

УДК 535.33

М.И.МАДИН<sup>1</sup>, Т.А.ОЗЕРОВА<sup>2</sup>

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА НА СЛУЖБЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ НАУКИ

Зертхананың химиялық және физикалық зерттеу өдістерінің қалыптасуы мен дамуы баяндады. Зертханағалымдарының жетістіктері мен зерттеудің негізгі бағыттары мазмұндалған. Зертхана қызметінің болашағы бар бағыттары, ғылыми және өндірістік үйімдармен қызмет жасауды көнектіруді жақсы жолға қою көрсетілген.

Освещено становление и развитие лаборатории физических и химических методов исследований. Изложены основные направления исследований и достижения ученых лаборатории. Намечены перспективные направления деятельности лаборатории, пути расширения сотрудничества с научными и производственными организациями.

Establishment and development of the laboratory of physical and chemical methods of investigation are considered. The main trends of research and advances of the laboratory scientists are presented. Promising activities of the laboratory and widening the scope of cooperation with scientific and production organizations have been planned.

Аналитическая лаборатория в структуре Института геологических наук была создана в середине 40-х годов прошлого столетия (первые заведующие И.С. Гехт и Б.Н. Верховод). На лабораторию со дня ее основания была возложена задача по изучению химического состава геологических проб, анализы производились классическими способами мокрой химии и атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Новый этап в развитии лаборатории наступил в 1961 году, когда К.И. Сатпаев пригласил на работу в Институт основателя казахстанской школы спектроскопистов С.К. Калинина. Под его руководством начинаются масштабные исследования по спектроскопии атомов и ионов и спектральному анализу минерального сырья. Сектор (отдел) в разные годы включал в себя несколько подразделений: лабораторию атомной спектроскопии, оптических методов исследований, спектрального анализа минерального сырья и химического анализа. В 1992 году заведующим отдела (лаборатории) назначается М.И. Мадин.

Исследования по систематизации атомных и ионных спектров элементов были одним из основных научных направлений деятельности лаборатории. Итогом стало создание серии атласов и таблиц спектральных линий, явившихся основой повышения эффективности аналитичес-

ких работ и получивших широкое применение в заводских и научно-исследовательских лабораториях не только в Казахстане и союзных республиках, но и в ряде зарубежных стран. С этого времени по 90-ые годы были изданы атласы спектральных линий элементов для кварцевых спектрографов ИСП-22, ИСП-28 и ИСП-30, атлас для стеклянного спектрографа ИСП-51, атлас для дифракционных спектрографов ДФС-8 и ДФС-13.

Одновременно проводились исследования спектров отдельных элементов, которые служили реперами и использовались в качестве шкалы длин волн. Были подготовлены и изданы атласы спектров ртути и углерода, а также серия атласов спектра железа для широкого диапазона длин волн от вакуумного ультрафиолета до инфракрасной области. Один из них для области 870–2000 Е был подготовлен совместно с сотрудниками Института спектроскопии АН СССР, а длины волн линий, приведенные в атласе и таблицах «Спектр железа. Область 2320–3500 Е», были утверждены Госстандартом СССР в качестве стандартных справочных данных для проведения метрологических работ в области спектроскопии и спектрального анализа (ГСССД 68-84).

Исследования по систематике атомных и ионных спектров велись также в рамках научно-

<sup>1,2</sup>Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69/94, Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева.

технического содружества с различными научными и производственными организациями страны. Были разработаны и изданы атласы специального назначения. Одним из первых был атлас «Спектр пламени», созданный для атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-30 и позволяющий учесть возможные интерференции в спектре эмиссии. Для Государственного оптического института им. С.И. Вавилова в г. Ленинграде была выполнена работа «Атлас спектра воздуха», один из исполнителей которой впоследствии был удостоен премии Ленинского комсомола Казахстана. Для аналитических подразделений предприятий цветной металлургии республики был выпущен атлас спектров цветных металлов. Атлас спектров ионизованных атомов подготовлен и издан в соответствии с тематикой изучения спектров многозарядных ионов АН СССР, где головной организацией выступал Институт спектроскопии АН СССР.

Значительное внимание в работе лаборатории уделялось изучению физических процессов в источниках света — электрической дуге, разряде в полом катоде, импульсном разряде и других. В частности, были выполнены исследования дугового разряда и микроискры в атмосфере различных газов, изучены физические процессы и проведена диагностика плазмы импульсных разрядов в вакууме, исследованы особенности разряда в полом катоде и выбраны оптимальные условия, обеспечивающие получение интенсивных и очень узких спектральных линий.

Изучались также основные характеристики спектральной аппаратуры, в первую очередь, дифракционных спектрографов ДФС-3, ДФС-5, ДФС-6, ДФС-8, ДФС-13. Было показано, что при использовании спектральных аппаратов с большой дисперсией в результате увеличения отношения интенсивности линий к фону значительно снижается предел обнаружения большинства элементов при изучении состава различных веществ. Благодаря внедрению в аналитическую практику дифракционных спектрографов с высоким разрешением и детальному изучению состава геологических и технологических проб в рудах месторождений цветных металлов и продуктах их переработки были обнаружены такие редкие элементы как германий, галлий, индий, таллий, рений, осмий и другие.

**Исследование рения и осмия** в рудах и продуктах их металлургической переработки Жезказ-

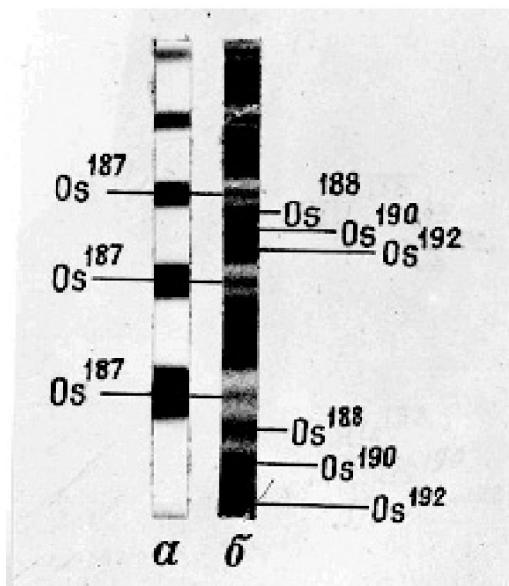


Рис. 1. Линия О  $\lambda$  14420,468 Å в спектре радиогенного осмия из руд Жезказгана (а) и обычновенного осмия (б)

ганского и ряда других месторождений Казахстана было и остается одним из важнейших направлений деятельности лаборатории. В 1959 году методом атомно-эмиссионного спектрального анализа в рудах Жезказгана был обнаружен рений и предсказано присутствие его дочернего изотопа  $^{187}\text{Os}$ , непрерывно образующегося в результате радиоактивного распада долгоживущего изотопа рения  $^{187}\text{Re}$ . Целенаправленные поиски спектральных линий осмия в скором времени позволили обнаружить этот редкий элемент (рис. 1). Уже первые работы по этой проблеме показали актуальность проведения исследований по геохимии и металлогенезу рения в Казахстане и перспективность создания здесь мощной сырьевой базы для его получения. Обнаружение повышенных содержаний рения в рудах Жезказганского и ряда других месторождений сделало весьма насущной и задачу попутного извлечения радиогенного дочернего изотопа осмия. За открытие рения и осмия большая группа московских и казахстанских ученых получила дипломы и значки первооткрывателей рения и осмия в Джезказганском месторождении.

С открытием рения и осмия в рудах Жезказгана в лаборатории проводятся активные методические работы по созданию, усовершенствованию и стандартизации аналитических методик по химико-спектральному определению указанных элементов в различных типах руд. Опыты по извлечению радиогенного осмия позволили

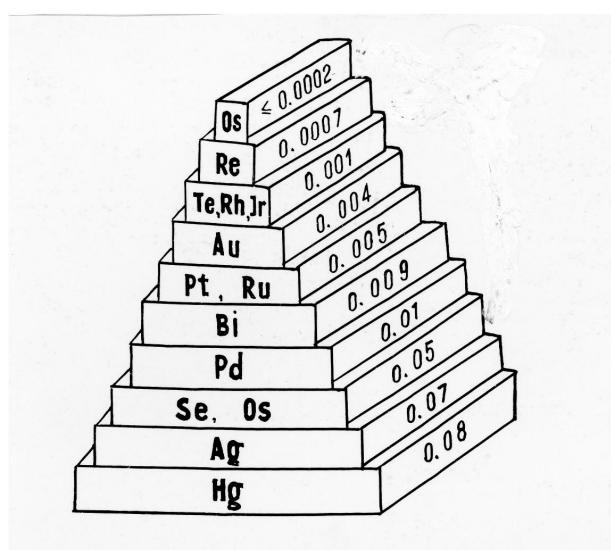


Рис. 2. Относительная распространенность элементов в земной коре (г/т)

выделить первые несколько граммов чистого изотопа  $^{187}\text{Os}$ , который был использован для проведения исследований по целому ряду направлений, в том числе, для изучения изотопической структуры спектральных линий осмия, создания методики изотопного анализа радиогенного осмия и определения его состава. По результатам изотопного анализа и литературным данным о содержании осмия в горных породах была выполнена оценка распространенности элемента в земной коре. Показано, что величина отношения осмия к рению в земной коре резко снижается по сравнению с глубинными слоями Земли и метеоритами в связи с процессами фракционирования вещества (рис. 2).

Еще одним важным направлением исследований явилась разработка рений-осмивового метода геохимического определения абсолютного возраста месторождений. С использованием указанного метода совместно с геологами был определен возраст рудных месторождений Казахстана и Армении (табл.), полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе геологическими и геохимическими данными.

Выполненные работы позволили установить закономерности распространности и приуроченности к определенным типам руд указанных элементов на ренийсодержащих месторождениях, провести изучение взаимоотношения рения и осмия с другими металлами, их по-

ведение при окислении руд и их технологической переработке. Полученные научные материалы обобщены в монографиях «Стабильный изотоп осмий-187», «Распространенность рения в природных объектах» и в сборнике статей «Стабильный изотоп осмий-187 в научных исследованиях», а сотрудники лаборатории С.К.Калинин, Э.Е.Файн и М.И.Мадин удостоены премии им. К.И.Сатпаева за цикл работ «Открытие и изучение радиогенного изотопа осмия-187 в рудах Жезказганского месторождения».

В лаборатории целенаправленно проводятся методико-аналитические работы, имеющие важное значение для выполнения геологических, геохимических и геоэкологических исследований. Постоянно развивается полуколичественный атомно-эмиссионный спектральный анализ горных пород, руд и минералов, являющийся наиболее информативным и экспрессным при первичном изучении их состава на содержание широкого круга элементов.

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии активно используется для решения многих аналитических задач, в том числе, для определения содержания золота и серебра, меди, свинца, цинка, бария, стронция и других элементов в рудных образцах, ванадия, никеля и хрома в нефтях.

Введение в аналитическую практику лаборатории метода инфракрасной спектроскопии позволило выполнять идентификацию сульфатных, карбонатных и других минералов, а также проводить изучение особенностей состава нефти и классифицировать их по наличию и соотношению различных углеводородных и кислородсодержащих структур. По результатам исследований ряда нефтяных месторождений был подготовлен и издан атлас «Инфракрасные спектры нефти Казахстана», ставший важным подспорьем при изучении и идентификации нефтей.

Усовершенствован метод локального спектрального анализа минералов в полированных шлифах, предназначенный для идентификации минералов и анализа микровключений; развивается метод лазерного микроспектрального анализа химического состава минеральных включений и флюидов, с помощью которого проводились также исследования археологических находок и изделий из благородных металлов.

Получили развитие методы рентгенофлуоресцентного спектрального анализа породообразу-

Таблица. Возраст руд некоторых месторождений по данным рений-осмивого метода

Месторождение	Содержание $^{187}\text{Os}$ , г/т $^{187}\text{Os}/\text{Re}$	Отношение образцов	Кол-во	Среднее значение возраста, млн лет
Коунрад	1,6	1:360	4	$280 \pm 30$
Бошкуль	3,7	1:175	2	$570 \pm 60$
Алмалык	2,2	1:320	2	$290 \pm 30$
Актогай	3,2	1:600	3	$270 \pm 40$
Агарак	0,17	1:2200	6	$44 \pm 3$
Каджаран	0,10	1:4100	6	$24 \pm 1,5$
Дастакерт	0,03	1:4400	4	$23 \pm 1,5$
Жезказган	2,3	1:500	9	$220 \pm 30$

ющих элементов в магматических и метаморфических горных породах, определения цветных и редких элементов в горных породах и рудах, а также способ измерения отношения рубидия к стронцию для геохронологических целей.

В лаборатории активно развивались и другие инструментальные количественные методы изучения и анализа геологического вещества. В частности, были собраны и введены в эксплуатацию установки для идентификации широкого круга минералов методами фото-, катодо- и термолюминесценции; проведены исследования импульсного разряда с целью применения данного источника для анализа трудновозбудимых элементов и показана возможность определения серы, мышьяка, фосфора, селена и галогенов по их спектрам в вакуумном ультрафиолете.

Широко применяются химические методы анализа минерального сырья, в том числе силикатный анализ горных пород, фотометрическое определение щелочных и щелочноземельных элементов, микрохимический анализ минералов, фазовый анализ золота, серебра, меди, цинка, свинца, вольфрама и других элементов. Также для анализа руд и минералов на редкие и рассеянные элементы самых различных типов месторождений используются экстракционные, колориметрические, гравиметрические методы.

Создана высокочувствительная методика определения герmania в рудах и горных породах, разработан метод спектрографического анализа элементов платиновой группы, позволивший впервые изучить их распределение в рудах ряда месторождений Казахстана, разработана методика спектрального анализа редкоземельных элементов в фосфоритах и продуктах их переработки. Метод химико-спектрального определения золота был положен в основу изучения особенностей геохимии этого элемента. Многие годы в ла-

боратории используется методика химико-спектрального определения малых количеств висмута. Была разработана высокочувствительная методика спектрографического определения таких труднолетучих элементов, как тантал и ниобий. Создан и освоен комплекс фотометрических методов определения ртути в горных породах и рудах.

Разработанные аналитические методы вкупе с рентгеновской дифрактометрией и термографическим анализом составили единый комплекс, который способствовал эффективному использованию разработанных методов в геологической отрасли и на промышленных предприятиях. Цикл работ «Развитие комплекса физических методов изучения состава минерального сырья и их использование в народном хозяйстве» был удостоен премии Совета Министров Казахской ССР в области науки и техники.

Приоритетные направления фундаментальных исследований в области геологического изучения, освоения и глубокой комплексной переработки минерального сырья постоянно требуют создания новых и усовершенствования применяемых аналитических методов с использованием всех достижений мировой научно-технической мысли. В этой связи актуальным является изучение теоретических закономерностей улучшения метрологических характеристик при создании современных методических разработок. С 2003 года в лаборатории возобновились работы по программам фундаментальных исследований Комитета науки Министерства образования и науки РК по темам: «Основные факторы, определяющие качественные и количественные показатели анализа вещества при комплексном изучении и переработке минерального сырья» (2003–2005 гг.), «Разработать современные минералогические и научно-методические технологии анализа геологического вещества и нанораз-

мерных минералов» (2006–2008 гг.) и раздел «Разработка высокочувствительных методик анализа редких и рассеянных элементов с помощью спектрометрии с индуктивно связанной плазмой» в проекте 2009–2011 гг.

Существующие в настоящее время в Республике методики определения редких и рассеянных элементов не всегда удовлетворяют запросам геологов и технологов, а также современным метрологическим требованиям к МВИ, поэтому были выделены и изучены наиболее значимые факторы, улучшающие качественные и количественные характеристики методик анализа вещества. Одним из таких факторов является стадия пробоподготовки, которая определяет правильность и воспроизводимость анализа в той же степени, что и последующее инструментальное его окончание. Еще одним важным условием, влияющим на улучшение метрологических показателей применяемых методик, является наличие стандартных образцов состава продуктов, подвергаемых анализу.

Результатом проведенных исследований явилось: выполнение комплекса работ по внедрению в аналитическую практику метода разложения проб при помощи микроволновой системы пробоподготовки; создание стандартных образцов предприятия; усовершенствование химических, спектральных и комбинированных химико-спектральных методик определения предельно малых и высоких содержаний рения, осмия и других ценных компонентов, извлекаемых при комплексной переработке рудного сырья.

В лаборатории успешно продолжаются работы по анализу и сертификации товарной продукции редкометального производства. Созданные методики эффективно применяются для определения малых содержаний рения и осмия в медных рудах и концентратах, для количественного определения микропримесей в перренате аммония при выполнении аттестационных анализов материала стандартного образца предприятия, для аттестационных анализов металлического рения, а также для исследования биотехнологических проб, содержащих рений.

С помощью разработанной методики определения платиновых металлов выполнены исследования по установлению их распределения в хромитовых рудах и продуктах их переработки.

В лабораторную практику внедрен современный высокопрецизионный инструментальный

метод исследования вещества: определение микропримесей цветных, редких и благородных металлов методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. По заказу горнодобывающих компаний выполняются исследования по усовершенствованию методов анализа содержания кадмия, висмута, молибдена, селена, теллура, рения, платиновых металлов в медных рудах известных и намеченных к разработке месторождений Казахстана.

Сотрудниками лаборатории разработан и создан стандартный образец предприятия состава рениевокислого аммония. Полностью завершен проект по разработке и созданию стандартного образца предприятия состава раствора осмия. В настоящее время органами Госстандарта РК утверждена с выдачей свидетельства МВИ «Методика выполнения измерений массовых долей осмия в твердых промпродуктах и технологических растворах фотометрическим методом». Готовится к аттестации методика выполнения измерений массовых долей рения в технологических продуктах редкометального производства фотометрическим методом.

**Техническая оснащенность** лаборатории характеризуется наличием разнообразного аналитического и вспомогательного оборудования: дифракционные спектрофографы ДФС-8 и ДФС-13 с решетками 400, 600 и 1200 штрихов на мм; оптический эмиссионный ИСП-спектрометр IRIS Intrepid II; атомно-абсорбционный спектрофотометр AAS 30; инфракрасный спектрометр Specord-75 IR; рентгено-флуоресцентный спектрометр VRA-30; фотоэлектроколориметр КФК-2, пламенный фотометр FLAPHO-4, рентгено-вский спектрометр СРМ-20м; спектрофотометр СФ-46; микроденситометр MD 100, планетарная мономельница Pulverizette 6; дробильно-сократительный аппарат ДСА; микроволновая система для пробоподготовки OI Analytical модель А 7295; аналитические весы AR-2140 Ohaus и др.

Сотрудники лаборатории осуществляют следующие виды работ:

- комплексное изучение вещественного состава минерального сырья классическими и современными прецизионными инструментальными методами;

- измерения нормируемых показателей качества горных пород, руд, минералов, нерудного сырья, технологических промпродуктов (концентратов, хвостов обогащения, отвальных хвостов

и др.), цветных и черных металлов, их лома и отходов, редких и редкоземельных металлов и их соединений;

- проведение идентификации веществ и материалов, выдача паспортов качества и протоколов испытаний;

- усовершенствование имеющихся и разработка новых методик выполнения

измерений химического состава минерального сырья и товарной продукции с учетом требований ИСО к показателям точности;

- участие в межлабораторных экспериментах по аттестационному анализу стандартных образцов состава веществ;

- разработка, создание и аттестации стандартных образцов предприятия. Усиливается прикладная направленность исследований, что позволяет расширить номенклатуру анализируемых

материалов, включив в нее стали, чугуны, ферросплавы, строительные материалы (щебень, песок строительный, цемент, материалы и изделия огнеупорные), почвы, воды питьевые, грунтовые.

Лаборатория выполняет аналитические исследования по хозяйственным договорам с научно-исследовательскими организациями академического и отраслевого профиля, а также с горнодобывающими, металлургическими, строительными, перерабатывающими и другими предприятиями различной формы собственности: ТОО «Корпорация «Казахмыс», РГП «Жезказганредмет», ТОО «ЦелСИМ», ТОО «КазФерроСталь», ТОО «Радар», АО СП «Белкамит», АО Завод «Гидромаш-Орион», «Малтиплекс Ресурсиз (Казахстан) Лимитед» филиал в г. Алматы,

ТОО «КазНИИ по проблемам культурного наследияnomадов», АО «СНПС-Ай Дан Мунай» и др.