

Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

Санкт-Петербургский государственный горный университет

Кафедра минералогии, кристаллографии и петрографии

**ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ,
ГОРНЫХ ПОРОД И РУД**

*Методические указания по выполнению лабораторных работ
для студентов специальностей 130306 и 130301*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2011**

УДК 550.8 (075.83)

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД: Методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов специальностей 130306 и 130301/ Санкт-Петербургский государственный горный ин-т. Сост.: *М.В. Морозов, Е.А. Васильев, Ю.Л. Гульбин, О.П. Матвеева, Д.А. Петров, В.В. Смоленский, В.Л. Уголков*, СПб, 2010. 67 с.

В методических указаниях излагается порядок и правила выполнения лабораторных работ по курсу «Лабораторные методы исследования минералов, горных пород и руд» студентами специальностей 130306 «Прикладная геохимия, петрология, минералогия» и 130301 «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых».

Научный редактор Ю.Б. Марин.

© Санкт-Петербургский горный институт им. Г.В.Плеханова, 2010 г.

ВВЕДЕНИЕ

Курс «Лабораторные методы исследования минералов, горных пород и руд» формирует базу знаний и практических навыков, необходимых для организации и проведения исследований вещественного состава геолого-минералогических объектов. Таким образом, данный курс является логическим завершением и практическим дополнением знаний, полученных студентами специальностей «Прикладная геохимия, петрология, минералогия» и «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых» в рамках теоретических курсов «Кристаллография», «Кристаллохимия», «Минералогия», «Петрография и петрология», «Литология», «Геохимия» и «Статистические методы обработки экспериментальных данных». Перед тем, как приступить к лабораторным работам, студенту рекомендуется повторить материал лекций по соответствующим дисциплинам в зависимости от конкретного объекта лабораторной работы (минеральный индивид, горная порода, технологическая проба и др.).

Исследование минералов, горных пород и руд основано на определении их физических и химических свойств, поэтому грамотное применение методов исследования совершенно невозможно при отсутствии систематических знаний по соответствующим разделам физики, химии, а также математики. Необходимо понимать, что конкретная реализация той или иной исследовательской методики зависит, помимо ее основной задачи (например, определение элементного состава, структурных свойств, фазового состава и др.), также от конкретных особенностей изучаемого вещества, индивидуализм которых может существенно влиять на порядок действий при лабораторном исследовании и интерпретацию его результатов. Минералоги и геологи, как исследователи природных материалов, не ограничены *a priori* определенным набором возможных изучаемых веществ и их свойств. Это означает, что квалифицированные специалисты данного профиля должны быть готовы к любым возможным вариациям химического состава и структурных особенностей изучаемого вещества, что требует наличия широкого кругозора по естественнонаучным, общетехническим и специальным дисципли-

нам.

Практическая важность данного курса определяется также и тем, что по его окончании студент должен быть готов к самостоятельному планированию, организации и выполнению собственных лабораторных исследований, проводимых в рамках курсовой работы по дисциплине «Лабораторные методы исследования минералов, горных пород и руд» (специальность 130306, VII семестр), а также бакалаврских, магистерских и дипломных работ и проектов.

1. ФОРМЫ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТ

Лабораторные занятия проводятся на современном дорогостоящем лабораторном оборудовании, поэтому число студентов, одновременно выполняющих лабораторную работу, ограничено количеством рабочих мест, оснащенных необходимыми приборами и материалами. В связи с этим на время занятия студенческая группа разбивается на бригады, каждая из которых выполняет отдельную лабораторную работу. В бригадах задания выполняются индивидуально.

В том случае, если лабораторная работа моделирует планирование эксперимента или обработку его результатов, она может быть проведена в форме деловой игры. Работы, непосредственно моделирующие аналитический процесс, имеют форму выполнения технологических инструкций.

2. ТЕМЫ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Студенты, проходящие обучение по специальности 130306 «Прикладная геохимия, петрология, минералогия» выполняют работы по настоящему курсу в течение V и VI семестров (всего 85 академических часов).

Студенты, проходящие обучение по специальности 130301 «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых» выполняют сокращенный курс лабораторных работ в течение VI семестра (34 ак. ч.). Ниже приводится возможный перечень лабораторных работ с указанием рекомендованного объема ра-

бот в академических часах для обеих специальностей. Конкретное наполнение занятий подлежит корректировке в зависимости от развития парка лабораторного оборудования и направлений исследований, являющихся перспективными для специализации студентов на старших курсах в рамках актуальных научно-исследовательских и хозяйственных работ.

3. СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторная работа № 1

Планирование лабораторного исследования

Цель: ознакомление с типичными задачами и методологией лабораторного исследования минералов, горных пород и руд, принципами определения последовательности этапов и требованиями к получаемым результатам.

Теоретические основы. Геолого-минералогическое исследование может преследовать **фундаментальные** цели, т.е. ставить задачу описания новых минеральных видов и геологических образований, изучения неизвестных ранее особенностей минералов и горных пород и их генезиса. Фундаментальные исследования закладывают базу знания, которая может быть использована для выявления и практического применения полезных для человека природных материалов. Кроме того, данный вид исследований позволяет находить способы решения новых типовых задач, т.е. тренирует специалистов, которые сталкиваются в своей повседневной работе с непредсказанными особенностями минералов и горных пород. Другая группа исследований – это **прикладные** работы, специфика и задачи которых зависят от конкретной отрасли экономической деятельности. Типичными прикладными направлениями исследований минерального вещества являются: геологическая съемка, прогноз, поиски, разведка и оценка месторождений полезных ископаемых, включая выявление типоморфных свойств минералов, оптимизация технологии и оценка качества минерального сырья, минералогическое материаловедение, геммология, инженерно-геологические и инженерно-экологические работы, биоминералогия, в т.ч. для решения задач медицины, изуче-

ние и сохранение материальной культуры человечества. Содержание исследования обычно складывается из решения нескольких типовых задач: изучение строения минерального агрегата, определение фазового (минерального) состава, определения элементного (иногда - изотопного) состава, изучение особенностей кристаллической структуры, определение важных для данной работы свойств и характеристик минерала или породы.

Для правильной интерпретации определяемых свойств минерала или породы важно оценить момент их возникновения в процессе формирования изучаемого объекта. Особенности конституции природного вещества могут быть **реликтовыми** (наследованными от объектов-предшественников), **сингенетическими** (синхронными определенному этапу), **постгенетическими** (соответствовать процессам изменения), а также являться **артефактами**, т.е. результатом воздействия человека, в частности, самого исследователя, и иногда даже возникать в процессе исследования.

В отличие от специалистов, изучающих синтетические материалы, геологи и минералоги сталкиваются со специфическими особенностями изучаемых объектов, которые могут сильно ограничивать методические возможности исследователя. К ним относятся неоднородность, ограниченное количество и возможность уничтожения исследуемого минерального вещества, несоответствие природных и лабораторных условий, в которых находится изучаемое вещество, а также необходимость дистанционного изучения объекта.

Решаемые задачи: определить методы анализа вещества, необходимые для достоверного решения поставленной научной или прикладной задачи, оценить объем и характер опробования, установить последовательность этапов работы, учитывая экспрессность и точность методов, а также изменение изучаемого материала в процессе исследования (дезинтеграция, изменение фазового состава, разрушение), спрогнозировать вид и содержание итоговых результатов исследования.

Исходный материал: задание в форме деловой игры (краткая характеристика изучаемого природного или технологического объекта и перечень задач исследования).

Представление результатов: блок-схема этапов работы с указани-

ем временных затрат, необходимого материального обеспечения и кратким описанием планируемых результатов.

Рекомендуемая литература:

Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. СПб: Анатолия, 2000. 432 с.

Кельнер Р. и др. Аналитическая химия: проблемы и подходы. В 2-х т. М.: Мир, АСТ, 2004. 608 с., 728 с.

Современные методы исследования минералов, горных пород и руд: Учеб. пособие. / Г.Н. Богданова, Р.Л. Бродская, В.В. Гавриленко и др. Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1997. 137 с.

Типоморфизм минералов: Справочник. М.: Недра, 1989. 559 с.

Лабораторная работа № 2 **Стратегия анализа химического состава**

Цель: ознакомление с возможностями и ограничениями методов анализа элементного, изотопного и молекулярного состава при минералогических и геохимических исследованиях, планирование комплексного исследования химического анализа и обеспечение достоверности полученных результатов.

Теоретические основы. Анализ химического состава включает в себя несколько направлений исследований, которые принципиально различаются по характеру изучаемого объекта, и, следовательно, отличаются методически и по характеру используемого оборудования. В геолого-минералогических исследованиях основным направлением химического анализа является **элементный** анализ, т.е. определение содержаний химических элементов в минералах, горных породах и рудах. Другим важным, но более узким направлением является определение состава **изотопов** химических элементов. Третье направление химического анализа – анализ **молекулярного** состава химических соединений, присутствующих в геохимических пробах в жидком либо газообразном состоянии.

Геологические образцы содержат, главным образом, твердые кристаллические вещества, что накладывает ограничения на применимость некоторых видов химического анализа, ряд которых ориентирован на жидкое состояние исследуемой пробы. В геолого-минералогической практике в настоящее время наиболее распространены инструментально-аналитические методы анализа элемент-

ного состава, главными из которых являются оптическая эмиссионная спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, и рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Основой для анализа благородных металлов является, как правило, пробирный анализ. Изотопный анализ производится посредством различных масс-спектрометрических методов. Специальные задачи решаются традиционными методами химического анализа растворов (т.н. «мокрая химия») или специальными физическими методами (например, методы нейтронной активации).

Поскольку каждый из методов основан на специфической реакции атомов, ионов или ядер химических элементов на физическое или химическое воздействие, существование единой универсальной методики анализа, позволяющей определять каждый химический элемент в произвольной концентрации и в любой среде, невозможно в принципе. Вследствие этого уровень профессионализма геохимика и минералога определяется знанием специфических черт каждого метода, которые диктуют возможность и целесообразность применения данного метода для решения конкретной задачи.

Задачи молекулярного анализа в геологии ограничены сравнительно узкими задачами изучения природных вод, углеводородов и объектов экологической геохимии. В этих целях используются специфические методы (хроматография, молекулярная масс-спектрометрия) либо методы, аналогичные структурно-ориентированным методам анализа минерального состава (колебательная спектроскопия, люминесценция и т.п.). Подробнее с применением данных методов целесообразнее знакомиться в рамках лабораторной работы «Стратегия минералогического анализа».

Решаемые задачи: выбрать оптимальный набор методов анализа для определения заданных особенностей химического состава (определяемые элементы, изотопы, соединения; ожидаемые уровни содержания) при определенных требованиях к качеству и условиям работы (количество анализируемых образцов (проб), точность анализа, экспрессность, необходимость сочетания с другими методами анализа, себестоимость и пр.).

Исходный материал: задание в форме деловой игры (краткая характеристика изучаемого природного или технологического объекта и перечень задач исследования).

Представление результатов: блок-схема этапов работы с указанием временных затрат, необходимого материального обеспечения и характеристикой планируемых результатов.

Рекомендуемая литература:

Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. СПб: Анатолия, 2000. 432 с.

Кельнер Р. и др. Аналитическая химия: проблемы и подходы. В 2-х т. М.: Мир, АСТ, 2004. 608 с., 728 с.

Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г.В. Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.

Оптимальный выбор методов изотопно-геохронологических и изотопно-геохимических исследований. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2007. 48 с.

Современные методы исследования минералов, горных пород и руд: Учеб. пособие. / Г.Н. Богданова, Р.Л. Бродская, В.В. Гавриленко и др. Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1997. 137 с.

Лабораторная работа № 3 **Стратегия минералогического анализа**

Цель: ознакомление с возможностями и ограничениями методов анализа фазового (минерального) состава горных пород и руд, планирование комплексного исследования и обеспечение достоверности полученных результатов.

Теоретические основы. Знание точного минерального состава горных пород и руд необходимо для решения многих фундаментальных (генезис) и прикладных (геофизика, инженерная геология и др.) задач геологии, не говоря об экономическом значении месторождений полезных ископаемых, т.к. элементом породы и руды является минерал, а не химический элемент. В этой связи минералогический анализ не менее важен, нежели химический. Однако выполнение его сопряжено с большими трудностями, т.к. само понятие «минерал» является неоднозначным, в отличие от понятия «химический элемент».

Сегодня минералогический анализ включает в себя набор различных по физическим основам методов изучения минерального вещества и не всегда может быть произведен количественно. Для

анализа минерального состава используют следующие методы: классический минералогический анализ мелких фракций, рентгенофазовый анализ, термический анализ (дифференциальный термический анализ – ДТА в сочетании с термогравитационным анализом – ТГ), спектроскопические методы (колебательная спектроскопия, люминесценция, оптическая спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия), оптическая микроскопия, электронная микроскопия в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом. Применимость метода для анализа минерального состава определяется физическим состоянием исходного образца (размер минеральных частиц, возможность и целесообразность дезинтеграции), физическими свойствами минералов, ограничивающими применение того или иного метода, необходимостью количественного анализа и требованиями к его точности, допустимостью разрушения образца, наличием полиморфных модификаций. Выбор методов минералогического анализа должен учитывать наличие потребности в параллельном получении данных об элементном составе и об иных особенностях изучаемых образцов.

Решаемые задачи: определить набор и последовательность применения методов минералогического анализа для эффективного качественного и количественного определения минерального состава горной породы, руды, технологической пробы.

Исходный материал: задание в форме деловой игры (краткая характеристика изучаемого природного или технологического объекта и перечень задач исследования).

Представление результатов: блок-схема этапов работы с указанием временных затрат, необходимого материального обеспечения и характеристикой планируемых результатов.

Рекомендуемая литература:

Бергер М.Г. Терригенная минералогия. М.: Недра, 1986. 227 с.

Гинзбург А.И. Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ / А.И. Гинзбург, В.И. Кузьмин, Г.А. Сидоренко. М.: Недра, 1981. 239 с.

Джонс М. Прикладная минералогия. Количественный подход. / М. Джонс, П. Мейриг. М.: Недра, 1991. 387 с.

Кельнер Р. и др. Аналитическая химия: проблемы и подходы. В 2-х т. М.: Мир, АСТ, 2004. 608 с., 728 с.

Методы минералогических исследований: Справочник. / Под ред. А.И. Гинзбурга. М.: Недра, 1985. 480 с.

Современные методы исследования минералов, горных пород и руд: Учеб. пособие. / Г.Н. Богданова, Р.Л. Бродская, В.В. Гавриленко и др. Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1997. 137 с.

Технологическая оценка минерального сырья. Методы исследований: Справочник / Под ред П.Е. Остапенко. М.: Недра, 1990. 263 с.

Типоморфизм минералов: Справочник / Под ред. Л.В. Чернышевой. М.: Недра, 1989. 559 с.

Чуева М.Н. Минералогический анализ шлихов и рудных концентратов. М., 1950. 180 с.

Лабораторная работа № 4 ***Геохимическое и минералогическое опробование***

Цель: ознакомление с методиками оценки надежной массы пробы при геохимическом и минералогическом опробовании.

Теоретические основы. Анализ вещественного состава геолого-минералогических объектов основан на выборе для исследования небольшой части объекта, изучаемые свойства которой принимаются представительными, т.е. соответствующие ожидаемым свойствам объекта в целом. Исследуемую часть объекта обычно называют пробой, а процесс ее отбора, соответственно, опробованием. Необходимость опробования связана как с невозможностью и ненужностью анализа объекта целиком, так и с ограничением максимального количества вещества (аналитического препарата), которое может быть непосредственно подвергнуто изучению. В связи с этим опробование как правило происходит в две стадии. Сперва от изучаемого объекта отбирается (обычно – в полевых условиях) т.н. первичная проба, надежно характеризующая требуемые свойства объекта (например, содержания химических элементов). Затем (обычно – в камеральных условиях) из первичной пробы отделяется представительная малая часть (вторичная проба), которая целиком используется для проведения анализа. При первичном опробовании размер пробы лимитирован главным образом размером структурно-текстурных неоднородностей горной породы, который должны в одинаковой пропорции присутствовать как в исходном объекте, так и в первичной пробе. В связи с ограниченными возможностями транспортировки и хранения проб масса первичной пробы должна быть минимальной, но достаточной для того, чтобы проба являлась

представительной (т.н. надежная масса). При вторичном опробовании неоднородности вещества могут быть минимизированы за счет его механической дезинтеграции, перемешивания и других способов гомогенизации, поэтому вторичное опробование лимитируется возможностями и требованиями конкретной аналитической методики.

В соответствии с законом распространения неточностей, качество результата анализа не может быть выше качества, обусловленного опробованием и подготовкой пробы для анализа. При этом неточность опробования достигает 60 %, а неточность пробоподготовки – 30 %.

Для определения массы надежной пробы используют эмпирические уравнения, предложенные различными авторами для решения задач геохимического или минералогического опробования.

В первом случае распространение получила формула П.М. Гая:

$$\frac{ML}{L-M} = \frac{Cd^3}{\sigma^2} \text{ или, упрощенно } M = \frac{Cd^3}{\sigma^2},$$

где M – масса надежной пробы (г); L – общая масса опробуемого образца (г); C – константа опробования, ($\text{г}/\text{см}^3$), которая зависит от формы и размеров частиц, содержания ценного минерала и степени вскрытия пробы; d – максимальный диаметр частиц в опробуемом материале (см); σ^2 – допустимая неточность анализа. Константа опробования рассчитывается по формуле:

$$C = fglm,$$

где f – фактор формы (обычно принимается равным 0,5, для золотых руд – 0,3); g – фактор разброса размеров частиц (варьирует от 0,25 до 1,0); l – фактор свободы (0 для гомогенного материала, 1,0 для абсолютно гетерогенного материала); m – фактор минерального состава, который определяется как

$$m = \frac{1-a}{a} [(1-a)r + at],$$

где r – средняя плотность ценного минерала; t – средняя плотность пустой породы; a – среднее содержание частиц минерала в опробуемом материале.

Для задач минералогического анализа часто применяется

формула Ричардса-Чечотта:

$$M = 100Kd^2,$$

где K – эмпирический табличный коэффициент (варьирует от 0,02 до 1,0 в зависимости от содержаний полезных компонентов, крупности зерен и минералов и их концентрации).

Формула, модифицированная Демондом и Хальфердалем имеет вид:

$$M = 100Kd^n,$$

где n – эмпирический показатель, учитывающий потери при измельчении (от 1,5 для хрупких и рыхлых пород до 2,7 для плотных и вязких).

Решаемые задачи: рассчитать надежную массу пробы, необходимую для проведения химического элементного или минералогического анализа.

Исходный материал: расчетные задания, содержащие минералогическую петрографическую характеристику образца, цель анализа, точность анализа (для геохимического исследования) или требуемая масса пробы (для минералогического анализа); таблицы эмпирических коэффициентов для формул опробования.

Порядок выполнения. 1. Получить задание у преподавателя.

2. Определить формулу расчета надежной массы пробы.

3. Исходя из характеристики объекта опробования и требований к результатам анализа, подобрать соответствующие константы.

4. Рассчитать надежную массу пробы.

Представление результатов: Отчет по лабораторной работе должен содержать краткую минералогическую петрографическую характеристику объекта опробования, описание цели и задач работы, обоснование выбора формулы и использованных коэффициентов, рассчитанную массу надежной пробы.

Рекомендуемая литература:

Бергер М.Г. Терригенная минералогия. М.: Недра, 1986. 227 с.

Гинзбург А.И. Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ / А.И. Гинзбург, В.И. Кузьмин, Г.А. Сидоренко. М.: Недра, 1981. 239 с.

Джонс М. Прикладная минералогия. Количественный подход. / М. Джонс, П. Мейриг. М.: Недра, 1991. 387 с.

Кельнер Р. и др. Аналитическая химия: проблемы и подходы. В 2-х т. М.: Мир, АСТ, 2004. 608 с., 728 с.

Методы минералогических исследований: Справочник. / Под ред. А.И. Гинзбурга. М.: Недра, 1985. 480 с.

Современные методы исследования минералов, горных пород и руд: Учеб. пособие. / Г.Н. Богданова, Р.Л. Бродская, В.В. Гавриленко и др. Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1997. 137 с.

Технологическая оценка минерального сырья. Методы исследований: Справочник / Под ред П.Е.Остапенко. М.: Недра, 1990. 263 с.

Типоморфизм минералов: Справочник / Под ред. Л.В.Чернышевой. М.: Недра, 1989. 559 с.

Лабораторная работа № 5 **Сепарация минералов и минералогический анализ**

Цель: ознакомление с основами сепарации минералов и овладение навыками минералогического анализа рыхлых проб.

Теоретические основы. Шлихами называют концентраты рыхлых природных отложений, полученные при отмывке в воде и обогащенные тяжелыми минералами. Искусственный шлик, полученный путем дробления монолитной породы, называется **протолочкой**. Состав шлиха может быть охарактеризован как качественно (какие минералы в нем встречаются), так и количественно (какую весовую или объемную часть шлиха составляет каждый минерал). Соответственно, речь идет о **качественном** либо **количественном** минералогическом анализе. Для удобства и большей точности минералогического анализа проба подвергается разделению по классам крупности (ситовой анализ) и по магнитным свойствам (на магнитную, электромагнитную и немагнитную фракцию)

Решаемые задачи: проведение ситового анализа и выделение фракции, пригодной для минералогического анализа; разделение выбранной фракции по магнитным свойствам; диагностика минералов и количественный минералогический анализ.

Исходный материал: рыхлые пробы (шлихи) из учебной коллекции.

Лабораторное обеспечение: наборы минералогических сит, стекла, деревянные иглы, магниты ручные (РМЧ), электромагнит (УЭМ-1), стереологические микроскопы (МБС-10).

Объем работы: работа выполняется в течение 4-х академических часов.

Порядок выполнения. 1. Подготовка к выполнению работы: изготовить три пакета из кальки (для магнитной, электромагнитной и немагнитной фракции) и подписать их. Получение шлиха от преподавателя.

2. Ситовой анализ. С помощью колонны минералогических сит из шлиха выделяется класс крупности, большинство сростков в котором вскрыты, т.е. зерна являются мономинеральными (обычно выбирают класс $-0,5+0,25$ или $-1+0,5$). Дальнейшая работа производится с выбранной фракцией. После завершения ситового анализа сита следует очистить от застрявших зерен.

3. Магнитная сепарация (осуществляется ручным магнитом). Выделенная магнитная фракция помещается в отдельный пакет.

4. Электромагнитная сепарация (осуществляется на универсальном электромагните УЭМ-1 под наблюдением преподавателя). Проводится до полного разделения немагнитной и электромагнитной фракции, которые помещаются в соответствующие пакеты. После завершения сепарации следует тщательно убрать рабочее место.

5. Качественный минералогический анализ выделенных фракций. Проводится под стереомикроскопом («бинокляром»). Минералы диагностируются по морфологии, окатанности, цвету, прозрачности, спайности, ковкости, хрупкости, цвету черты (при растирании) и твердости. При необходимости проводятся качественные химические реакции и проверка люминесценции. Рекомендуется использование справочной литературы по диагностике минералов. Для всех манипуляций с зернами под микроскопом используются острые деревянные иглы.

6. Количественный минералогический анализ. Оценивается соотношение в пробе магнитной, электромагнитной и немагнитной фракций (визуально). Затем в каждой фракции производится подсчет содержания каждого минерала (по числу зерен минерала на 100 случайно выбранных зерен фракции).

Представление результатов: Отчет по лабораторной работе должен содержать: краткое описание цели и задач работы; описание применяемых в работе методов сепарации и их назначение; результаты качественного анализа: список минералов каждой фракции с указанием характерных свойств; результаты количественного анали-

за: состав каждой фракции (в виде круговых диаграмм) и соотношение фракций в пробе.

Рекомендуемая литература:

Чуева М.Н. Минералогический анализ шлихов и рудных концентратов. М., 1950. 180 с.

Лабораторная работа № 6

Количественный минералогический (модальный) анализ горных пород под микроскопом

Цель: овладение навыками количественного минералогического анализа в шлифах.

Теоретические основы. Одна из задач, с которой геологи сталкиваются при изучении горных пород, состоит в количественной оценке содержания минералов, слагающих породу. Эта задача получила название модального анализа. «Модой» в данном контексте называется объемная доля, выражающая наблюдаемое содержание зерен данного минерала в агрегате. Последняя противопоставляется «норме», характеризующей минеральный состав, полученный путем петрохимических пересчетов.

Хотя по своему содержанию модальный анализ является анализом вещественного состава пород, в его основе лежат морфометрические исследования. Они опираются на известный в геометрии принцип Кавальери, позволяющий рассматривать плоские фигуры в качестве набора бесконечного числа параллельных линий, а объемные тела – в виде набора параллельных плоскостей. Использование данного принципа позволяет без всякой потери информации (если речь идет об однородной изотропной текстуре) заменять измерение площадей измерением отрезков прямых, а измерение объемов – измерением площадей.

Впервые подобный подход был применен для минералогических исследований французским петрографом М. Делессом, предложившим так называемый планиметрический способ измерения мод. Как явствует из названия, речь идет об измерении площадей, занимаемых каждым минералом в полированных срезах агрегата. Впоследствии этот метод был усовершенствован А. Розивалем, обосновавшим возможность оценки объемной доли минерала в гор-

ной породе посредством измерения суммарной длины отрезков прямых, проходящих через зерна данного минерала в плоском сечении породы. Позже линейный метод А. Розиваля был усовершенствован русским петрографом А. Глаголевым, предложившим способ оценки фазового состава пород путем подсчета доли точек, равномерно распределенных по площади шлифа и попадающих на данную фазу. В законченном виде теория модального анализа была рассмотрена в книге американского петрографа Ф. Чейза (1956).

Согласно Ф. Чейзу, при условии, что текстура агрегата однородна и изотропна, площадные, линейные или точечные доли минеральных фаз в его случайном сечении считаются состоятельными оценками объемного содержания минералов. (Состоятельной называют статистическую оценку, которая при увеличении объема выборки стремится по вероятности к оцениваемому параметру, а ее дисперсия стремится к нулю). Разумеется, для получения состоятельных оценок необходимо, чтобы площадь сечения была представительной для изучаемой структуры. Для текстурированных образцов с полосчатой (трахитоидной, сланцеватой и т.п.) текстурой получение состоятельных оценок требует использования одного или нескольких ориентированных сечений.

Точное измерение площадных, линейных или точечных долей минералов в агрегате осуществляется с помощью оптико-механических или телеметрических устройств. К числу первых относится минералогическое интеграционное устройство (МИУ-5М) фирмы ЛОМО (Санкт-Петербург). Данный прибор представляет собой поляризационный микроскоп, оснащенный подвижным механизированным предметным столиком и приспособлением для полуавтоматического измерения структурных параметров пород и руд в прозрачных и полированных шлифах. С помощью этого приспособления наблюдатель сканирует шлиф (т.е. ведет наблюдение вдоль серии параллельных линий, передвигая предметный столик). Одновременно он нажатием специальных кнопок фиксирует пересечение окулярным крестом контактов между минеральными зернами. Таким образом в запоминающее устройство вводятся линейные доли минеральных зерен разного состава; после их суммирования прибор выдает окончательный результат - процентное содержание минера-

лов в агрегате.

Другой подход к решению задачи состоит в использовании видеоанализаторов изображений. С помощью этих устройств, объединяющих поляризационный микроскоп и цифровую камеру высокого разрешения, изображение петрографического шлифа вводится в компьютер. Модальный анализ в этом случае сводится к измерению площадей, занимаемых каждой минеральной фазой на оцифрованном изображении. Измерения производятся с помощью специальных программ в автоматическом режиме.

Независимо от способа измерений точность модального анализа зависит в первую очередь от числа наблюдаемых сечений зерен. При использовании видеоанализаторов, главным фактором, влияющим на точность, служит качество цифровой модели изображения шлифа. Еще одной причиной погрешности определения объемной доли выступает неоднородность структуры образца. Эта погрешность может быть оценена с помощью статистических методов.

Решаемые задачи: с помощью видеоанализатора изображений «ВидеоТест» определить содержания главных породообразующих минералов в образце кристаллической породы

Исходный материал: стандартный шлиф магматической или метаморфической породы, содержащей темноцветные минералы (роговую обманку, биотит и т.п.).

Лабораторное обеспечение: оптический поляризационный микроскоп проходящего света, оснащенный компьютерной системой захвата изображения, ПО «ВидеоТест 4.0».

Порядок выполнения. Включить микроскоп и выбрать участок шлифа для измерений. Переключить микроскоп в режим работы с камерой. Запустить на компьютере программу «ВидеоТест 4.0». С помощью выпадающего меню **Инструменты** выбрать опцию **Модальный анализ**. С помощью кнопки **Ввести изображение** открыть окно с телевизионным изображением шлифа.

Вывести из поля зрения анализатор, с помощью фокусировочного механизма и регулятора освещенности микроскопа добиться оптимального качества изображения. Если поле зрения слишком мало или слишком велико, заменить объектив. При необходимости с помощью кнопки **Установки** диалогового окна отрегулировать ба-

ланс цветов. Затем, нажав на кнопку **ОК**, загрузить изображение в программу.

Полученное бинарное изображение представляет собой цифровую модель, в основе которой лежит гистограмма яркости. Горизонтальным диапазонам этой гистограммы (**классам**) соответствуют области изображения с различной яркостью (**фазы**). Количество, цвет и названия **классов** могут задаваться пользователем с помощью кнопок и выпадающих меню одноименного фрейма.

Для задания границ между классами с помощью кнопки **Мультиоконный режим** (кнопки с вертикальной чертой, расположенной левее кнопок минимизации и свертывания окна программы) вывести на экран, наряду с бинарным, исходное изображение. Перемещая мышью подвижные элементы, расположенные под гистограммой, добиться максимального соответствия между двумя изображениями. Удостовериться в отсутствии пересечения между **классами** и нажать кнопку **ОК** для автоматического измерения площадей, занимаемых **фазами**.

В появившемся диалоговом окне **Продолжить работу?** нажать кнопку **Да**. Выбрать для исследования новый участок шлифа и загрузить его в программу. Сравнить между собой бинарное и исходное изображения, при необходимости уточнить границы между **классами**. Нажать кнопку **ОК** для повторного измерения.

Действуя аналогичным образом, обработать еще несколько изображений. В конце сессии на предложение **Продолжить работу?** ответить **Нет**.

С помощью выпадающего меню **Окна/Показать или Спрятать/Табл. Классов** и закладки **Статистика** появившегося окна открыть таблицу с результатами измерений. С помощью контекстного меню окна (опция **Данные**) открыть диалоговое окно **Установки таблицы классов**. Во фрейме **Кадры** закладки **Данные** диалогового окна снять галочки всех строк, кроме строки **Изображение 1**. С помощью кнопки **Применить** вывести на экран результаты измерений на первом изображении. Действуя аналогичным образом, вывести на экран результаты измерений на втором, третьем изображениях и т.д.

Для оценки точности выполненного анализа выписать в виде таблицы оценки объемной доли какого-либо минерала в породе, полученные на основе первого изображения, второго изображения и т.д.

Изображение 1	X_1
Изображение 2	X_2
Изображение 3	X_3
.....
Изображение N	X_N

Рассчитать средние

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n},$$

«исправленные» стандартные отклонения

$$s_n = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_n)^2}{n-1},$$

стандартные отклонения средних

$$s(\bar{X}_n) = \frac{s_n}{\sqrt{n}},$$

где $n = 1, 2 \dots N$.

Построить график зависимости $s_n(\bar{X})$ от n . Рассчитать точность выполненного анализа по формуле:

$$\delta = t_{0.05;k} s(\bar{X}_n),$$

где $t_{0.05;k}$ – критическая точка распределения Стьюдента для уровня значимости $\alpha = 0.05$ и $k = N - 1$ числа степеней свободы.

Представление результатов: отчет о работе должен содержать краткое минералого-петрографическое описание шлифа, результаты модального анализа и статистическую оценку точности измеренных

значений.

Рекомендуемая литература:

Гульбин Ю.Л. Методы количественного анализа и моделирование структуры минеральных агрегатов. СПб: Изд.СПГТИ, 2004. 147 с.

Лабораторная работа № 7

Гранулометрический анализ горных пород под микроскопом

Цель: овладение навыками гранулометрического анализа на основе изучения шлифа горной породы.

Теоретические основы. Строение горной породы во многом определяется размером слагающих ее минеральных зерен. В зависимости от их среднего размера и степени неравнозернистости выделяются различные типы петрографических структур. Количественный подход к проблеме требует знания распределения зерен по размерам. Построение таких распределений является предметом гранулометрического анализа.

Существует несколько методов гранулометрических исследований. При изучении структуры рыхлых осадков, когда можно разделить породу на отдельные зерна, используются ситовой и гидравлический методы. Первый применяется для гранулометрического анализа обломочных (песчано-алевритовых), второй – глинистых пород. При изучении структуры кристаллических пород и руд, когда корректная дезинтеграция агрегатов затруднительна, на первый план выходит морфометрический метод.

Основу морфометрического метода гранулометрического анализа составляют измерения линейных размеров случайных сечений минеральных зерен. Учитывая неправильную форму последних, в качестве размеров могут фигурировать:

- максимальная длина;
- длина случайной хорды (длина отрезка случайной прямой, отсекаемой контуром плоского зерна);
- средний диаметр Фере (средняя проекция сечения на направления, образующие с осью X углы, кратные заданному);
- эквивалентный диаметр (диаметр круга, равновеликого по площади наблюдаемому сечению).

Выбор того или иного размера произволен, поскольку все они связаны линейными соотношениями. Во многом этот выбор диктуется методом, выбранным для измерений, или особенностями изучаемой структуры: например, при использовании устройства МИУ-5М, реализующего принцип сканирования шлифа вдоль серии параллельных прямых, измеряется длина случайной хорды; при измерении размеров зерен сложной формы – эквивалентный диаметр, и т.д.

Результаты измерений используются для построения гистограмм размеров сечений. С этой целью ось линейных размеров делят на частичные интервалы равной длины в арифметическом или логарифмическом масштабе. Для уточнения числа интервалов k используют формулу Стерджесса $k = 1 + 3.22 \lg N$, где N – число измерений. Далее подсчитывают частоты сечений, попадающих в выбранные интервалы и приходящихся на 1 см^2 шлифа.

Следующий шаг связан с решением проблемы перехода от распределения размеров сечений к распределению размеров самих зерен. То, что такая проблема существует, показывает уже элементарный пример шаров разного диаметра, случайным образом распределенных в пространстве. Наверное, можно утверждать, что: 1) диаметр случайного сечения произвольного шара меньше его истинного диаметра, 2) вероятность сечения шара малого диаметра меньше вероятности сечения шара большого диаметра. Следовательно распределение диаметров сечений отличается от распределения диаметров шаров. Различие между двумя видами распределений станет еще большим, если шары заменить объектами любой другой формы.

Для перехода от «кажущегося» к истинному гранулометрическому распределению полученные данные пересчитываются на основе теории геометрических вероятностей в рамках процедуры, называемой «стереологической реконструкцией». Простейший (и поэтому приближенный) способ стереологической реконструкции основан на использовании формулы

$$n_j^r = (n_j^R)^{1.5},$$

где n_j^r – частота встречаемости зерен размерного класса j (см^3); n_j^R – частота встречаемости сечений того же класса (см^2). Более точный метод требует решения системы линейных уравнений

$$n_i^R = \sum_{j=i}^q n_j^r p_{q+i-j} r_j, \quad i = 1, 2, \dots, q,$$

где r_j – верхняя граница размерного класса j ; p_i – вероятность попадания случайного сечения выпуклого тела, аппроксимирующего форму зерен, в заданный размерный класс. Система решается относительно n_j^r методом последовательных подстановок при условии, что для группирования частот выбрана геометрическая шкала размерных интервалов.

Результаты стереологической реконструкции используются для построения гистограммы и графика функции распределения размеров зерен, а так же для расчета оценок параметров гранулометрических распределений (среднего размера, среднеквадратичного отклонения, показателей асимметрии и эксцесса, числа зерен в единичном объеме агрегата и т.д.). Точность оценок зависит от числа измеренных сечений. Например, при $N = 200$ стандартная погрешность оценки \bar{r} составляет в среднем 8-10%, сдвиг относительно истинного значения параметра – 2-7%, при $N = 1000$ значения тех же величин уменьшаются до 2-4 и 1-2%.

Решаемые задачи: с помощью видеоанализатора изображений «ВидеоТест» выполнить измерения размеров зерен в агрегате; построить гистограмму и оценить параметры гранулометрического распределения.

Исходный материал: шлиф магматической породы с вкрапленностью рудного минерала.

Лабораторное обеспечение: оптический поляризационный микроскоп проходящего света, оснащенный компьютерной системой захвата изображения, ПО «ВидеоТест 4.0».

Порядок выполнения. Включить микроскоп и выбрать участок шлифа для измерений. Запустить программу «ВидеоТест».

В выпадающем меню **Инструменты** выбрать опцию **Нет методики**. Открыть телевизионное окно, подобрать нужное увеличение и загрузить изображение в программу. С помощью выпадающего меню **Измерения/Калибровка** открыть окно со списком калибровок, т.е. соотношений между числом пикселей изображения и длиной, выраженной в мкм или мм. Щелчком мыши активизировать калибровку, соответствующую выбранному объективу, и нажать кнопку **ОК**. Закрыть изображение.

С помощью выпадающего меню **Инструменты** выбрать опцию **Гранулометрический анализ**. Снова открыть окно с телевизионным изображением, вывести из поля зрения анализатор и добиться максимальной контрастности изображения, регулируя освещенность шлифа. Загрузить изображение в программу.

Перевести программу в многооконный режим. С помощью движков гистограммы яркости добиться наилучшего соответствия между изображением зерен анализируемой фазы (например, зерен рудного минерала) и рисунком **объектов** цифровой модели (по умолчанию, **объектами** выступают участки бинарного изображения, окрашенные в желтый цвет). Нажать кнопку **ОК** для морфологического преобразования **объектов**.

Морфологические преобразования включают ряд операций, выполняемых в автоматическом режиме, с помощью которых бинарное изображение подготавливается для измерений. В ходе морфологических преобразований могут подавляться шумы (удаляться объекты, размеры которых меньше заданного), проводиться границы между контактирующими **объектами**, заполняться «пустоты» внутри **объектов** и т.д.

После завершения преобразований на экране появляется информационное окно **Сообщения** с предложением **Редактировать изображение**. На этом этапе пользователь получает возможность «вручную» исправить ошибки, допущенные программой. Для редактирования используются инструменты, активируемые кнопками панели **Рамки и Объекты**. Инструмент **Выбор объекта** предназначен для выделения **объектов** (нажатие клавиши **Del** на клавиатуре удаляет выделенный **объект**). Инструменты **Ручное Разделение** и **Нанесение маски объекта** используются для разделения или объеди-

нения двух **объектов**. Инструмент **Отброс от рамки** применяется для исключения **объектов**, пересеченных рамкой изображения (последняя операция обычно выполняется автоматически на следующем этапе обработки изображения).

Завершив редактирование, следует нажать кнопку **Продолжить** для автоматического измерения размера (максимальной длины) объектов. В появившемся диалоговом окне **Продолжить работу?** нажать кнопку **Да**. Выбрать для исследования новый участок шлифа, загрузить его в программу и приступить к обработке следующего изображения, потом еще одного и т.д. В конце сессии на предложение **Продолжить работу?** ответить **Нет**.

Открыть окно **Табл. Классов**. Для построения гистограммы размеров сечений зерен и расчета статистических параметров гранулометрического распределения на закладке **Классы** открыть контекстное меню и выбрать опцию **Автоматическое деление**. Далее перейти на закладку **Диаграмма**, вновь открыть контекстное меню и выбрать опцию **Данные**. В открывшемся диалоговом окне на закладке **Диаграмма** указать **Название оси Y** (% кол-ва), на закладке **Параметры** указать дополнительные параметры (количество измеренных объектов, стандартное отклонение и др.), на закладке **Деление** уточнить **Количество** (размерных классов гистограммы), после чего нажать кнопку **ОК**. Познакомится с результатами вычислений. Особое внимание обратить на количество измеренных зерен (их число должно быть не менее 200-300).

Перейти на закладку **Статистика**. Последовательно скопировать в буфер и вставить в электронные таблицы Excel сначала столбец **Среднее** (включающий середины размерных интервалов), затем столбец **Кол-во** (включающий частоты встречаемости объектов разных размерных классов). Для приближенной стереологической реконструкции данных возвести каждую частоту в степень 1.5 и построить гистограмму реконструированных размеров зерен. Сравнить эту гистограмму с ранее построенной гистограммой размеров сечений зерен.

Представление результатов: отчет о работе должен содержать краткое минералого-петрографическое описание шлифа, построенные гистограммы и выводы о характере статистического распреде-

ления зерен в породе.

Рекомендуемая литература:

Гульбин Ю.Л. Методы количественного анализа и моделирование структуры минеральных агрегатов. СПб: Изд.СПГТИ, 2004. 147 с.

Лабораторная работа № 8
Оценка формы минеральных зерен в горных породах
под микроскопом

Цель: овладение навыками морфометрического анализа минерального агрегата.

Теоретические основы. Минеральные индивиды в агрегатах магматического и метаморфического генезиса часто обладают сложной, неправильной формой, возникающей как результат взаимного приспособления зародышей в ходе массовой кристаллизации. В ограничении подобных индивидов участвуют высокосимвольные негебитусные грани. Подобные индивиды не являются правильными многогранниками и не могут быть удовлетворительно описаны в терминах геометрической кристаллографии.

В осадочных породах мы имеем дело со некристаллографическими формами зерен, причиной появления которых служат процессы выветривания. Широким развитием здесь пользуются обломочные частицы, угловатая форма которых видоизменяется в ходе механического истирания или абразии, а так же зерна, подвергшиеся интенсивной коррозии в ходе диагенеза и характеризующиеся извилистыми очертаниями.

И в том, и в другом случае форма зерен несет важную информацию о процессах петрогенеза. Для ее количественной характеристики используют безразмерные показатели, равные отношению характерных размеров случайного сечения (или максимальной проекции) минерального зерна, возведенных в некоторые степени. Эти показатели получили название дескрипторов формы.

Примерами дескрипторов формы являются:

1. Коэффициент неравноосности, равный отношению длин большой и малой осей контура плоского зерна и служащий мерой его удлиненности

$$\Phi_1 = \frac{b}{a}, \quad b > a.$$

2. Коэффициент сферичности или фактор формы, определяемый из отношения периметра круга, равновеликого изучаемому контуру, к периметру самого контура

$$\Phi_2 = \frac{P'}{P} = \frac{2\pi R}{P} = \frac{2\pi\sqrt{S}}{P\sqrt{\pi}} = 3.545 \frac{\sqrt{S}}{P}.$$

Поскольку из всех правильных фигур одинаковой площади круг обладает минимальным периметром, фактор формы монотонно убывает от 1 (круг) до 0.777 (треугольник). В случае сечений неправильной формы этот дескриптор принимает меньшие значения (стремится к 0 по мере роста извилистости контура)

3. Коэффициент округлости Ваделла, определяемый соотношением

$$W = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{r_i}{R},$$

где r_i - радиусы кривизны неровностей контура зерна; R - радиус круга, вписанного в контур; N - число неровностей. Этот коэффициент монотонно возрастает от 0 до 1 и может служить количественной мерой окатанности (или скругленности острых углов сечения).

Рассмотренные дескрипторы дают интегральное (обобщенное) описание формы зерен. Более детальное изучение геометрии зеренных границ требует учета разномасштабных морфологических элементов, определяющих структурную организацию границы: локальных неоднородностей, различимых в области малых линейных размеров и глобальных неоднородностей, масштаб проявления которых сопоставим с размерами самих зерен. К первой категории относятся детали строения минерального контура (неровность, шероховатость, сутурность), к второй категории - компоненты формы, отвечающие за облик зёрен (сферичность, угловатость, удлиненность). Для их количественной характеристики используют дескрипторы Фурье (гармонические составляющие границы) и фрактальную размерность.

Независимо от вида дескриптора в ходе морфометрического анализа ставится задача оценки среднего значения и вариации показателя формы зерен в агрегате. С этой целью по данным измерений строится гистограмма и рассчитываются статистические характеристики распределения значений дескриптора.

Решаемые задачи: с помощью видеоанализатора изображений «ВидеоТест» выполнить количественный анализ формы зерен в породе и рассчитать средние значения дескрипторов формы.

Исходный материал: пробы рыхлой обломочной породы (песка).

Лабораторное обеспечение: оптический поляризационный микроскоп проходящего света, оснащенный компьютерной системой захвата изображения, ПО «ВидеоТест 4.0».

Порядок выполнения. Рассыпать песок из первой пробы тонким слоем на покровном стекле (так, чтобы песчинки возможно меньше соприкасались друг с другом). Включить и настроить микроскоп, выбрать подходящий участок препарата для наблюдений. Запустить программу «ВидеоТест». Открыть телевизионное окно, подобрать нужное увеличение и загрузить изображение в программу. Задать калибровку, соответствующую выбранному объективу. Закрыть изображение.

С помощью выпадающего меню **Инструменты** выбрать опцию **Анализ формы зерен**. Загрузить изображение препарата в программу. Перевести программу в мультиоконный режим. Отредактировать бинарное изображение с помощью гистограммы яркости и нажать кнопку **ОК** для морфологического преобразования **объектов**. После появления приглашения **Редактировать изображение** продолжить редактирование бинарного изображения с помощью инструментов панели **Рамки и Объекты**. После окончания редактирования нажать кнопку **Продолжить** для автоматического измерения дескрипторов формы зерен.

Действуя по аналогичной схеме, исследовать еще несколько участков препарата (с целью довести количество измеренных зерен до первых сотен). Завершив измерения, открыть окно **Табл. Классов**. Для построения гистограмм значений дескрипторов в контекстном меню указать опцию **Автоматическое деление**. Далее с помощью контекстного меню открыть диалоговое окно **Установки таб-**

лицы классов, на закладке **Данные** выбрать **Параметр** (например, фактор формы круга), на закладке **Диаграмма** указать **Название оси Y** (% кол-ва), на закладке **Параметры** – дополнительные параметры (количество измеренных объектов и др.). Нажать кнопку **Применить**. При необходимости на закладке **Деление** уточнить количество размерных классов гистограммы.

Познакомится с результатами расчетов. Скопировать гистограмму через буфер в Excel. С помощью диалогового окна **Установки таблицы классов** выбрать другой **Параметр** (например, удлиненность), построить гистограмму и скопировать ее в Excel.

Аналогичным образом проанализировать вторую пробу песка, построить гистограммы и оценить параметры распределений значений дескрипторов. Сравнить результаты морфометрического анализа двух проб.

Представление результатов: отчет о работе должен содержать построенные гистограммы и рассчитанные параметры морфологии зерен, а также сравнение морфометрических параметров изученных проб.

Рекомендуемая литература:

Гульбин Ю.Л. Методы количественного анализа и моделирование структуры минеральных агрегатов. СПб: Изд.СПГГИ, 2004. 147 с.

Лабораторная работа № 9 **Измерение микротвердости**

Цель: ознакомление с методикой измерения твердости минералов по микровдавливанию (микротвердости) на приборе ПМТ-3.

Теоретические основы. Твердость минералов – сложное интегральное свойство, зависящее как от кристаллохимических и физико-химических, так и от механических факторов, присущих любому твердому телу. В настоящее время твердость рудных минералов может быть охарактеризована не только качественно (сравнение твердости минералов с эталонами по шкале Мооса, царапанье стальной или медной иглой), но и количественно – инструментальными методами путем микровдавливания в минерал алмазного наконечника (идентора) под определенными нагрузками. В международной практике широко применяется статический метод вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды, с квадратным основанием и углом при вершине противоположных граней, равным 136° . Первый прибор с такой пирамидой был выпущен фирмой «Виккерс», поэтому сам метод в литературе часто называют измерением твердости по Виккерсу, а измеренную на приборах величину твердости обозначают как VHN. Число твердости по Виккерсу классифицируют как твердость микровдавливания или микротвердость, оно определяется, как отношение нагрузки на идентор к контактной площади отпечатка.

Решаемые задачи: определение микротвердости минералов полированного шлифа.

Исходный материал: полированные шлифы (аншлифы) горных пород и руд из рабочей коллекции.

Объем работы: 2 академических часа.

Лабораторное обеспечение: микротвердомер ПМТ-3 с набором грузов от 1 до 200 г, пресс для монтажа образцов.

Порядок выполнения. Измерение микротвердости на приборе ПМТ-3 состоит из следующих операций:

1. Установка исследуемого образца на столике прибора. Образец минерала (аншлиф или кристалл, смонтированный под прессом) со строго горизонтальной исследуемой поверхностью помещают на столик микротвердомера под объективом и закрепляют прижим-

ными лапками. Минерал ориентируют относительно нитей креста и вертикального штриха окуляр-микрометра параллельно, вертикально или под углом 45° к направлению удлинения минералов или направления спайности.

2. Выбор нагрузки и вдавливание алмазной пирамидки для получения отпечатка. Нагрузку выбирают в соответствии с предполагаемой твердостью измеряемого минерала таким образом, чтобы размер диагонали отпечатка находился в пределах 20-25 мкм в зависимости от хрупкости минерала и размеров его выделений (для хрупких минералов могут быть отступления до 15 мкм). При исследовании микровключений размер диагонали может быть значительно меньшим (8-12 мкм). В этих условиях измеренная микротвердость должна восприниматься как ориентировочная. Величины нагрузки и диагонали отпечатка фиксируют в журнале. Статическое воздействие алмазной пирамиды под воздействием гири производят в течении 10-15 с, для хрупких минералов – 2-5 с.

3. Измерение отпечатка и вычисление микротвердости: после снятия нагрузки измеряют диагонали отпечатка с помощью окуляр-микрометра. Для уменьшения субъективной погрешности рекомендуется для каждого отпечатка измерять диагональ три раза, и для дальнейших расчетов брать среднюю величину. Величину микротвердости находят по формуле:

$$VHN = \frac{1854 \times P}{d^2},$$

где P – нагрузка на индентор (г); d – длина диагонали отпечатка (мкм).

Требования к отпечатку: для получения корректных значений отпечаток должен располагаться на расстоянии не менее $3d$ от границ зерен, включений и трещин, а также предыдущих отпечатков. Если вокруг отпечатка появились трещины, то такой отпечаток нельзя использовать для измерения; в этом случае рекомендуется уменьшить нагрузку или время экспозиции.

Представление результатов: Отчет по лабораторной работе оформляется в виде таблицы:

№ изме-	Минерал	P, г	d (среднее),	VHN,
---------	---------	------	--------------	------

ния			МКМ	КГ/ММ ²
1	2	3	4	5

Рекомендуемая литература:

Современные методы исследования минералов, горных пород и руд: Учеб. пособие. / Г.Н. Богданова, Р.Л. Бродская, В.В. Гавриленко и др. Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1997. 137 с.

Лабораторная работа № 10
Шлиховой анализ

Цель: обучить студентов особенностям диагностики минералов в шлихах и оценке их количественных соотношений, необходимых при проведении поисковых и геологоразведочных работ.

Теоретические основы. Термин «шлих» (от немецкого *Schlich*) возник достаточно давно. При добыче золота из россыпей им обозначали попутный или промежуточный концентрат, получаемый при промывке. В настоящее время термин распространился не только на собственно золотые россыпи, но и на все концентраты промывки любых рыхлых отложений, получаемые при разведке, поисках и геологических исследованиях. Таким образом, шлих – это фракция тяжёлых минералов, полученная в результате промывки рыхлых поверхностных природных отложений (аллювия, делювия и т.п.), искусственно измельченных горных пород или минеральных образований. Концентраты, получаемые при отмывке искусственно измельченных твердых пород и руд, обычно называют искусственными шлихами или рудными концентратами.

Образование рыхлого материала аллювиальных и делювиальных отложений происходит в результате дезинтеграции, переноса и отложения продуктов выветривания пород. В результате, накоплению в них тех или иных минералов способствует их не только их повышенная плотность, но и химическая и физическая стойкость. Минералы с высокой плотностью, но с совершенной спайностью (вольфрамит и др.) легко дробятся и измельчаются; с высокой плотностью, но с низкой твердостью (молибденит, галенит и др.) легко истираются более твердыми минералами; химически нестойкие (большинство сульфидов) вообще могут превратиться в другие ми-

нералы (пирит – в гетит, борнит – в малахит и т.п.). Поэтому шлиховой анализ – исследование качественного и количественного минерального состава шлихов может дать геологу весьма интересную информацию о составе пород, развитых на изучаемой территории, наличии или отсутствии в ее пределах рудоносных образований, возможном расстоянии до них и особенностях их минерального состава.

При проведении полевых работ, для получения шлиха, пригодного для дальнейшего минералогического анализа, для промывки рекомендуется отбирать рыхлый гравийно-песчано-глинистый материал объемом примерно 10 литров (ведро). В большинстве случаев такое количество исходного материала, после промывки, позволяет получить т.н. «черный шлик» в количестве не менее 10-20 г., вполне достаточном для полноценного минералогического анализа. В случае получения т.н. «серого шлиха» (содержащего большое количество светлоокрашенных легких порообразующих минералов), обычно проводят дополнительную промывку.

Поскольку в состав шлихов может входить большое количество минералов, распознавание и количественное определение этих минералов трудно вести без предварительного разделения шлихов на фракции с небольшим числом возможных минералов. Такое фракционирование обычно проводят на основе их магнитных свойств и плотности. Кроме того, если материал весьма неоднороден по крупности, предварительно проводят рассев на ситах по классам крупности. Такой рассев обеспечивает повышенную чистоту последующего фракционирования по магнитности и плотности. В ходе минералогического анализа шлиха, детальному исследованию подвергается каждая полученная фракция. Кроме просмотра под биноклем, при необходимости, применяют исследование отдельных зерен на поляризационном микроскопе, микрохимические реакции, люминесцентные методы и т.д.

Решаемые задачи: провести диагностику минералов в шлихах, оценить их процентное соотношение, выявить особенности морфологии зерен, степень окатанности и наличие вторичных изменений, задокументировать и проинтерпретировать полученную информацию.

Исходный материал: природный или искусственный шлик из коллекции кафедры МКП, предоставляемый преподавателем.

Лабораторное обеспечение: бинокулярный и поляризационный микроскоп, ручной лабораторный постоянный магнит, электромагнит, набор сит, лабораторные стекла и иголки, шкалы твердости, минералогические бисквиты, ультрафиолетовая лампа, калька, набор необходимых химических реактивов и тяжелых жидкостей.

Объем работы: 1-2 шлика, в зависимости от сложности минерального состава.

Требования к уровню выполнения: в результате выполнения лабораторной работы студент должен уметь практически, на образцах реальных шлик, правильно диагностировать минералы в шликах и рудных концентратах, анализировать их количественное соотношение и типоморфные признаки и обосновывать ими заключение об особенностях возможного источника сноса.

Порядок выполнения. Для удобства в достижении поставленных задач рекомендуется:

- провести разделение шлика на классы крупности (ситование) и оценить процентное соотношение классов крупности в шлике и отдельных минералов в каждом из классов;
- провести магнитную сепарацию каждой из фракций крупности для выделения магнитных, слабомагнитных и диамагнитных минералов и оценить их процентное соотношение;
- провести детальную диагностику минералов в каждой из выделенных фракций. При этом рекомендуется использовать не только методы макроскопической диагностики (форма, цвет, блеск, твердость, спайность, химические реакции и т.д.), но и микроскопические методы: определение показателей преломления у отдельных зерен, оценка углов $2V$ у чешуек слюд и других слоистых минералов и т.д. При необходимости, возможно использование наборов тяжелых жидкостей для уточнения характеристики плотности зерен или ультрафиолетовой лампы, для диагностики люминесцирующих минералов;
- при описании каждого из минералов, кроме диагностических свойств, необходимо максимально подробно указать наблюдаемые морфологические особенности – размер, и главное – форму (види-

мые облик и габитус). Часто бывают ситуации, когда один минерал может быть представлен в шлихе разными морфологическими разновидностями (например, кристаллами разного габитуса). В таком случае необходимо указать их процентное соотношение.

- особое внимание следует уделить характеристике поверхности зерен – степени механического повреждения, наличию вторичных минералов, корок выветривания и т.д.;
- отдельно рекомендуется указать наличие сростков разных минералов и включений в изучаемых зернах;
- процентный подсчет количества минералов рекомендуется проводить в «дорожке» примерно из 100 зерен;
- в заключительной части, после процентной минеральной характеристики каждой из фракций, необходимо привести сводный процентный минеральный состав всего шлиха в целом;
- при интерпретации полученных результатов минералогического анализа, т.е. попытке определения типа коренного источника (или источников) шлиховых минералов необходимо опираться на знания о минеральных ассоциациях и парагенезисах, полученных в курсе минералогии, особенностях состава и акцессорных минералах горных пород из курса петрографии.

Представление результатов: результаты работы должны быть оформлены в виде отчета, подписанного студентом. Итоговый отчет должен содержать:

- 1) описание порядка проведенных исследований;
- 2) список диагностированных минералов с указанием диагностических признаков, характеристикой особенностей морфологии, окатанности, вторичных изменений и сростаний с другими минералами;
- 3) процентное соотношение фракций разной крупности;
- 4) процентное соотношение немагнитной, магнитной и электромагнитной фракций;
- 5) процентный минеральный состав каждой из фракций;
- 6) процентный минеральный состав и особенности всего шлиха в целом;
- 7) вывод-заключение об особенностях возможного источника (или источников) материала шлиха.

Процентные соотношения по фракциям и в шлихе в целом

удобно представлять в виде таблиц и сопровождать соответствующими круговыми или столбчатыми диаграммами.

Рекомендуемая литература:

Захарова Е.М. Шлиховые поиски и анализ шлихов. М., 1974. 160 с.

Копченова Е.В. Минералогический анализ шлихов и рудных концентратов. М., 1979. 247 с.

Кухаренко А.А. Минералогия россыпей. М., 1961. 320 с.

Озеров Н.М. Шлиховая съемка и анализ шлихов. Л., 1959. 379 с.

Чуева М.Н. Минералогический анализ шлихов и рудных концентратов. М., 1950. 180 с.

Юшко С.А. Таблица диагностических признаков минералов в шлихах. М. 1955. 60 с.

Лабораторная работа № 11

Определение содержания химических элементов методом внешнего стандарта по результатам измерения спектров рентгеновской флуоресценции

Цель: закрепить теоретические знания по темам «обработка сигналов», «хеометрика», «градуировка», «представление данных», получить практические навыки применения градуировки при количественном анализе и овладеть способами учета аналитической погрешности. По итогам лабораторной работы студент должен:

- 1) ознакомиться с методикой обработки аналитического сигнала на примере спектра рентгеновской флуоресценции;
- 2) овладеть навыками расчета содержаний определяемых элементов в геологических образцах и параметрической оценки точности результатов анализа;
- 3) научиться принципам корректного представления данных количественного анализа.

Теоретические основы. Современные методы элементного химического анализа являются, в основном, инструментальными методами, основанными на косвенных измерениях, т.е. на аналитическом определении физического сигнала, который зависит от концентрации в образце определяемого химического элемента. Одним из наиболее распространенных методов элементного анализа в геологии является рентгеновская флуоресцентная спектрометрия (РФС). Определение

элемента методом РФС производится посредством измерения характеристического (т.е. несущего информацию о содержании искомого элемента) сигнала в рентгеновском спектре. Для решения данной задачи необходимо выделить характеристический сигнал из общего сигнала, содержащего также «шумовую» информацию. Количественное определение химического элемента производится методом сравнения измеряемого характеристического сигнала с серией сигналов от образцов с известными содержаниями элементов (стандартные образцы). Установленная таким образом методом линейной регрессии зависимость (градуировочная зависимость) используется для расчета содержаний элемента в изучаемых образцах. Надежная количественная оценка содержания химического элемента требует ответов на следующие вопросы:

- 1) какова неточность определения содержания химического элемента в конкретном образце;
- 2) является ли статистически значимым отличие измеренного содержания от нулевого значения, может ли неточность измеренного значения быть достоверно определена.

Решение данной задачи основано на применении аппарата математической статистики с использованием закона распространения неточностей, что позволяет рассчитать доверительный интервал для каждого измеренного значения с учетом неточности градуировки и неточности измерения сигнала от изучаемого образца, а также определить пределы обнаружения, т.е. критические значения содержания химического элемента, численные характеристики которых значимо отличны от характеристик холостой пробы.

Решаемые задачи: 1) рассчитать истинные интенсивности характеристического сигнала рентгеновской флуоресценции искомого химического элемента в изучаемых и стандартных образцах;

2) построить градуировочный график и определить содержания искомого элемента в изучаемых образцах методом внешнего стандарта;

3) оценить качество (надёжность) полученных данных статистическими методами, рассчитать пределы обнаружения химического элемента;

4) корректно представить результаты измерений, построить профиль содержания химического элемента по точкам опробования и дать эколого-геохимическую характеристику точек опробования.

Исходный материал: таблица результатов измерения спектров рентгеновской флуоресценции в изучаемых и стандартных образцах (интенсивности характеристического сигнала и спектрального фона); данные о содержаниях элементов в стандартных образцах и о предельно допустимых концентрациях (ПДК) для соответствующих элементов в соответствующих экологических средах.

Лабораторное обеспечение: персональный компьютер с установленным ПО для работы с электронными таблицами (MS Excel или эквивалент).

Объем работы: 4 академических часа (за первые 2 ак. часа задание должно быть выполнено не менее, чем до п. 3.3).

Остаточные знания, проверяемые в начале занятия: статистическая характеристика результатов измерений (виды распределений, стандартное отклонение, линейная регрессия, корреляция, коэффициент детерминации, погрешности).

Порядок выполнения.

1. Получить у преподавателя исходные данные. Содержание химического элемента в образцах (C) приводится в г/т, а интенсивность рентгеновской флуоресценции в данной точке спектра (т. е. сигнал) обозначена числом импульсов N .

2. Рассчитать истинную линейную интенсивность характеристического сигнала (т. е. спектральной линии) $N_{хар}$ для каждого образца:

$$N_{хар} = N_{линия} - N_{фон}.$$

Значение $N_{линия}$ соответствует абсолютному сигналу, измеренному в точке максимума спектральной линии $\lambda_{линия}$ (рис. 1). Значение $N_{фон}$ («фон») соответствует значению **линейной базовой линии** в точке $\lambda_{линия}$ и вычисляется из значений фонового сигнала, измеренных симметрично слева и справа от $\lambda_{линия}$ (точки «фон 1» и «фон 2» на рис. 1).

Интенсивность характеристического сигнала $N_{хар}$ определяется концентрацией химического элемента, которому соответствует данная характеристическая спектральная линия. В простейшем случае эта зависимость является прямолинейной, т. е. $N_{хар}$ прямо пропорциональна C . Поэтому, если иметь в распоряжении образцы, C для которых известна заранее (т. н. **стандартные образцы**), и измерить $N_{хар}$ в каждом из них, то методом линейной регрессии (т. е. методом наименьших квадратов) можно рассчитать функцию $\tilde{N}_{хар}(C)$. Данная функция носит название **градуировочной функции**, потому что она позволяет определить функциональную связь между искомым параметром (в данном примере – концентрация) и измеряемой величиной (здесь – сигнал, регистрируемый прибором). При определении градуировочной функции стандартные образцы могут измеряться однократно, т. к. они принадлежат к единой выборке и аномальное значение при измерении (т. е. отклонение точки от прямой линии) сразу бросается в глаза.

В дальнейшем, измеряя физическую величину в **изучаемых образцах** и применяя к результатам измерения уравнение регрессии, мы тем самым будем получать нужный нам искомый параметр. Такой способ измерений называется **косвенными измерениями** в отличие от **прямых измерений**, при которых искомый параметр измеряется непосредственно (например, измерение длины стола линейкой).

Функция, обратная градуировочной, т. е. функция $\tilde{C}(N_{хар})$, носит название **аналитической функции**. Именно она позволяет определить концентрацию элемента в изучаемых образцах, что и является основной задачей химического анализа. Поскольку природа изучаемого образца (т. е. геохимическая совокупность, к которой он принадлежит) заранее неизвестна, как правило, изучаемые образцы измеряются по нескольку раз. Это позволяет, в случае аномального значения, убедиться, что оно не является результатом лабораторного промаха, а соответствует истинной природе изучаемого образца.

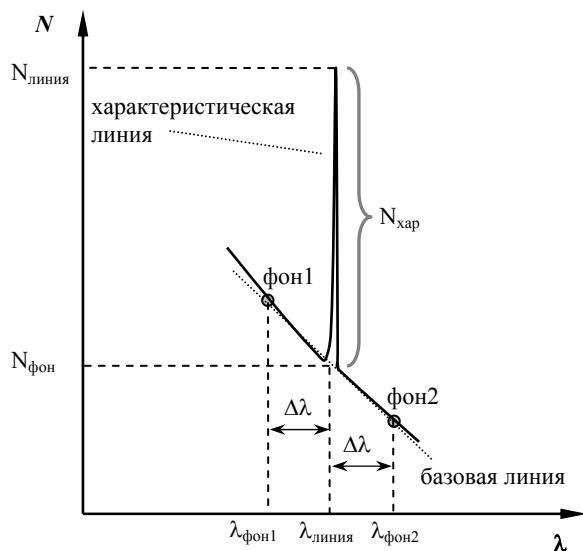


Рис. 1. Участок спектра рентгеновской флуоресценции: характеристическая линия химического элемента, наложенная на фоновый сигнал.

Применив к аналитической функции **закон распространения погрешностей**, мы можем рассчитать доверительный интервал для полученных значений концентрации. Ниже описана необходимая для этого последовательность действий.

3. Рассчитать формулы линейных функций: градуировочной и аналитической, а также статистические параметры качества (надёжности) функций. Построить график аналитической функции с обозначенной доверительной областью. Произвести расчет содержаний химического элемента в изучаемых образцах и рассчитать доверительные интервалы. Для упрощения обозначений в дальнейших формулах и на графиках концентрация C , будучи абсциссой, обозначается как x , а интенсивность сигнала $N_{хар}$, будучи ординатой, обозначается как y :

$$C = x, N_{хар} = y.$$

3.1. Построить градуировочную функцию $\tilde{y}(x)$:

$$\tilde{y}(x) = \bar{y}_c + a(x - \bar{x}_c),$$

где \bar{x}_c – среднее содержание измеряемого элемента в использованных для градуировки стандартных образцах (см. исходные данные по стандартным образцам), \bar{y}_c – средняя истинная интенсивность характеристического сигнала, измеренного для стандартных образцов, a – коэффициент чувствительности градуировочной функции, рассчитываемый по формуле:

$$a = \frac{\sum (x_{ci} - \bar{x}_c)(y_{ci} - \bar{y}_c)}{\sum (x_{ci} - \bar{x}_c)^2},$$

где x_{ci} и y_{ci} – содержание элемента и интенсивность характеристического сигнала в отдельном стандартном образце i . **Внимание:** в дальнейших формулах знаменатель (сумма квадратов разностей абсцисс) заменяется обозначением Q_{xx} :

$$\sum (x_{ci} - \bar{x}_c)^2 = Q_{xx}.$$

Таким образом, точка $[\bar{x}_c; \bar{y}_c]$ является центром тяжести рабочей области градуировочной функции (рис. 2).

Обратите внимание, что формула градуировочной функции является уравнением линейной регрессии, полученным с помощью метода наименьших квадратов, и может быть также записана в виде:

$$\tilde{y}(x) = ax + b,$$

где коэффициент b (свободный член) имеет значение

$$b = \bar{y}_c - a \cdot \bar{x}_c.$$

Для контроля правильности вычислений построить график градуировочной функции от руки на бумаге, а также на компьютере методом линейного тренда в точечной диаграмме MS Excel. Вместе с линией тренда вывести на график уравнение регрессии (его коэф-

коэффициенты **должны точно совпадать** с полученными ранее коэффициентами a и b) и коэффициент детерминации R^2 .

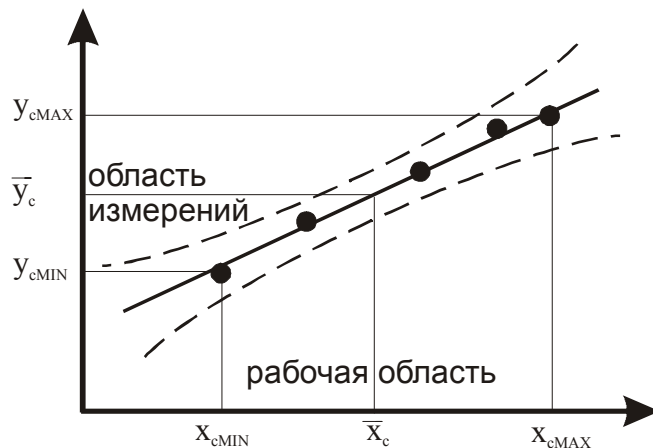


Рис. 2. График градуировочной (аналитической) функции и её доверительной области.

3.2. Рассчитать следующие **параметры качества** (т. е. надёжности) градуировки:

- остаточное стандартное отклонение:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_{ci} - \tilde{y}(x_{ci}))^2}{n_c - 2}} \quad (\text{где } n_c \text{ — число стандартных образцов, } \tilde{y}(x_{ci}) \text{ — значение градуировочной функции, рассчитанное в точке } x = x_{ci});$$

- стандартное отклонение процесса: $s_{xo} = \frac{s_y}{a}$;
- коэффициент вариации процесса: $V_{xo} = \frac{s_{xo}}{\bar{x}_c} \cdot 100\%$;

- используя функции MS Excel, рассчитать коэффициент линейной корреляции R и коэффициент детерминации R^2 , которые в случае линейной регрессии характеризуют степень линейности градуировочной функции. Качественная градуировка характеризуется коэффициентом детерминации R^2 не ниже 99,8 %.

3.3. Для определения анализируемого элемента в изучаемых образцах используется аналитическая функция $\tilde{x}(y)$:

$$\tilde{x}(y) = \frac{y - \bar{y}_c}{a} + \bar{x}_c.$$

Содержание химического элемента в изучаемом образце определить по формуле:

$$\bar{x}_m = \frac{\bar{y}_m - \bar{y}_c}{a} + \bar{x}_c,$$

где \bar{x}_m – среднее значение содержания элемента в данном образце, а \bar{y}_m – среднее значение истинного характеристического сигнала в данном образце при числе повторных измерений n_m . В случае однократного измерения (т. е. при $n_m = 1$) $\bar{x}_m = x_m$ и $\bar{y}_m = y_m$.

3.4. Определить доверительный интервал значения \bar{x}_m по формуле:

$$CI_{\bar{x}_m} = s_{x0} \cdot t_{0,05;n_c-2;2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_m} + \frac{1}{n_c} + \frac{(\bar{y}_m - \bar{y}_c)^2}{a^2 \cdot Q_{xx}}},$$

где $t_{0,05;n_c-2;2}$ – коэффициент Стьюдента для двустороннего распределения, уровня значимости 0,05 (доверительная вероятность 95%) и числа степеней свободы $f = n_c - 2$. Для расчета двустороннего коэффициента Стьюдента используется функция MS Excel **СТЬЮДРАСПОБР**.

3.5. Построить **график аналитической функции** с указанием границ ее доверительной области. Построение производится с ис-

пользованием мастера диаграмм MS Excel (точечная диаграмма), для чего необходимо создать **пять столбцов исходных данных**:

а) условные значения \bar{y}_m (взять значения от 0 до $2y_{cMAX}$ с шагом $1/200$ данного интервала),

б) соответствующие значения \bar{x}_m , рассчитанные через аналитическую функцию,

в) значения $CI_{\bar{x}_m}$, рассчитанные для каждого \bar{x}_m ,

г) значения нижней границы доверительной области $\bar{x}_m - CI_{\bar{x}_m}$ для каждого \bar{x}_m ,

д) значения верхней границы доверительной области $\bar{x}_m + CI_{\bar{x}_m}$ для каждого \bar{x}_m .

4. Рассчитать нижний предел обнаружения, нижнюю границу определяемых содержаний и нижнюю границу точности; обозначить их на графике градуировочной функции. Статистически корректно представить результаты измерений в виде таблицы.

4.1. **Нижний предел обнаружения** L_D рассчитывается по формуле:

$$L_D(y) = b + t_{0.05;f;1} \cdot s_0,$$

где $s_0 = s_y \cdot \sqrt{\frac{1}{n_c} + 1 + \frac{\bar{x}_c^2}{Q_{xx}}}$, b – коэффициент линейной регрессии

(см. п. 3.1), $t_{0.05;f;1}$ – коэффициент Стьюдента для одностороннего распределения, уровня значимости 0,05 (доверительная вероятность 95%) и числа степеней свободы $f = n_c - 1$. Коэффициенты Стьюдента для одно- и двустороннего распределения связаны формулой:

$$t_{\alpha,f,1} = t_{2\alpha,f,2}.$$

Расчет L_D производится для значений аналитического сигнала (т. е. для y). Значение меньшее L_D статистически значимо не от-

личается от нуля. При представлении результатов измерений, соответствующее значение x (содержание элемента) заменяется обозначением «н.н.» (ниже нижнего).

4.2. **Нижняя граница определяемых содержаний** рассчитывается по формуле:

$$L_{QD} = 2 \cdot \frac{s_y \cdot t_{0.05;f;2}}{a} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_c} + \frac{1}{n_m} + \frac{(y_b - \bar{y}_c)^2}{a^2 \cdot Q_{xx}}},$$

где $y_b = b + s_y \cdot t_{0.05;f;2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_c} + \frac{1}{n_m} + \frac{\bar{x}_c^2}{Q_{xx}}}$, $f = n_c - 1$.

Значение большее L_D , но меньшее L_{QD} статистически значимо отличается от нуля, но его доверительный интервал не может быть достоверно определен. Поэтому при представлении результатов такое значение записывается без указания доверительного интервала.

4.3. **Нижняя граница заданной точности** L_{PQD} рассчитывается по формуле:

$$L_{PQD} = \frac{t_{0.05;f;2} \cdot \frac{s_0}{a}}{CI_{OK}} \cdot 100\%, \quad f = n_c - 1.$$

CI_{OK} – максимальная допустимая относительная неточность результата анализа в процентах. В данной работе L_{PQD} рассчитывается для условия $CI_{OK} = 10\%$.

4.4. В таблице **результатов измерений** приводят округленные значения в форме $\bar{x}_m \pm CI_{\bar{x}_m}$. Точность приведенных в отчете содержаний химического элемента и значений аналитического сигнала не должна превышать соответствующие параметры стандартных образцов, использовавшихся для градуировки (т. е. 1 г/т и 1 имп.). Округление статистических параметров градуировочной функции: ко-

эффиценты корреляции, вариации и детерминации – до 0,п %; для стандартных отклонений – до 0,п.

5. Построить **профиль содержания химического элемента** по точкам опробования (с указанием доверительных интервалов) и обозначить на нем участки с превышением ПДК по данному элементу.

Представление результатов: результаты работы должны быть оформлены в виде отчета. Итоговый отчет должен содержать:

- 1) таблицу исходных данных с заполненными (от руки) значениями истинной интенсивности характеристического сигнала в стандартных и изучаемых образцах;
- 2) график градуировочной функции с доверительной областью и вынесенными на график точками стандартных образцов;
- 3) статистические параметры градуировочной функции;
- 4) таблицу результатов анализа с указанием доверительных интервалов и пределов обнаружения;
- 5) профиль содержаний химического элемента по точкам опробования (значение «н.н.» приводить как ноль), на котором должны быть указаны значения ПДК и все три предела обнаружения, с эколого-геохимической характеристикой точек опробования.

Для каждой физической величины в тексте, таблицах и на графиках (у численных значений, осей координат, столбцов таблицы) должны быть указаны единицы измерения (если это не безразмерная величина).

Студент подписывает распечатанный отчет и защищает его, отвечая на вопросы преподавателя.

Правила округления результатов измерения физических величин. Окончательная форма записи погрешности измерения имеет вид числа с 1-й или 2-мя значащими цифрами. Форма записи:

- а) погрешность измерения указывается 2-мя значащими цифрами, если первая из них 1 или 2; погрешность измерения указывается 1-й значащей цифрой, если она равна или больше 3;
- б) результат измерения округляется до того же десятичного знака, которым оканчивается округленное значение абсолютной погрешности;
- в) если цифра старшего из отбрасываемых разрядов <5 , то остальные

цифры числа не изменяются, лишние цифры заменяются нулями, а в десятичных дробях – отбрасываются;

г) если цифра старшего из отбрасываемых разрядов ≥ 5 , а за ней следуют цифры, отличные от 0, то последняя остающаяся цифра увеличивается на 1;

д) если цифра старшего из отбрасываемых разрядов $= 5$, а следующие за ней цифры неизвестны или равны нулю, то последняя остающаяся цифра увеличивается на 1, если она нечетная, и не изменяется, если она четная;

е) округление происходит лишь в окончательном ответе, а все предварительные вычисления производят с 1-2 лишними знаками.

Функции MS Excel:

НАКЛОН – коэффициент наклона линии линейной регрессии («чувствительность»);

ОТРЕЗОК – отрезок, отсекаемый на оси линией линейной регрессии (т.е. свободный член);

КОРРЕЛ – коэффициент корреляции;

СРЗНАЧ – среднее значение;

СТЮДРАСПОБР – коэффициент Стьюдента.

Линейная регрессия методом наименьших квадратов производится на точечной диаграмме Excel. Действия: вывести линию тренда, тип **Линейный**, вывести уравнение на диаграмме (коэффициенты a и b), вывести коэффициент R^2 .

Рекомендуемая литература:

Смоленский В.В. Статистические методы обработки экспериментальных данных. Учеб. пособие. СПб., 2003. 101 с.

Лабораторная работа № 12

Комплексный термический анализ

Цель: ознакомиться с методами качественного и количественного комплексного термического анализа, овладеть навыками работы по подготовке проб для данного вида анализа и приемами расшифровки и описания результатов - термограмм

Теоретические основы. Термический анализ минералов и горных пород позволяет определить температуры химических реакций, в которые вступают минералы изучаемой породы, и которые индивидуальны для каждого минерала. На основе результатов наблюдений может быть осуществлена диагностика минералов, слагающих горную породу и, учитывая массовые эффекты реакций, рассчитан ее количественный минеральный состав. Классический комплексный термический анализ основан на совместном измерении теплового и гравитационного эффектов химических реакций, изучение зависимости которых от температуры нагревания позволяет построить кривые ДТА и ТГ, соответственно. Совместная интерпретация термических эффектов, фиксируемых обеими кривыми, позволяет интерпретировать их химическую природу, а на ее основе осуществлять минералогический анализ.

Решаемые задачи: провести качественный и количественный комплексный термический анализ известняка и рассчитать в нем содержание основных составляющих минералов.

Исходный материал: навеска известняка в виде мелкой фракции.

Объем работы: длительность занятия 4 академических часа.

Лабораторное обеспечение: аналитические весы с точностью взвешивания $\pm 0,1$ мг, специальный шпатель для микро-тиглей, микро-тигли из плавленого корунда, прибор комплексного термического анализа STA 429 C немецкой фирмы NETZSCH, пробы известняков.

Порядок выполнения. 1. Получить у преподавателя пробу известняка, подготовить ее и взвесить на аналитических весах (30мг).

2. Поместить навеску материала в корундовый тигель и произвести уплотнение порошка, а затем составить и задать программу эксперимента при участии преподавателя. Нужно выбрать:

- а) скорость нагрева и интервал температур (10 °С в минуту от 20 до 1100 °С) и тоже самое для охлаждения от 1100 до 400 °С;
- б) тип атмосферы в печи – статическая атмосфера воздуха;
- в) тип тиглей – тигли корундовые для TG+DSC.

Ввести эти параметры в программу прибора, записать ее в памяти компьютера.

3. Провести эксперимент на приборе комплексного термического анализа STA 429 С немецкой фирмы NETZSCH с преподавателем:

- а) включить программу эксперимента;
- б) включить термовесы и настроить их (установить положение индикатора в интервале от -0,7 до -0,4%);
- в) запустить программу проведения эксперимента;
- г) после завершения эксперимента записать результаты в памяти компьютера, а затем сохранить их на дискете. Поскольку программа эксперимента длится 110+70=180 минут или 3 часа, то завершение эксперимента и выключение прибора происходит уже без присутствия студентов.

На этом заканчивается первая половина занятия.

4. Обработать результаты, затем распечатать термограмму:

- а) открыть кривую DSC и на ней сделать отметки температур начала, максимума и завершения термических эффектов;
- б) открыть кривую TG и на ней сделать отметки по ступеням потери массы с учетом данных кривой DSC;
- в) распечатать термограмму на листе А4.

5. Провести первоначальную расшифровку:

- а) определить экзо- или эндо-направленность эффектов на кривой DSC с привлечением кривой DDSC;
- б) по направленности и величине эффектов, по особенностям этих эффектов (фактор формы, уровень начала и завершения эффектов и т.д.) определить, какие процессы определяют эти эффекты (дегидратация, выгорание органики, плавление, полиморфные переходы и т.д.).

6. Провести полуколичественный анализ результатов и рассчитать содержание минералов по данным термогравиметрии:

- а) используя данные о термических эффектах, определить температурные интервалы протекающих процессов, а если они сопровож-

даются потерями массы, то определить, каковы эти потери в % от исходной навески;

б) зная о механизме протекающих при нагревании процессов, нужно сначала составить схемы протекающих реакций, а затем по соотношению масс определить долю потерь массы в каждой реакции, и далее, зная потери в этой области температур, по пропорции установить, сколько исходного компонента содержалось в исходной пробе;

в) проделав описанные вычисления для каждой ступени потерь массы, нужно составить таблицу содержания основных компонентов в исследуемом материале.

7. Составить отчет о выполнении комплексного термического анализа известняка с приведенными расчетами содержания минералов.

Представление результатов: итоговый отчет должен содержать список минералов с указанием их диагностических термических свойств и таблицу с указанием процентных соотношений минералов в пробе. Отчет подписывается исполнителями.

Рекомендуемая литература:

Иванова В.П. и др. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 400 с.

Лабораторная работа № 13 **Оптическая спектроскопия минералов**

Цель: изучение оптического поглощения минералов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра на примере исландского шпата (ИШ), используемого в качестве оптического сырья. По итогам лабораторной работы студент должен: ознакомиться с методикой измерения характеристики оптического поглощения – оптической плотности, получить практические навыки обработки оптических спектров и применить полученные результаты для оценки качества оптического сырья.

Теоретические основы. Окраска (цвет) твердых и жидких веществ определяется их **спектром поглощения** (зависимостью поглощенной веществом энергии от длины волны или другой энергетической характеристики падающего света) в видимом диапазоне длин волн. Поглощение света веществом может быть связано с переходами внешних электронов атомов, образующих данное вещество (так на-

зываемые межзонные переходы). Другой распространенной причиной окраски минералов является наличие в их структуре примесей. Спектр оптического поглощения может зависеть как от химической природы и валентного состояния примеси, так и от ее положения в кристаллической решетке. Примерами такой примесной окраски может служить разнообразие цветов флюоритов, кальцитов, кварцев и других минералов. Широко распространена также окраска, вызванная дефектами кристаллической структуры, так называемыми F-центрами. Такие дефекты могут возникать под действием ионизирующего облучения, поэтому их также называют радиационными центрами. Они могут ассоциироваться с примесями, особенно гетеровалентными, образуя устойчивые центры окраски сложной конфигурации.

Оптическое поглощение может характеризоваться различными физическими величинами: пропусканием (T); оптической плотностью (D); коэффициентом поглощения (α). **Пропусканием** T называется отношение интенсивности прошедшего через образец света I к интенсивности падающего света I_0 :

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

Часто пропускание выражается в процентах. Интенсивность прошедшего через образец света I экспоненциально зависит от его толщины (**закон Бугера-Ламберта**):

$$I = I_0 \exp(-\alpha d)$$

где d – толщина образца, α – коэффициент поглощения.

Величина пропускания также экспоненциально зависит от толщины образца, поэтому более удобно использовать величину, называемую **оптической плотностью** (D):

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \lg\left(\frac{1}{T}\right).$$

Эта величина линейно зависит толщины образца.

Для измерения пропускания и оптической плотности служит прибор, называемый **спектрофотометром**. В настоящей работе используется спектрофотометр Beckman Acta MIV. Для корректного

измерения спектров и количественного расчета характеристик оптического поглощения необходимо использовать образцы в виде полированных плоскопараллельных пластин или параллелепипедов.

Для изучения оптического поглощения в данной работе используется **исландский шпат** (ИШ) – прозрачная разновидность кальцита. Кристаллы ИШ обладают высоким двулучепреломлением и прозрачны как в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, так и в ближнем инфракрасном. Эти свойства делают его ценным оптическим материалом, применяемым, в основном, для изготовления поляризационных призм. В современном оптическом приборостроении предпочтительное применение находят кристаллы исландского шпата, обладающие максимальной прозрачностью в широком спектральном диапазоне. Несобственное оптическое поглощение кристаллов (примесное, радиационное) увеличивает потери при прохождении светового луча, а в ряде случаев делает невозможным использовать исландский шпат в качестве оптического материала. Поляризаторы света для ультрафиолетового диапазона (220-400 нм) являются наиболее ценными, а стоимость оптического материала для их изготовления – самая высокая. Это обусловлено тем, что большинство кристаллов исландского шпата имеют значительное несобственное поглощение в этой области. Величина, характеризующая несобственное оптическое поглощение – оптическая плотность является важнейшим показателем качества кристаллов.

Для контроля оптического поглощения заготовок, предназначенных для изготовления поляризаторов света ультрафиолетового диапазона, измеряют спектры оптической плотности, либо измеряют ее значения при определенных длинах волн. Заготовки из монокристаллов исландского шпата представляют собой кубы, вырезанные параллельно кристаллографической оси L_3 , причем хотя бы две противоположные грани, параллельные оси L_3 , отполированы.

В соответствии с ГОСТом, оптически годный материал подразделяется на три марки, характеризующиеся оптическим поглощением. Материал каждой марки применим в определенной спектральной области. Марка ИШ-У – исландский шпат, пригодный по всему спектру длин волн от 220 до 1900 нм с контролируемым оптическим поглощением на 220 и 310 нм. Марка ИШ-В – исландский

шпат, пригодный для работы в диапазоне длин волн от 400 до 1900 нм с контролируемым оптическим поглощением на 400 нм. Марка ИШ-И – исландский шпат, пригодный для работы в красном и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн с контролируемым оптическим поглощением при 700 нм. Технические условия (ГОСТ) подразделяют исландский шпат, годный для изготовления поляризаторов ультрафиолетового диапазона (ИШ-У), на три категории в зависимости от величины поглощения. Оптическая плотность ИШ-У наилучшей по качеству 1 категории, измеренная на длинах волн 220 и 310 нм, не должна превышать $0,31 \text{ см}^{-1}$; для ИШ-У 2 категории – $0,35 \text{ см}^{-1}$; для ИШ-У 3 категории – $0,45 \text{ см}^{-1}$.

В настоящей работе предлагается изучить оптическое поглощение трех заготовок и установить, относятся ли они к марке ИШ-У, и определить категорию качества.

Решаемые задачи: 1) измерить спектры оптической плотности заготовок из кристаллов исландского шпата при помощи спектрофотометра Beckman Acta MIV;

2) рассчитать значения оптической плотности для определенных длин волн;

3) на основании требований ГОСТ к оптическим материалам определить качество заготовок из исландского шпата.

Исходный материал: кристаллы исландского шпата.

Лабораторное обеспечение: спектрофотометр Beckman Acta MIV и инструкция по эксплуатации; заготовки из исландского шпата для изготовления поляризационных призм; требования ГОСТ к качеству оптических материалов.

Объем работы: форма выполнения работы индивидуальная.

Порядок выполнения: 1) ознакомиться с инструкцией по эксплуатации спектрофотометра Beckman Acta MIV;

2) включить прибор и установить двухлучевой режим;

3) прописать нулевую линию в диапазоне 210-400 нм;

4) получить у преподавателя заготовки из ИШ;

5) установить заготовку в канале образца так, чтобы падающий луч был перпендикулярен отполированной поверхности заготовки;

6) измерить спектр оптической плотности в диапазоне 210-400 нм; повторить для каждой заготовки;

7) произвести обработку спектров: определить значения оптической плотности для длин волн 220 и 310 нм, отсчитывая от нулевой линии; учесть отражение луча на двух гранях (отражение зависит от показателя преломления n и рассчитывается по формулам Френеля), потери на отражение равны 0,051 при 220 нм; 0,045 при 310 нм.

8) измерить толщину заготовки в см и рассчитать оптическую плотность 1 см толщины образца;

9) сравнив с требованиями ГОСТа, сделать выводы о марке и категории качества изученных заготовок.

Представление результатов: результаты работы должны быть оформлены в виде отчета. Итоговый отчет должен содержать:

1) измеренные спектры оптической плотности;

2) расчеты оптической плотности для единичной толщины образца;

3) выводы о качестве изученных заготовок из ИШ.

Рекомендуемая литература:

Современные методы исследования минералов, горных пород и руд: Учеб. пособие. / Г.Н. Богданова, Р.Л. Бродская, В.В. Гавриленко и др. Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1997. 137 с.

Лабораторная работа № 14 **Фотолюминесценция минералов**

Цель: ознакомиться с явлением фотолюминесценции. По итогам лабораторной работы студент должен: 1) научиться измерять спектры фотолюминесценции при помощи спектрофлуориметра; 2) рассчитать истинный спектр путем учета спектральной чувствительности прибора (аппаратной функции); 3) на основе теоретических знаний сделать выводы о физико-химической природе активатора-люминогена.

Теоретические основы. Люминесценция – это неравновесное излучение, избыточное над тепловым при данной температуре, имеющее длительность много больше периода световых колебаний. Люминесценция возникает только в том случае, если к веществу каким-то образом доставляется энергия, т.е. это процесс неравновесный. Возбуждение люминесценции может осуществляться светом (фотолюминесценция), рентгеновским излучением (рентгенолюминесценция), быстрыми электронами (катодолюминесценция), элек-

трическим полем (электролюминесценция), химической реакцией (хемилюминесценция), радиоактивным излучением (радиолюминесценция) и другими способами.

Определение подчеркивает, что излучение не является тепловым, которое описывается формулой Планка. Также его следует отделять от отраженного света, рамановского и рэлеевского рассеяния, тормозного излучения электронов и свечения Вавилова-Черенкова. Все эти виды излучений исчезают одновременно с выключением возбуждения, тогда как люминесценция продолжается еще более или менее длительное время. Для разгорания люминесценции также требуется определенное время после включения возбуждения.

Для измерения фотолюминесценции применяются приборы, называемые спектрофлуориметрами. Они позволяют изучать спектральные, кинетические и поляризационные характеристики люминесценции. В данной работе используется спектрофлуориметр СДЛ-1 модернизированный. Спектральный диапазон регистрации люминесценции 200-6000 нм. Возбуждение осуществляется светом, выделяемым светофильтром из излучения ртутной лампы высокого давления, либо монохроматическим светом при помощи монохроматора возбуждения.

При регистрации сигнала возможны его искажения, так что записанные спектры могут отличаться от истинных. Для учета и корректировки искажений используется функция $\Psi(\lambda)$, называемая спектральной чувствительностью прибора или аппаратной функцией.

Если истинный спектр на входе прибора выражается некой функцией $F(\lambda)$, а спектр, записанный на выходе, функцией $f(\lambda)$, то они связаны соотношением:

$$f(\lambda) = \Psi(\lambda) F(\lambda)$$

Для определения аппаратной функции используется эталонное излучение ленточной лампы накаливания, близкое к излучению абсолютно черного тела, которое описывается теоретической формулой Планка и зависит от температуры. Если известна температура лампы, определяемая протекающим током, то можно рассчитать истинный спектр по формуле Планка ($F_0(\lambda)$). Измерив спектр излуче-

ния ленточной лампы $f_0(\lambda)$, можно вычислить аппаратную функцию $\Psi(\lambda)$:

$$\Psi(\lambda) = f_0(\lambda) / F_0(\lambda)$$

и в дальнейшем использовать для корректировки изучаемых спектров:

$$F(\lambda) = f(\lambda) / \Psi(\lambda)$$

Исходный материал: коллекция люминесцирующих минералов; спектральная чувствительность прибора (аппаратная функция в виде графика); справочник «Спектры люминесценции минералов», инструкция по эксплуатации прибора.

Лабораторное обеспечение: спектрофлуориметр СДЛ-1 модернизированный и инструкция по эксплуатации; персональный компьютер с установленным ПО для работы с электронными таблицами (MS Excel или эквивалент).

Решаемые задачи: визуально ознакомиться с люминесценцией коллекции минералов; произвести измерение спектра фотолюминесценции одного минерала при помощи спектрофлуориметра; корректировка спектра путем учета аппаратной функции; установить причину возникновения фотолюминесценции по литературным данным.

Порядок выполнения: 1) получить у преподавателя исходные материалы, ознакомиться с инструкцией, включить прибор;

2) визуально изучить люминесценцию минералов, используя ультрафиолетовый возбуждающий свет, выделяемый светофильтром;

3) измерить спектр фотолюминесценции минерала, указанного преподавателем, в видимом диапазоне;

4) определить значения интенсивности люминесценции через каждые 10 нм, а также в положениях максимумов и минимумов;

5) пересчитать эти значения с учетом аппаратной функции, построить истинный спектр;

6) с помощью справочника определить причину возникновения люминесценции;

7) составить отчет.

Представление результатов: результаты работы должны быть оформлены в виде отчета. Итоговый отчет должен содержать:

1) измеренный спектр;

- 2) таблицу, содержащую измеренные значения интенсивности люминесценции, значения аппаратной функции в данных точках и истинные значения интенсивности люминесценции;
- 3) построенный истинный спектр;
- 4) выводы о причинах люминесценции минерала.

Рекомендуемая литература:

Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов. Справочник. М.: 2001. 316 с.

Лабораторная работа № 15
Инфракрасная спектроскопия

Цель: закрепить теоретические и получить практические знания по теме «Инфракрасная спектроскопия минералов». В ходе работы производится ознакомление с ИК-Фурье спектрометром Vertex-70, процедурами регистрации спектров, пробоподготовки. Студенты проводят идентификацию минерала по полученным спектрам поглощения (оптической плотности), выявляют отличия в спектрах близких минеральных видов. В первой половине работы преподаватель объясняет устройство прибора, методы пробоподготовки, знакомит с программным обеспечением. Во второй половине работы студенты самостоятельно работают с программой OPUS. По итогам лабораторной работы студент должен: 1) ознакомиться с приемами получения спектров в методе инфракрасной спектроскопии; 2) овладеть навыками идентификации минералов по спектрам оптической плотности в ИК диапазоне;

научиться принципам представления данных качественного анализа.

Теоретические основы. Поглощение света веществом сопровождается переходом системы в более высокоэнергетические состояния. Так как в твердых телах можно в общем случае выделить две подсистемы – ионную и электронную, то различают поглощение света электронами (электронные переходы), и поглощение света ионным остовом (колебательные переходы). В последнем случае поглощение света происходит на частотах, совпадающих с частотами колебаний атомов, ионов или кристаллической структуры, которые рас-

полагаются в инфракрасном диапазоне. Количественно поглощение света описывается законом Бугера-Ламберта:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d)$$

где I_0 – интенсивность падающего светового потока, I – интенсивность светового потока, прошедшего через образец, α – коэффициент поглощения (см^{-1}); d – толщина образца (см). Количественной характеристикой поглощения света в веществе является спектр поглощения, то есть набор коэффициентов поглощения на разных длинах волн $\alpha = f(\nu)$. Оптическое поглощение для качественного анализа может характеризоваться так же: пропусканием ($T = I/I_0$); оптической плотностью ($D = \lg(I_0/I)$). Для получения спектра поглощения на спектрометре регистрируется спектр фона (пустой пробы) $I_0(\nu)$, затем в кюветное отделение помещается образец и регистрируется спектр света, прошедшего через образец $I(\nu)$. Далее вычисляется спектр оптической плотности, а если известна толщина – то спектр коэффициентов поглощения. Коэффициенты поглощения большинства минералов в инфракрасном диапазоне настолько большие (>100), что образцы толщиной 0,1-0,5 мм уже непрозрачны, поэтому для их исследования применяется пробоподготовка. Наиболее распространенным методом пробоподготовки является прессование – приготовление таблеток на основе КВг. Пробу измельчают до порошка размерностью несколько микрометров, и перемешивают с порошком КВг. Смесь формуют в лабораторном прессе при нагрузке, соответствующей 6-8 т, в специальной прессформе с зеркальными поверхностями. Полученная таблетка представляет собой образец с известной стандартной геометрией, при этом потери света на отражение и рассеяние снижаются, так как показатели преломления образца и бромистого калия относительно близки. Анализ проб проводят путем сравнения полученных спектров со спектрами эталонных минералов или химических соединений. Так как сравнение полных спектров является сложной задачей, то проводят выявление отдельных полос поглощения и сравнивают их с полосами поглощения характерными для отдельных минералов или группировок атомов. В спектрах поглощения неорганических веществ, имеющих в своем составе одинаковые ионы или группы атомов (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_4^{4-} и т. д.) в большинстве случаев присутствуют полосы погло-

щения одинаковой формы на близких, «характеристических» частотах, которые служат их надежным диагностическим признаком.

Решаемые задачи: определить положение максимумов и относительные интенсивности пиков в спектре оптической плотности исследуемого образца; определить положение максимумов и относительные интенсивности в эталонных спектрах оптической плотности, построить соответствующую таблицу; провести сравнение полученного спектра с эталонными спектрами, проинтерпретировать их отличия.

Исходный материал: таблица результатов измерения спектра оптической плотности образца в инфракрасном диапазоне; эталонные спектры поглощения минералов для определения минерального вида исследуемого образца; персональный компьютер с установленным ПО «Opus» для управления инфракрасным спектрометром Vertex70 и обработки результатов; персональный компьютер с установленным ПО для работы с электронными таблицами (MS Excel или эквивалент) для написания и оформления отчета.

Лабораторное обеспечение: инфракрасный спектрометр Vertex70.

Порядок выполнения. Включить компьютер, запустить программу OPUS. В меню «Файл» / «загрузить файл» открыть файл спектра в соответствии с номером полученного задания из каталога C:\Program files\Opus\Laboratornaia\. Спектр приводится в координатах «волновое число (см^{-1}) – оптическая плотность (безразмерная величина)». Спектр зарегистрирован для мономинерального образца с применением стандартного метода пробоподготовки: навеска массой 5 мг растерта в ступке с 0,3 граммами порошка KBr. Получившийся порошок прессовался лабораторным прессом в прессформе диаметром 13 мм с усилием 5 т 2 минуты. Оценить толщину слоя исследуемого минерала в таблетке KBr. Ознакомиться с блоками данных, входящих в состав спектра, перетаскивая их мышкой в поле отображения из меню навигатора. Ознакомиться с параметрами эксперимента, записанными в спектре, щелкнув по спектру в поле навигатора правой клавишей мыши, и выбрав пункт «показать параметры». Ознакомиться с содержанием различных пунктов главного меню. Распечатать спектр.

В меню «анализ» выбрать «поиск спектра». Нажать кнопку «поиск библиотеки». Провести анализ найденных совпадений, записать название минерала, положение и интенсивность (сильная, средняя, слабая) полос поглощения в найденных спектрах. В меню «анализ» выбрать «поиск спектра», на вкладке «поиск параметров» изменяя алгоритм анализа, провести несколько повторных поисков, записывая полученные результаты. Провести сравнение спектров поглощения близких минеральных видов с широкими диапазонами изоморфных замещений. Оформить таблицу с перечислением выделенных полос поглощения в полученном и эталонных спектрах (табл.).

Найти литературные данные по инфракрасному поглощению исследованного минерала, подписать интерпретацию выделенных полос. Сравнить полученный спектр со спектром из литературных источников, выявить и объяснить отличия.

Табл. Выделенные полосы поглощения в полученном и эталонных спектрах.

Полоса поглощения ν , см ⁻¹	Образец/минерал			
	Образец	минерал 1	минерал 2	минерал 3
1200	сильная	средняя	---	слабая
1300	сильная	---	средняя	слабая

Представление результатов. Написать отчет о выполненной работе, в котором привести характеристики использованной аппаратуры. Привести полученные спектры поглощения, указав параметры их регистрации. Изложить последовательность регистрации и идентификации спектров. Привести литературные данные по идентификации полос поглощения, объяснить отличия полученного спектра от приводимых в литературных источниках. Провести сравнение спектров поглощения близких минеральных видов.

Рекомендуемая литература:

Современные методы исследования минералов, горных пород и руд: Учеб. пособие. / Г.Н. Богданова, Р.Л. Бродская, В.В. Гавриленко и др. Санкт-Петербургский

Лабораторная работа № 16
Определение параметров рамановского спектра минерала и его интерпретация

Цель: закрепить теоретические знания по темам «Обработка сигналов», «Спектроскопия», «Колебательная спектроскопия», «Комбинационное рассеяние», получить практические навыки первичной обработки и представления спектроскопических данных. По итогам лабораторной работы студент должен: 1) ознакомиться с методикой регистрации спектра комбинационного рассеяния (рамановского) и аппаратурными параметрами, влияющими на качество спектра; 2) овладеть навыками расчета параметров спектральных полос в реальных спектрах; 3) научиться принципам корректного представления данных.

Теоретические основы. Интенсивность аналитического сигнала, измеряемого в определённой точке спектра определяется несколькими факторами: интенсивностью комбинационного рассеяния (собственно истинная интенсивность спектральной полосы), аппаратурной функцией, случайными помехами и сигналами посторонней природы (люминесценция, релеевское рассеяние и пр.). В результате измеряемый сигнал может быть математически представлен в виде суммы четырёх основных компонент:

- 1) **сигнал комбинационного рассеяния**, представленный полосами, средняя спектральная частота которых составляет одну полосу на десятки см^{-1} ;
- 2) **шум**, интенсивность которого меняется во времени как случайный процесс, а спектральная частота не превышает единицы на 1 см^{-1} ;
- 3) **спектральные артефакты-всплески**, представляющие собой редкие случайные, не имеющие детерминированного положения в спектре узкие полосы, интенсивность которых от единиц до десятков раз превышает интенсивность шума (они связаны с частицами высоких энергий, взаимодействующими непосредственно с детектором);

4) **базовая линия**, которая представляет собой постоянный или плавно меняющийся в пределах всего спектра (т. е. сотен см^{-1}) сигнал (нелинейная его составляющая часто обусловлена люминесценцией образца и строго зависит от длины волны возбуждающего излучения).

Таким образом, измеряемый сигнал содержит две систематических (1, 4) и две случайных (2, 3) компоненты.

Качественный, т. е. удобный для интерпретации, рамановский спектр должен иметь нулевую базовую линию, не содержать артефактов и состоять из контрастных спектральных полос, которые не наложены друг на друга (т. е. расстояние между максимумами превышает ширину полос) и имеют интенсивность, превышающую интенсивность шума минимум в три раза (т. е. значимо отличающуюся от него по критерию «3 σ »).

Действия, направленные на улучшение качества спектра производятся в два этапа: (1) подбор оптимальных условий регистрации спектра (аппаратурные приёмы); (2) математическая обработка измеренного спектра (расчетные приёмы). Основные **аппаратурные приёмы** заключаются в следующем:

- 1) размещение образца на столике прибора таким образом, чтобы максимально увеличить сигнал комбинационного рассеяния (поверхность должны быть максимально гладкой, чистой и перпендикулярной лучу зрения в микроскопе);
- 2) выбор оптимального объектива;
- 3) выбор длины волны лазера возбуждения;
- 4) установка оптимальной интенсивности возбуждающего излучения (т. е. степени ослабления луча лазера);
- 5) выбор длительности измерения спектра (прямо пропорциональна абсолютной интенсивности систематического сигнала и квадратному корню из отношения «сигнал/шум»);
- 6) выбор количества повторных измерений спектра (при суммировании повторно измеренных спектров систематический сигнал складывается, а случайный сокращается).

Пп. 4-6 устанавливаются в управляющей программе.

Задача исследователя – зарегистрировать максимально качественный спектр путём подбора оптимальных условий (аппаратурных

приёмов), так как качество измеренного спектра может быть улучшено математическим путём лишь в ограниченных пределах.

Математическая обработка спектра производится с использованием ПО электронных таблиц или аналогичного. Данная часть работы выполняется студентом.

Для решения поставленной задачи необходимо определить базовую линию спектра и вычесть её из исходного спектра. Затем определить положение полос комбинационного рассеяния и определить их параметры (спектральное положение, интенсивность и ширину). Спектральное положение определяется по волновому числу (см^{-1}), соответствующему середине полосы (определяется, исходя из её симметрии). Ширина полосы (см^{-1}) определяется как расстояние между левой и правой точками полосы, соответствующими половине истинной интенсивности её максимума («полная ширина на половине высоты», или FWHM, full width at half maximum). Истинная интенсивность полосы соответствует площади, которую она покрывает. В качестве оценочного параметра используется линейная интенсивность полосы, которая может быть легко измерена как высота её максимума относительно базовой линии. Линейная интенсивность определяется в долях от самой интенсивной полосы и при записи обычно заменяется обозначениями «сильная» (s), «средняя» (m), «слабая» (w) и, в случае перекрытия более интенсивной полосой, «плечо» (o).

Спектральные параметры полос используются для интерпретации рамановского спектра (диагностика фаз, оценка степени структурного порядка-беспорядка и др.).

Основные этапы работы:

- 1) обработка исходных данных, получение спектра, свободного от артефактов;
- 2) идентификация минерала с помощью баз данных;
- 3) интерпретация спектра на основе кристаллохимических данных о минерале

Решаемые задачи: 1) рассчитать значения базовой линии рамановского спектра и выделить из исходных спектральных данных аналитический сигнал; 2) определить параметры каждой спектральной полосы (положение в спектре, относительная интенсивность и ши-

рина); 3) представить данные в виде таблицы, дать краткую характеристику диагностических параметров спектра; 4) определить минерала с помощью ПО и баз данных Renishaw.

Исходный материал: исходный (измеренный) рамановский спектр минерала в форме таблицы «волновое число - интенсивность».

Лабораторное обеспечение: спектрометр комбинационного рассеяния Renishaw InVia Reflex и образцы минералов; персональный компьютер с установленным ПО для работы с электронными таблицами (MS Excel или эквивалент).

Объем работы: 4 академических часа (в течение первой половины занятия студент знакомится с аналитической аппаратурой и приемами регистрации рамановских спектров).

Порядок выполнения: 1) ознакомиться с порядком получения рамановского спектра и принципами управления прибором;

2) получить у преподавателя исходные данные в виде таблицы, записанной в текстовом файле;

3) привести спектр к нулевой базовой линии и удалить (при необходимости) артефакты, для этого:

а) открыть электронную таблицу и импортировать в неё файл с данными спектра;

б) определить минимальные точки спектра ($X_{bi}; Y_{bi}$), совпадающие с базовой линией и отметить их координаты Y_{bi} ;

в) по каждой паре из двух соседних минимальных точек рассчитать базовые отрезки как уравнения прямых $Y=a_iX+b_i$, проходящей через них;

г) используя уравнения базовых отрезков, определить значения базовой линии Y_b для всех X ;

д) определить истинные значения интенсивности ($Y-Y_b$) для всех X и построить итоговый спектр;

4) рассчитать спектральные параметры полос комбинационного рассеяния (рамановский сдвиг, см^{-1} , и линейная интенсивность в количественных единицах) и представить данные в виде таблицы;

5) Сравнить обработанный спектр со спектрами минералов (с помощью ПО WiRE 2.0 фирмы Renishaw), сделать выводы о минеральной форме изучаемого образца;

б) интерпретировать полосы и сделать выводы о наблюдаемых или возможных структурных характеристиках минерала (для интерпретации спектральных данных можно обращаться к электронным материалам по курсу «Лабораторные методы», размещенным на сайте каф. МКП www.mineral.spmi.ru);

7) обратиться к базе данных **rruff.info**, сравнить учебный (исправленный) спектр со спектрами соответствующего минерала («эталонными»), привести параметры эталонного спектра в таблице (п.4), используя те же обозначения.

Представление результатов: результаты работы должны быть оформлены в виде отчета. Итоговый отчет должен содержать:

- 1) исходный (измеренный) спектр;
- 2) обработанный спектр;
- 3) таблицу параметров спектральных полос (см. п.4) с параметрами учебного и эталонного спектров;
- 4) минералогические выводы, включая анализ кристаллохимической формулы минерала (мотив структуры, характеристика компонентов – типы связей, массы атомов и т.п.).

Студент подписывает распечатанный отчет и защищает его, отвечая на вопросы преподавателя.

Работа с файлами. Исходный файл со спектром содержит данные в текстовой форме в виде двух столбцов: первый столбец – рамановский сдвиг (см^{-1}), второй – интенсивность сигнала (импульсы). Разделить столбцов – запятая. Разделитель целой и десятичной частей числа – запятая. В случае, если в электронной таблице установлен российский стандарт разделения целой и десятичной частей числа (запятая), необходимо выполнить следующий пункт. В случае, если разделителем является точка – следующий пункт пропустить.

Открыть исходный файл спектра в текстовом редакторе (например, «Блокнот»), выбрать в меню **Правка – Заменить...**, в поле «**Что**» вписать запятую, поле «**Чем**» оставить пустым, нажать на кнопку «**Заменить все**». Затем снова выбрать меню **Правка – Заменить...** и в поле «**Что**» вписать точку, а в поле «**Чем**» – запятую, «**Заменить все**». Измененный файл сохранить под новым именем в персональной папке студента.

Запустить электронную таблицу (например, Microsoft Excel). Импортировать файл со спектром (**Файл – Открыть**, тип файла: текстовые файлы). В диалоговом окне **Мастер текстов (импорт)**, выполняя шаг 1, выбрать формат данных «с разделителями», нажать кнопку «Далее». В окне **Шаг 2** указать разделить «пробел» и нажать кнопку «Готово». Сохранить файл как электронную таблицу.

Оформление таблицы. Добавить первую строку, озаглавить столбцы, указав единицы изменения. Столбец А должен содержать значения оси Х (волновое число), столбец В – интенсивность исходного спектра, столбец С – интенсивность базовой линии, столбец С – интенсивность истинного спектра (т.е. разность значений в столбцах В и С).

Построение графиков спектров (формат диаграммы: точечная диаграмма): черновой спектр (исходные спектральные данные с указанием базовых линий) и окончательный («чистый») спектр.

Для определения базовой линии, необходимо аппроксимировать ее как серию линейных участков. Для этого выбирать крайние точки отрезков ниже характеристического рамановского сигнала. Для этого необходимо укрупнить нужный участок спектра (выбор шкалы, в свойствах указать минимальное и максимальное значение), выбрать примерные точки концов отрезка и записать их координаты в отдельные два столбца. После этого выбрать меню **Диаграмма – Добавить данные** и добавить значения отрезка, указав первый столбец как Х. Если отрезок базовой линии выбран неудачно, можно откорректировать положения его концов вручную, изменив координаты в столбцах, либо перетаскивая их на графике мышью. По окончании подбора базового отрезка вывести линию тренда на экран, указав уравнение на диаграмме. Данное уравнение использовать для построения базовой линии на данном участке спектра (в столбце С).

Рекомендуемая литература:

Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 189 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Формы выполнения работ.....	4
2. Темы лабораторных работ.....	4
3. Содержание лабораторных работ.....	5
Лабораторная работа № 1. Планирование лабораторного исследования.....	5
Лабораторная работа № 2. Стратегия анализа химического состава.....	7
Лабораторная работа № 3. Стратегия минералогического анализа.....	9
Лабораторная работа № 4. Геохимическое и минералогическое опробование... ..	11
Лабораторная работа № 5. Сепарация минералов и минералогический анализ .	14
Лабораторная работа № 6. Количественный минералогический (модальный) анализ горных пород под микроскопом.....	16
Лабораторная работа № 7. Гранулометрический анализ горных пород под микроскопом	21
Лабораторная работа № 8. Оценка формы минеральных зерен в горных породах под микроскопом	26
Лабораторная работа № 9. Измерение микротвердости	30
Лабораторная работа № 10. Шлиховой анализ	32
Лабораторная работа № 11. Определение содержаний химических элементов методом внешнего стандарта по результатам измерения спектров рентгеновской флуоресценции	36
Лабораторная работа № 12. Комплексный термический анализ.....	48
Лабораторная работа № 13. Оптическая спектроскопия минералов	50
Лабораторная работа № 14. Фотолюминесценция минералов	54
Лабораторная работа № 15. Инфракрасная спектроскопия.....	57
Лабораторная работа № 16. Определение параметров рамановского спектра минерала и его интерпретация.....	61