

Г. М. МКРТЧЯН, Р. Л. МЕЛКОНЯН

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОД  
НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ МЕДИ  
И ПУТИ ЕГО УСТРАНЕНИЯ

Из опубликованных работ по количественному определению меди в изверженных породах наибольший интерес для поставленной нами задачи представляют исследования В. В. Хохлова и др. [7, 8], Т. М. Перфильевой [3] и А. В. Рабиновича и др. [4], причем в работах В. В. Хохлова дается количественная оценка величины сдвига градиуровочных графиков для различных пород и минералов при концентрациях меди 0,1%.

Нами, при проведении исследований была поставлена цель экспериментально оценить величину влияния валового состава пород и порообразующих минералов на интенсивность линий меди (Cu I 3273,96 Å) при более низких концентрациях (0,005%), а также выбрать оптимальные направления устранения этого влияния. Поскольку результаты спектрального анализа различных геологических объектов обладают неодинаковой случайной ошибкой [1] и, исходя из необходимости учета ее при выявлении геохимических закономерностей, в процессе эксперимента была вычислена также воспроизводимость анализа отдельных пород и минералов.

Высокая, по сравнению с кларковыми содержаниями в породах, спектральная чувствительность обнаружения меди позволила для поставленной задачи воспользоваться приемом нивелирования валового состава стерильными в отношении меди разбавителями (буферами), действие которых предполагалось усилить подбором внутренних стандартов.

Экспериментальное исследование с целью разработки методики выбора элемента сравнения проведено для Ag (I 3280,68 Å), Sb (I 3267,51 Å), In (I 2932,63 Å), Mn (I 2822,55 Å), Ni (I 2902,60 Å) [3—6].

Исключение взаимного влияния элементов сравнения достигалось соответствующей их группировкой. Это обстоятельство, а также необходимость проверки различных способов введения внутреннего стандарта (порошок, раствор) и различной формы его химического соединения привели к необходимости изготовления нескольких вариантов одного и того же буфера (табл. 1).

Изменение воспроизводимости анализа при смешении образцов с буфером и использовании внутреннего стандарта проверялось на примере породы габбро. С этой целью приготовленные буферы смешивались с габбро в отношении 1:1 и перетирались в агатовой ступке в течение 15 минут; для каждого варианта фотографировалось по 10 спектров через 3-ступенчатый ослабитель.

Таблица 1

Буферные смеси, использованные при выборе оптимального внутреннего стандарта для меди

№ буфера	Основа буфера	Элементы сравнения	Форма соединения	Агрегатное состояние
I	3 части угля + 1 часть NaCl	Ag	AgNO <sub>3</sub>	Водный раствор
II	" "	Ag, Sb, In	Ag <sub>2</sub> S, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Порошок
III	" "	Mn, Ni	Mn—руда, Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Порошок
IV	уголь	Mn, Ni	Mn—руда, Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Порошок
V	3 части угля + 1 часть NaCl	Mn, Ni	KMnO <sub>4</sub> , Ni (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Порошок
VI	" "	Mn, Ni	KMnO <sub>4</sub> , (Ni (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Водный раствор

Стандартные отклонения в единицах почернения (умноженных на 100) для каждого из вариантов приведены в таблице 2, из рассмотрения которой следует, что:

Таблица 2

Воспроизводимость почернений линий меди  $\sigma_s$  и разностей почернений гомологичных пар  $\sigma_{\Delta s}$  в габбро

№ буфера	Cu $\sigma_s$	Cu—Ag $\sigma_{\Delta s}$	Cu—Sb $\sigma_{\Delta s}$	Cu—In $\sigma_{\Delta s}$	Cu—Mn $\sigma_{\Delta s}$	Cu—Ni $\sigma_{\Delta s}$
Без буфера	5,7					
I	6,5	5,9				
II	6,9	6,1	7,4	7,2		
III	5,7				4,0	3,3
IV	6,6				4,2	5,6
V	18,9				7,7	10,6
VI	10,5				5,3	5,4

1. Смешение с буфером не улучшает воспроизводимости по сравнению с непосредственным введением образцов.

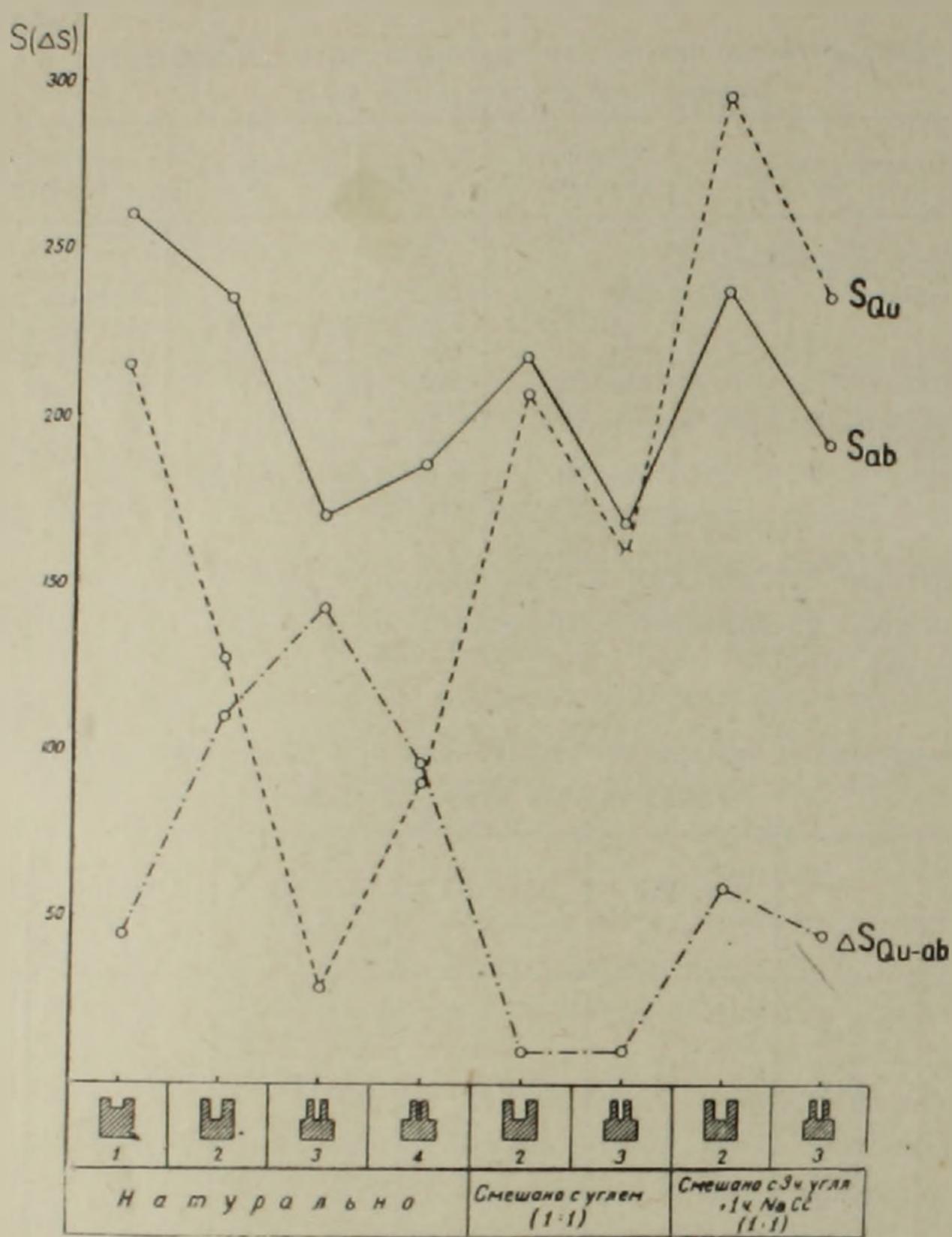
2. Использование вместо абсолютных почернений линии меди разности почернения линий меди и внутреннего стандарта, за исключением сурьмы и индия, способствует уменьшению случайных погрешностей.

3. Проверка значимости улучшения воспроизводимости при помощи критерия Фишера показывает, что доверительная вероятность уменьшения дисперсии лежит в пределах 80—95%.

Влияние валового состава на абсолютную и относительную интенсивность линии меди в зависимости от формы электрода и состава разбавителя изучено на примере кварца и альбита. В оба минерала медь введена искусственно в виде сульфидной руды в равном количестве (0,003%).

Результаты предварительного эксперимента представлены на фиг. 1, где приводится абсолютное почернение (S) и разность почернений ( $\Delta S$ ) линий меди. Результаты эксперимента показывают, что:

1. Форма электродов влияет как на абсолютную, так и на относительную интенсивность линий.



Фиг. 1. Зависимость почернения и разности почернений линии меди ( $3273,96 \text{ \AA}$ ) в кварце и альбите от формы электродов и состава разбавителя.

2. При непосредственном введении проб неглубокий широкий кратер 1-го электрода наилучшим образом нивелирует различие валового состава.

3. Смешение с угольным порошком независимо от формы электрода почти полностью сглаживает различие состава.

4. Добавление к угольному порошку NaCl усиливает интенсивность линии меди в кварце, делая ее более сильной по сравнению с альбитом, и несколько увеличивает разность почернений.

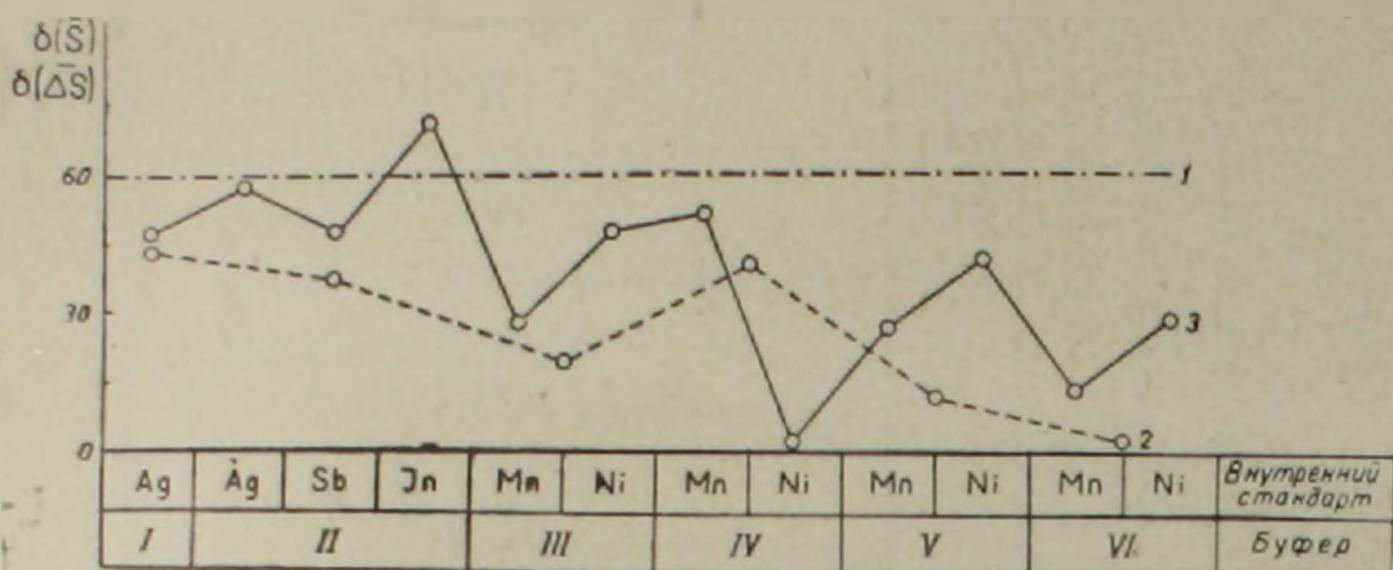
Для более детального изучения отмеченного влияния валового состава на примере кварца и альбита и изыскания путей его устранения, а также уточнения величины достигаемой при этом воспроизводимости результатов анализа был проведен эксперимент, в процессе которого образцы смешивались со всеми буферами и для каждого варианта фотографировалось по 5 спектров.

Таблица 3

Статистические параметры распределения почернения линии меди 3273,96 Å для концентрации эталона 0,003% на основе кварца (Qu) и альбита (ab)

№ № п/п	№ буфера	Минерал	Cu			Cu—Ag			Cu—Sb			Cu—In			Cu—Mn			Cu—Ni		
			$\sigma_s$	$\bar{S}$	$\delta(\bar{s})$	$\sigma_{\Delta s}$	$\bar{\Delta s}$	$\delta(\bar{\Delta s})$	$\sigma_{\Delta s}$	$\bar{\Delta s}$	$\delta(\bar{\Delta s})$	$\sigma_{\Delta s}$	$\bar{\Delta s}$	$\delta(\bar{\Delta s})$	$\sigma_{\Delta s}$	$\bar{\Delta s}$	$\delta(\bar{\Delta s})$	$\sigma_{\Delta s}$	$\bar{\Delta s}$	$\delta(\bar{\Delta s})$
1	без буфера	Qu	33	99	60															
		ab	16	159																
2	уголь	Qu	27	98	18															
		ab	19	116																
3	I	Qu	13	131	42	13	-40	47												
		ab	27	89			26		-87											
4	II	Qu	15	147	37	18	78	57	19	17	48	16	40	71						
		ab	33	110			30		21			25	-31			20	-31			
5	III	Qu	18	119	21									22	34	26	-15	-21	48	
		ab	13	98											15		8			-15
6	IV	Qu	29	82	41									12	104	52	16	36	3	
		ab	15	123											14		52			15
7	V	Qu	28	128	12									22	59	27	16	-23	41	
		ab	16	116											19		32			15
8	VI	Qu	12	127	3									11	47	13	12	-25	28	
		ab	25	124											24		34			22

Результаты подсчетов статистических параметров распределения почернений линий приведены в табл. 3, по данным которой на фиг. 2 представлено сближение почернений линий меди в кварце и альбите. Рассмотрение фиг. 2 показывает, что:



Фиг. 2. Зависимость разности почернений линии меди (3273,96 Å) в кварце и альбите от состава разбавителя и внутреннего стандарта: 1. Без буфера; 2. Смешано с буфером; 3. Смешано с буфером и использован внутренний стандарт.

1. Смешение с буфером сближает почернения линии меди в кварце и альбите, при этом буфер, содержащий NaCl, сближает не хуже, чем чистый угольный порошок (как это следовало из фиг. 1). В 3-х случаях из 5-ти разность средних почернений линий меди —  $\delta(\bar{S})$  уменьшается более чем наполовину по сравнению с натуральным введением.

2. V и VI буферы почти полностью нивелируют различие валового состава, что, по-видимому, объясняется дополнительным буферирующим действием калия ( $\text{KMnO}_4$ ) и группы  $\text{NH}_4$  в  $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

3. При использовании наряду с разбавлением буфером еще и элементов сравнения, уменьшение разностей средних разностей почернения линий меди и внутреннего стандарта —  $\delta(\Delta\bar{S})$  более чем наполовину достигается для марганца в III, V и VI буферах и никеля в IV и V буфере.

Из табл. 3 следует, что воспроизводимость результатов по меди для натурального кварца и альбита очень низка ( $\sigma_{\text{Qu}} = 33,0$ ;  $\sigma_{\text{Ab}} = 16,0$ ) по сравнению с габбро ( $\sigma = 5,7$ ; табл. 3) и не улучшается от смешения с буфером и использования внутренних стандартов.

Дополнительные расчеты (табл. 4), показавшие высокую воспроизводимость по кремнию (элементу, входящему в основу обоих минералов) как при непосредственном введении, так и после буферирования, а также отсутствие корреляции (плохая воспроизводимость) между медью и кремнием и в то же время сильная корреляционная связь между марганцем и никелем с одной стороны и кремнием с другой — позволили сделать заключение о том, что из возможных причин большого разброса результатов в кварце и альбите следует исключить неоднородность смешения пробы и буфера, выбросы пробы в процессе испарения и неодинаковое количество смеси, загружаемой в кратер.

Таблица 4

## Сопоставление некоторых стандартных отклонений

Порода (минерал)	Буфер	Cu $\sigma_s$	Si $\sigma_s$	Mn $\sigma_s$	Ni $\sigma_s$	Cu—Mn $\sigma_{\Delta s}$	Cu—Ni $\sigma_{\Delta s}$	Cu — $\frac{Mn + Ni}{2}$ $\sigma_{\Delta s}$	Cu—Si $\sigma_{\Delta s}$	Mn—Si $\sigma_{\Delta s}$	Ni—Si $\sigma_{\Delta s}$
Кварц	Без буфера	33	6,8						35		
Альбит		16	5,6						17		
Кварц	V			24	20						
Альбит	V			12	5,3						
Кварц	VI	12	6,1	4,5	4,3	11	12	17	12,7	4,4	2,6
Альбит	VI	25	5,6	5,8	4,2	24	22	23	23,1	2,7	3,6
Габбро	V			14,0	15,3						
Габбро	VI	10,5	7,3	8,8	7,4	5,3	5,4	4,7	5,3		

Причина плохой воспроизводимости, очевидно, заключается в отсутствии гомогенности распределения меди в самих эталонах, обусловленном ее искусственным введением и низким содержанием (0,003%), так как в габбро, где медь естественного происхождения и содержание ее 0,01%, наблюдается высокая собранность результатов. Кроме того значительное улучшение воспроизводимости абсолютных почернений линий марганца и никеля в VI буфере по сравнению с V (табл. 4), подтвержденное критерием Фишера с 95% доверительной вероятностью, позволяет говорить о преимуществе введения внутреннего стандарта в виде раствора по сравнению с порошком. Из результатов, приводимых в табл. 4, следует также неэффективность использования для кварца и альбита в качестве линии сравнения полусуммы почернений линий двух разных внутренних стандартов по сравнению с одной из них, в то время как для габбро в этом случае достигается некоторое улучшение воспроизводимости. Отмеченную закономерность можно объяснить с одной стороны большей близостью суммы кривых испарения марганца и никеля к кривой испарения меди из габбро, по сравнению с кварцем и альбитом и с другой—эффективностью этого приема лишь для достаточно однородных проб [2, 11].

За приемом усреднения интенсивностей линий двух внутренних стандартов несомненно остается преимущество при неконтролируемом повышении содержания какого-либо одного элемента сравнения в анализируемых образцах.

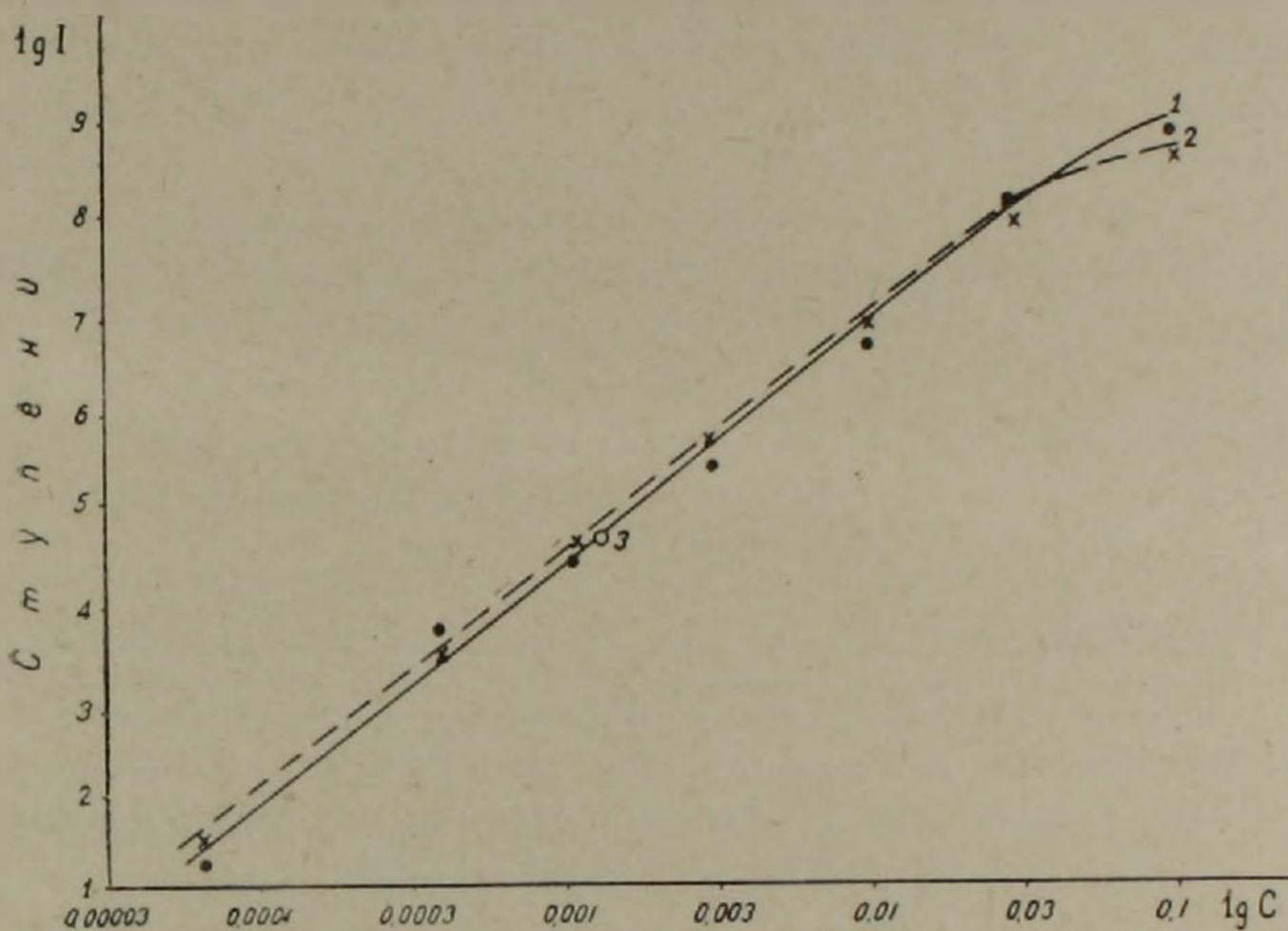
Рассмотренные исследования с кварцем и альбитом представляют помимо принципиального, также и практический интерес, поскольку кварц наиболее часто используется в качестве основы для приготовления эталонов в спектральном анализе. Однако, еще больший практический интерес представляет сопоставление величины влияния валового состава на самих породах. С этой целью были приготовлены эталоны введением медной сульфидной руды (СО ВНИИСО № 183) в плагиогранит, габбро и перидотит, для чего были подобраны образцы этих пород с минимальным содержанием меди, точное значение которого определялось методом добавок. Для возможности распространения результатов данного исследования на анализ магнитных фракций пород и окисных железных руд был приготовлен комплекс эталонов на основе  $Fe_2O_3$ .

Учитывая результаты предыдущих исследований [8—10] представлялось интересным также проверить эффективность пегматитовой основы. С этой целью нами были приготовлены эталоны на искусственной пегматитовой основе (60 ч. кварца + 20 ч. альбита + 20 ч. микроклина + 1 ч.  $Fe_2O_3$ ), несколько видоизмененной по сравнению с рекомендованной Х. Бастроном (60 ч. кварца + 40 ч. микроклина + 1 ч.  $Fe_2O_3$ ).

В число сопоставляемых основ для обеспечения преемственности выводов включены также альбит и кварц.

Во все серии эталонов медь вводилась в одной (сульфидной) форме, хотя и форма соединения меди в данном случае не имеет существенного

значения. Об этом свидетельствует идентичность характера испарения сульфидной и окисной форм меди из эталонов на пегматитовой основе, а также совпадение их аналитических графиков (фиг. 3). Интересно отметить, что международный стандарт—гранит G-I совпадает с этими графиками, что является дополнительным подтверждением правильности вывода.

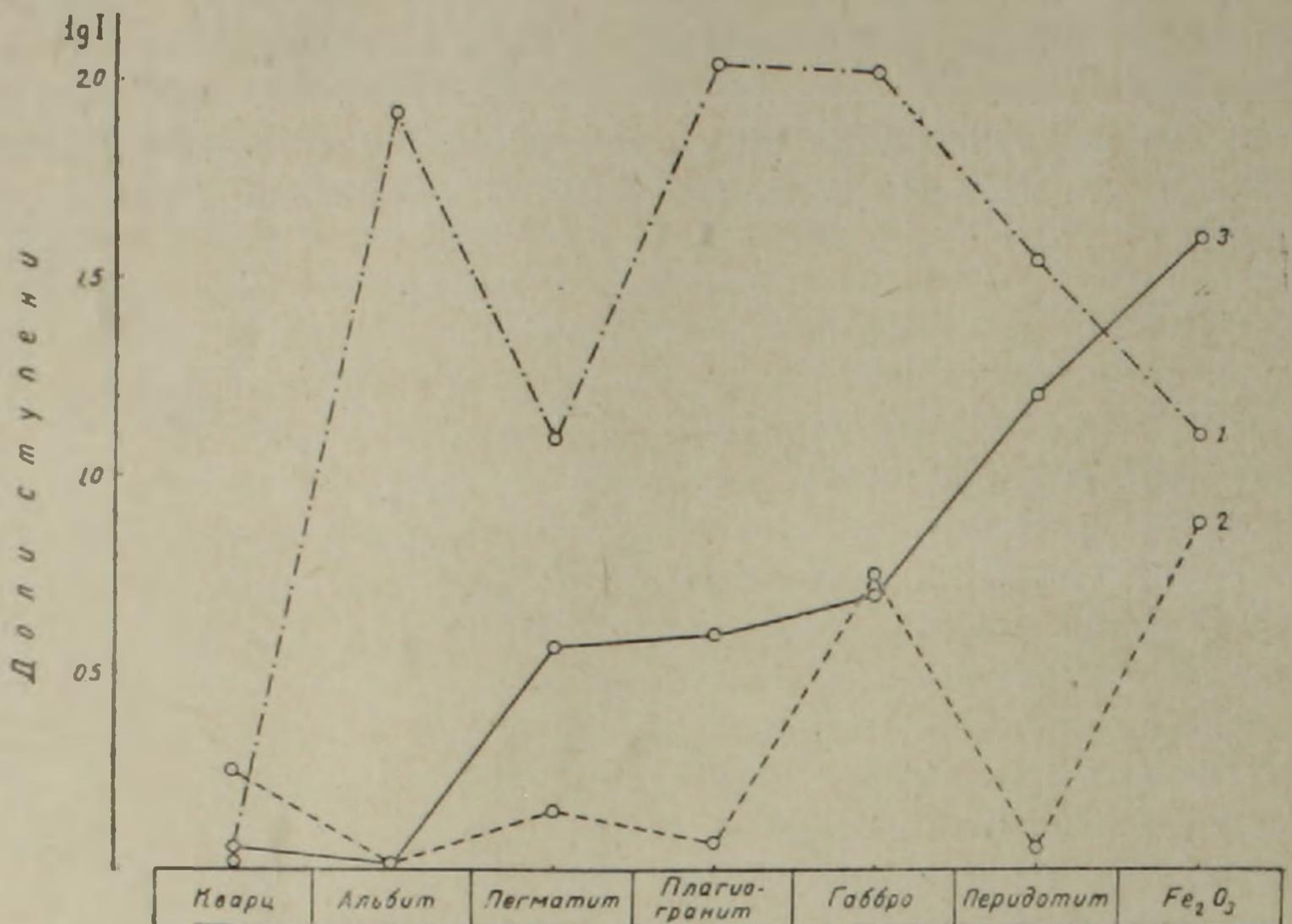


Фиг. 3, Градуировочные графики М. М. Клера, построенные по эталонам на пегматитовой основе: 1. Сульфид меди; 2. Окись меди; 3. Стандарт G—1.

Аналогично эксперименту с кварцем и альбитом выяснялось влияние состава рассмотренных выше основ на интенсивность спектральных линий меди при натуральном введении образцов и его нивелирование смешением (1 : 2) с буфером (1 ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 9$  ч.  $\text{SiO}_2 + 5$  ч. угольного порошка) [9] и использованием внутреннего стандарта ( $\text{AgNO}_3$ )\*. Градуировочные графики в координатах  $\lg I(n)$ ;  $\lg C$  для различных основ, при непосредственном введении, обнаруживают существенное смещение. Относительный сдвиг градуировочных графиков по средней точке, соответствующей концентрации 0,005% для линии меди 3273,96 Å представлен на фиг. 4.

Рассмотрение графика указывает, что при определении меди по эталонам на кварцевой основе результаты анализа для альбита, плагиогранита и габбро будут завышаться в среднем на один порядок. В то же время подтверждается вывод [8—10] об оптимальности пегматитовой основы для приготовления эталонов, так как в этом случае средняя для всех пород ошибка будет наименьшей.

\* Использование в качестве элемента сравнения серебра обусловлено его низким кларком и наличием удобной гомологической линии 3280, 68 Å.



Фиг. 4. Относительная интенсивность линии меди (3273,96 Å) в пробах разного состава: 1. Без буфера; 2. Смешано с буфером; 3. Смешано с буфером и использован внутренний стандарт.

При использовании буфера наблюдается нивелирование валового состава эталонов, в результате чего кривая разбавленных проб лежит значительно ниже натуральных (фиг. 4). Использование внутреннего стандарта почти полностью сближает пегматит, плагногранит и габбро, что обеспечивает правильность анализа гаммы пород от основных до кислых с помощью единых градуировочных графиков, построенных по эталонам на пегматитовой основе.

### В ы в о д ы

1. Определение содержания меди в породах различного состава (от основных до кислых) по эталонам на кварцевой основе приводит к завышению результатов примерно на один порядок. Поэтому при использовании результатов приближенно-количественных и полуколичественных определений необходимо указывать основу, на которой изготовлены эталоны, в противном случае результаты различных исследователей могут оказаться несопоставимыми.

2. Оптимальной основой для приготовления эталонов является пегматит следующего состава—60 ч. кварца+20 ч. микроклина+20 ч. альбита+1 ч. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3. Наибольшее нивелирование различий валового состава, в частности для кварца и альбита, достигается при разбавлении проб в отношении 1 : 2 буфером состава—1 ч. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+9 ч. SiO<sub>2</sub>+5 ч. угольного порошка, при применении в качестве внутреннего стандарта AgNO<sub>3</sub>. Ис-

пользование в качестве внутреннего стандарта более эффективных Mn и Ni может быть рекомендовано для проб с низким их содержанием ( $Ni \leq 0,06$ ,  $Mn \leq 0,1\%$ ).

4. Использование внутренних стандартов Mn и Ni в виде  $KMnO_4$  и  $Ni(SO_4)_2 \cdot (NH_4)_2 \cdot 6H_2O$  обнаруживает дополнительное буферирующее действие, обусловленное, вероятно, присутствием калия и группы  $NH_4$ .

5. Использование в качестве линии сравнения полусуммы почернений линий двух разных внутренних стандартов (Mn и Ni) можно рекомендовать для определения меди во всех типах пород (кроме ультраосновных), так как кривые испарения меди для них идентичны суммарным кривым испарения марганца и никеля.

6. Для обеспечения гомогенности распределения внутренних стандартов в буфере целесообразно вводить их в виде раствора, а не порошка.

7. Интенсивность линий меди не зависит от формы ее соединений (сульфидная или окисная).

Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

Поступила 6.1.1969

Գ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ռ. Լ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

ՊՂՆՁԻ ՍՊԵԿՏՐԱԿ ԳԾԵՐԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ  
ԿԱԶՄԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԱՅՆ ՎԵՐԱՑՆԵԼՈՒ ՈՒՂԻՆԵՐԸ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

1. Տարբեր կազմի ապարներում (հիմնայինից մինչև թթու), պղնձի պարունակության որոշումը քվարցային հիմք ունեցող էտալոններով բարձրացնում է արդյունքները մոտավորապես մեկ կարգով, այդ պատճառով մոտավոր-քանակական և կիսաքանական որոշումների արդյունքներն օգտագործելիս անհրաժեշտ է նշել հիմքը, որի վրա պատրաստված են էտալոնները:

2. էտալոնների պատրաստման համար օպտիմալ հիմք կարող է հանդիսանալ հետևյալ կազմի պիգմենտը՝

60 մ. քվարց + 20 մ. միկրոկլին + 20 մ. ալբիտ + 1 մ.  $Fe_2O_3$

3. Համախառն կազմության տատանումների ամենալավ հավասարեցումը, մասնավորապես քվարցի և ալբիտի համար, ստացվում է 1:2 հարաբերակցությամբ նմուշներին բուֆերի ավելացումով, որի կազմն է 1 մ.  $Na_2CO_3$  + 9 մ.  $SiO_2$  + 5 մ. ածխափոշի՝ որպես ներքին ստանդարտ կիրառվում է  $AgNO_3$ :

4. Mn և Ni ներքին ստանդարտների կիրառումը  $KMnO_4$  և  $Ni(SO_4)_2 \cdot (NH_4)_2 \cdot 6H_2O$  միացությունների ձևով, երևան է բերում լրացուցիչ բուֆերացնող երևույթներ:

5. ներքին ստանդարտների բաշխման միատարրությունը ապահովելու համար նպատակահարմար է նրանց ներմուծել լուծույթի, այլ ոչ թե փոշու ձևով:

6. Պղնձի սպեկտրալ դժերի ինտենսիվությունը կախված չէ նրա միացությունների բնույթից (սուլֆիդային կամ օքսիդային):

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Клер М. М. Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья, основанный на ослаблении интенсивности спектральных линий. Госгеолтехиздат. М., 1959.
2. Майборода И. К. К вопросу увеличения воспроизводимости спектрального анализа. «Заводская лаборатория», 1958, 24, № 6.
3. Перфильева Т. М. Методика количественного спектрографического определения меди. В сб. «Вопросы прикладной геохимии», вып. 1, М., «Недра», 1966.
4. Рабинович А. В., Смирнова Е. Я., Тарновская А. Н., Тимонина З. Г. Применение методов количественного спектрального анализа для выяснения особенностей поведения свинца и меди в интрузивных комплексах некоторых рудных районов Средней Азии. В сб. «Спектральный анализ в геологии и геохимии». М., «Наука», 1967.
5. Райхбаум Я. Д., Костюкова Е. С. Методика определения бериллия, скандия, ванадия, молибдена, олова и меди в рудах. Инструкция.
6. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолтехиздат. М., 1948.
7. Хохлов В. В. О влиянии состава проб на результаты полуколичественного спектрального анализа меди, мышьяка, свинца и сурьмы в горных породах. «Записки ЛГИ», т. XXXIII, вып. 2, 1958.
8. Хохлов В. В., Головенчиц Н. Я., Губанов В. А. О спектральном анализе горных пород при геохимических поисках. «Записки ЛГИ», т. LI, вып. 2, 1966.
9. Bastron H., Barnett P. R., Murata K. J. Method for the quantitative spectrochemical analysis of rocks, minerals, ores, and other materials by a powder D—C arc technique Geol. Surv. Bull. № 1084—G. 1960.
10. Gordon, Mackenzie Jr. and Murata K. J. Minor elements in Arkansas bauxite. Econ. Geology, v. 47, 1952.
11. Weber Jon N. Internal standartization with additive internal standart curves. Spectrochim. acta, 1960, 16, № 9.