячейки минералов, выполненное на примере кварца, и сообщение, посвященное определению фазового состава скрытокристаллического вещества железомарганцевых конкреций для решения проблемы их рудоносности.

Впервые показана возможность использования ИК-спектроскопии для определения степени деформированности кристаллов оливина. Метод ИК-спектроскопии может быть рекомендован также для изучения воздействия γ -облучения на оптические свойства флюорита и поиска радиационно устойчивых кристаллов.

Большое практическое значение имеют методы интерферометрии и го-

логографии для неразрушающих исследований внутренней структуры кристаллов и строения их поверхности. В сборнике на конкретных экспериментальных данных продемонстрированы методические приемы голографии в исследовании кварца, приведены новые схемы голографических интерферометров, которые несомненно найдут практическое применение в интерференционной голографии.

Предложен новый расчетный метод экспрессного определения концентрации раствора, основанный на зависимости показателя преломления раствора от концентрации, давления и температуры. Экспериментальная проверка установленной зависимости методом голографической интерферометрии показала возможность применения метода для определения концентрации в любой точке кристаллизационного пространства, установления температурных и кристаллизационных полей в кристаллообразующей среде. Метод может быть применен в различных сферах науки и техники.

Безусловно, найдет применение в геологических, геохимических исследованиях и при разведке месторождений полезных ископаемых предложенный метод правильного определения среднего и способ оценки его погрешности для совокупности проб, проанализированных различными методами и с разной точностью. Для практической реализации способа в статье приводятся алгоритм и программа расчета погрешности измерения среднего на микрокалькуляторе БЗ-34.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Ткачев Ю.А. Обработка результатов анализов с различной точностью в геологии и геохимии	4
Юшкова Г.Е. Определение органического углерода в осадочных породах спектральным методом просыпки-вдувания	12
Иванова Т.И. Опыт количественного спектрального анализа горных пород на содержание фтора	20
Каликов В.Н. Способы приготовления эталонов для локальных лазерных методов микроспектрального анализа минералов	26
Петровский В.А., Шанов М.Ф., Токмаков Н.М. Расчетный метод определения концентрации веществ в растворах	32
Ракин В.И. Голографический контроль однородности и рельефа поверхности монокристаллов	40
Лютцов В.П. Генерация и отжиг парамагнитных центров гидротермально-метаморфогенного кварца	47
Лысюк Г.Н., Тихонов Н.А., Стоянов В.В. Исследование вариаций фазового состава железомарганцевых конкреций методом рентгенографического анализа	61
Рожкова В.В. Расчет параметров решетки кварца и халцедона с частичным устранением систематических ошибок	68
Маркова Г.А. Природа радиационной устойчивости флюорита	74
Гончаренко А.И., Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. Исследование пластически деформированных оливинов методом ИК-спектроскопии	78
Зубков А.А., Ширяева Л.Л. Физические методы изучения серпентинов скариновых железорудных месторождений	85
Заключение	94

ПРИРОДА РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ФЛЮОРИТА. Маркова Г.А. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 74 — 77. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

Приводятся экспериментальные данные по исследованию дозовой зависимости интенсивностей радиационной окраски в кристаллах флюорита. Установлено, что для радиационно устойчивых монокристаллов фтористого кальция, полученных из беспримесного природного флюорита, порог насыщения окраски достигается при малых дозах облучения: от 10 до 50 кГр (источник ^{137}Cs). Интенсивность окраски при увеличении дозы до 1000 кГр не изменяется. По спектрам оптического поглощения в таких монокристаллах выделяются только центры на собственных дефектах структуры флюорита. Объяснение радиационной устойчивости дается с точки зрения "рыхлых" структур.

Рис. 2, табл.1, Библиогр. — 5.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ОЛИВИНОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ. Гончаренко А.И., Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 78 — 84. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

В работе приводятся результаты изучения пластически деформированных оливинов из альпидотипных ультрабазитов Полярного Урала и Сибири методом инфракрасной спектроскопии с использованием приборов UR-20 и JR-75. Установлена зависимость между отношением интенсивностей полос поглощения 980/880 и 500/540 см^{-1} и степенью деформации оливинов. Эта зависимость описывается системой уравнений регрессии, позволяющих решать обратную задачу — определять степень деформируемости оливинов по особенностям их ИК-спектров.

Рис. 3, Библиогр. — 10.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СЕРПЕНТИНОВ СКАРНОВЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ. Зубков А.А., Ширяева Л.Л. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. — Сыктывкар, 1987, с. 85 — 93. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

Изучены серпентины из скарных железорудных месторождений центральной части Алтае-Саянской области методом оптического, термического анализов, ИК-спектроскопии. На данном типе месторождений установлено преимущественное развитие lizardita и клинохризотила, присутствие ангидрита, хризотил-асбеста, девейлита и реже ортохризотила; выявлено временное их соотношение.

Рис. 2, табл.1, Библиогр. — 11.

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы основные разновидности кристаллов кварца Приполярного Урала. Изучены процессы генерации и отжига парамагнитных центров при облучении (Cs^{137} , $10 \cdot 10^6$ Гр) и термическом отжиге кристаллов. Выявлены условия образования вакансионных дырочных центров типа $O_m^{n-} - R^+$ и модифицированных алюминиевых центров дымчатой окраски в основных цветовых разновидностях кристаллов.

Рис.6. Библиогр. — 17.

УДК 551.46.07

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАЦИЙ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. Лысюк Г.Н., Тихонов Н.А., Стоянов В.В. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 61 — 67. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып.60)

Методом рентгенографического анализа исследованы железомарганцевые конкреции (ЖМК) Индийского и Тихого океанов. Для Индийского океана характерны три группы ЖМК: с рудной фазой в виде бернессита, с рентгеноаморфным рудным материалом и конкреции, содержащие тодорокит. Конкреции Тихого океана подразделяются на две группы: 1) с высоким содержанием хорошо окристаллизованного тодорокита, 2) менее обогащенная тодорокитом. Выделены диагностирующие фазы в ЖМК, указывающие на их рудоносность. Установлены поля железомарганцевых конкреций, обогащенные рудными элементами.

Рис.4. Библиогр. — 5.

УДК 549.514.52 (234.83)

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ КВАРЦА И ХАЛЦЕДОНА С ЧАСТИЧНЫМ УСТРАНЕНИЕМ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ОШИБОК. Рожкова В.В. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 68 — 73. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

Проведено вычисление параметров элементарной ячейки кварца и халцедона из агатовых секречий Северного и Среднего Тимана. Расчет проводился по дифрактограммам образцов с использованием отражений 2136, 0006, 2244, 4151, 4043, 3251, сгруппированных парами, что позволило вычислить аксиальное отношение, частично лишенное систематических ошибок, по которому были рассчитаны параметры ячейки. Сопоставление химического состава и параметров ячейки кварца и халцедона свидетельствует о влиянии воды, входящей в структуру халцедона, а также примесей Na, Ca, K, Mg, входящих в интерстициальные каналы, на параметры элементарной ячейки.

Табл. 4. Библиогр. — 8.

СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЭТАЛОНОВ ДЛЯ ЛОКАЛЬНЫХ ЛАЗЕРНЫХ МЕТОДОВ МИКРОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ. Каликов В.Н. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 26 — 31. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

Рассмотрен ряд вопросов приготовления эталонных препаратов для лазерного микроспектрального анализа минералов. Определены области их применения. Сформулированы критерии эталонирования и требования к приготовлению стандартных препаратов, пригодных для лазерного микроспектрального анализа минералов. Предложены способы приготовления эталонов для ряда минералов.

Библиогр. — 15.

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ. Петровский В.А., Щанов М.Ф., Токмаков Н.В. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 32 — 39. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

На основе формулы Лоренц-Лорентца выведена зависимость показателя преломления от концентрации, температуры и давления раствора в замкнутой системе. Рассмотрено приложение аналитического выражения к расшифровке голографических интерферограмм растворения кристаллов хлористого натрия.

Рис.5. Библиогр. — 12.

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОДНОРОДНОСТИ И РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ. Ракин В.И. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 40 — 46. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

Показаны возможности и преимущества голографического метода для контроля однородности и рельефа поверхности монокристаллов. Приведены оптические схемы интерферометров, используемых для этих целей. Сделан вывод о перспективности комбинированных методов интерферометрии.

Рис. 3. Библиогр. — 4.

ГЕНЕРАЦИЯ И ОТЖИГ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАМОРФОГЕННОГО КВАРЦА. Лютов В.П. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 47 — 60. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ С РАЗЛИЧНОЙ ТОЧНОСТЬЮ В ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ. Ткачев Ю.А. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 4 — 11. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

Излагаются методика и алгоритмы оценки средних значений параметров изменчивых геологических объектов по результатам разноточных анализов проб, расчета в этой ситуации природной дисперсии геологических характеристик, а также средней погрешности разноточных анализов совокупности проб изучаемого объекта.

Рассмотрен вопрос о предельно все еще приемлемой погрешности анализа.

Табл.3. Библиогр. — 7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ПРОСЫПКИ-ВДУВАНИЯ. Юшкова Г.Е. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 12 — 19. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

Предложена методика определения органического углерода в осадочных породах. Испарение пробы и возбуждение спектров проводят в дуге переменного тока силой 25-30 А, пробу вводят в разряд на автомате УСА-5 или АИ-3; для получения спектров используют спектрограф ДФС-3 или СТЭ-1. Почернение аналитической линии 247,8573 нм и фона измеряют на микрофотометре G-11, расчет содержания проводят по графикам, построенным в координатах (Δs , lg G) или ($\frac{I_{ан}}{I_{ф}}$, C) на ЭВМ.

Рис.1, табл.2. Библиогр. — 9.

ОПЫТ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД НА СОДЕРЖАНИЕ ФТОРА. Иванова Т.И. — В кн.: Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987, с. 20 — 25. (Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 60).

Описывается методика количественного спектрального определения фтора в горных породах и минералах по полосе CaF на спектрографе ИСП-10 с введением пробы в разряд воздушной струей с помощью автомата СА-5.

Даются конкретные рекомендации по выбору оптимальных условий проведения анализа, приготовлению эталонов, устранению выявленных автоматом неконтролируемых факторов, отрицательно влияющих на результаты анализа.

Табл.2. Библиогр. — 8.

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ**

Редактор Л.П. Мосунова
Художник А.А. Оплеснин
Техн. редактор М.А. Сазанская
Оператор А.И. Русанова

Подписано в печать 15.05.87 г. Ц03179. Формат 60 x 90 1/16. Бум. типо-
графская № 1. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 6. Усл. п. л. 6,25.
Тираж 550. Заказ № 104. Цена 40 к.

167610, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 24
Ротапринт Коми филиала АН СССР