

П-799
Вып. 17

1-2333

Вап

А К А Д Е М И Я Н А У К С О Ю З А С С Р

Т Р У Д Ы

ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫП. 17. МИН.-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 4)

**Н. И. Влодавец. МАТЕРИАЛЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ГАЛЛИЯ.—
Г. П. Барсанов и С. А. Боровик. О РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТАХ В РУДАХ МАЛОГО
КАВКАЗА.— А. Ф. Фиолетова. ТАНТАЛО-НИОБАТЫ СЕВЕРНОГО СКЛОНА
ТУРКЕСТАНСКОГО ХРЕБТА**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

3/

Н. И. ВЛОДАВЕЦ

МАТЕРИАЛЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ГАЛЛИЯ

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Галлий относится к элементам третьей аналитической группы и при обычном ходе анализа осаждается в виде гидроокиси $\text{Ga}(\text{OH})_3$ вместе с аналогичными соединениями алюминия, железа, бериллия, хрома, титана, циркония, тантала, ниобия, тория, редких земель, индия и урана — при осаждении аммиаком и едкими щелочами. Гидроокись галлия осаждается также вместе с сульфидами железа, цинка, марганца, никеля, кобальта, индия и галлия при действии на них сернистого аммония.

Гидроокись галлия очень легко растворяется в избытке щелочи и несколько менее значительно в избытке аммиака с образованием галлатов щелочных металлов и аммония.¹ Галлий образует двухвалентные и трехвалентные соединения, из которых только последние являются устойчивыми. При аналитическом определении, таким образом, приходится иметь дело только с трехвалентными соединениями галлия. По своим химическим свойствам ион трехвалентного галлия занимает промежуточное место между ионами Al^{III} и Ti^{IV} .

Весовым путем галлий всегда определяется в виде окиси Ga_2O_3 , которая получается после прокаливания гидроокиси или других его соединений. Прокаливание ведется, по литературным данным, в кварцевом или фарфоровом тигле, так как в платиновом тигле окись галлия частично восстанавливается диффундирующими через раскаленную платину газами пламени.

При количественном анализе галлия, равно как и при анализе других элементов, имеют существенное значение два момента, которые определяют точность полученных результатов: 1) отделение его от других элементов и 2) количественное определение элемента (в данном случае галлия). Надлежащим выбором тех или других реактивов для отделения и определения галлия гарантируется известная точность анализа.

Определяя какой-нибудь элемент, необходимо в первую очередь выяснить точность, с какой данный элемент может быть определен при применении разных реактивов, и выбрать из них самый лучший, оставляя вопрос об его отделении от других элементов на вторую очередь, так как, очевидно, правильное решение второго вопроса не может быть найдено раньше выбора надлежащего метода определения элемента.

В описанных в литературе методах определения галлия встречаются противоречивые мнения, и поэтому нам казалось целесообразным в первую очередь проверить некоторые наиболее употребительные или кажущиеся наиболее приемлемыми методы определения галлия.

¹ Что растворимость $\text{Ga}(\text{OH})_3$ в аммиаке основана, главным образом, на соедобразованиях, показали Р. Фрикке и К. Мейринг (1928).

В нашей работе мы пользовались растворами хлористого галлия, которые получались растворением металлического галлия (от Шеринг-Кальбаума) в крепкой соляной кислоте. Растворение металлического галлия в соляной кислоте при нагревании на водяной бане происходило очень медленно. Раствор хлористого галлия с небольшим избытком соляной кислоты (для предохранения от гидролиза) помещался в мерную колбу. На основании стехиометрических отношений вычислялось содержание GaCl_3 и соответственно Ga_2O_3 в 1 мл раствора, которое принималось за истинное содержание Ga_2O_3 . Содержание примесей других элементов в металлическом галлии по спектроскопическим исследованиям, произведенным С. А. Боровиком, было значительно меньше 0,5%. Это обстоятельство указывает, что при небольших количествах GaCl_3 , бравшихся для опытов, присутствие посторонних элементов не должно было сказаться существенным образом на полученных результатах.

Осаждение аммиаком

Основным недостатком, по литературным данным, выделения галлия аммиаком в виде гидроксида является ее значительная растворимость в воде, которая в присутствии избыточного аммиака и аммонийных солей еще увеличивается. По полученным Мозером и Бруклем (1928) данным, растворимость $\text{Ga}(\text{OH})_3$ в 1 л чистой воды при температуре 20° равна 1 мг, а в 0,04 мол. растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 5,2 мг в 1 л. В растворе, содержащем 0,01 мол. NH_4OH + 0,032 мол. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, растворимость $\text{Ga}(\text{OH})_3$ увеличивается до 57,4 мг, что соответствует 47,6 мг Ga_2O_3 в 1 л. Из этого следует, что для уменьшения потерь галлия вследствие растворимости его гидроксида осаждение аммиаком нужно производить в возможно меньшем объеме раствора, почти не содержащем избыточной кислоты, так как при нейтрализации последней образуется аммонийная соль.

Первоначальные опыты по осаждению $\text{Ga}(\text{OH})_3$ аммиаком производились следующим образом. Определенное количество раствора GaCl_3 помещалось в стакан и добавлялась вода до определенного объема. Кислотность раствора не превышала 0,05 н. В присутствии индикатора метилрога прибавлялся по каплям слабый раствор аммиака до перемены красной окраски раствора на желтую. При малых количествах галлия раствор первое время после нейтрализации оставался совершенно прозрачным, без следов муты. В случае более концентрированных растворов галлия, даже при комнатной температуре, тотчас же после нейтрализации выпадал небольшой коллоидный хлопьевидный осадок, который при нагревании увеличивался. После кипячения в течение нескольких минут коллоидный осадок превращался в мелкозернистый, иногда плотно прилежавший к стенкам стакана. После отстаивания раствор фильтровался через бумажный фильтр, осадок на фильтре промывался горячей водой и прокаливался в кварцевом тигле до постоянного веса на полном пламени средней горелки Мекера. В виду гигроскопичности Ga_2O_3 взвешивание вынутого из эксикатора тигля производилось возможно быстрее.

Полученные результаты определения галлия осаждением последнего аммиаком приведены в табл. 1.

Средняя растворимость (из опытов № 1—7) гидроксида галлия (считая на Ga_2O_3) приблизительно в 0,05 н растворе NH_4Cl составляет около 13 мг в 1 л, что значительно выше указанной раньше растворимости для 0,04 мол. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Весьма значительное расхождение растворимости гидроксида галлия в отдельных опытах (до 4-кратного) заставило предполагать, что при проведении опытов были допущены какие-то ошибки.

С целью выяснения этих недостатков было поставлено несколько опытов по осаждению галлия при несколько других условиях. Растворы, кислотность которых была та же, что и в предыдущих опытах, нейтрализовались аммиаком в присутствии индикатора метилрога также до

Осаждение галлия аммиаком

№ опыта	Взято Ga_2O_3 г	Объем раствора в мл	Найдено Ga_2O_3 г	Ошибка в г	Потери Ga_2O_3 вследствие растворимости в г/л
1	0.0038	40	0.0030	-0.0008	0.0200
2	0.0038	40	0.0032	-0.0006	0.0150
3	0.0098	50	0.0089	-0.0009	0.0180
4	0.0098	50	0.0092	-0.0006	0.0120
5	0.0122	100	0.0114	-0.0008	0.0080
6	0.0122	100	0.0117	-0.0005	0.0050
7	0.0122	1000	0.0003	-0.0119	0.0119
8	0.0034	1000	0.0000	-0.0034	—

появления желтой окраски, но кипячение производилось значительно продолжительнее, до исчезновения желтой окраски раствора и появления розовой, соответствующей точке перехода, лежащей в пределах 4.6—6.0 рН. Осадок из стакана смывался в воронку с бумажным фильтром горячим 1% раствором NH_4Cl или чистой водой (опыт 11). Как видно из табл. 2, при этом получились результаты совершенно другого характера. При сравнительно больших концентрациях, соответствующих содержанию около 0.3 г Ga_2O_3 в литре, галлий осаждается аммиаком полностью. При значительно меньших концентрациях (около 0.01 г Ga_2O_3 в литре) происходит заметное растворение гидроокиси галлия — около 2 мг.

Повышенная растворимость галлия в первой серии опытов, повидимому, зависит от большей щелочности раствора, следствием которой являются недостаточная коагуляция гидроокиси и образование другой ее модификации, чем та, которая получается при длительном кипячении. Продолжительное кипячение при удалении избыточного аммиака понижает концентрацию водородных ионов до таких значений рН, при котором растворимость мелкозернистой модификации $Ga(OH)_3$ наименьшая. Необходимо подчеркнуть, что галлий осаждался из солянокислых растворов и перенесение осадков (в опытах 9 и 10) из стакана на фильтр и их промывание производилось 1% раствором NH_4Cl . Этот факт полностью опровергает высказывания некоторых авторов и в частности Л. Мозера и А. Брукля (1929), В. Ф. Гиллербрандта и Г. Ленделя (1935), Ф. Фрикке и К. Мейринга (1928), по которым в осадках, подлежащих прокаливанию, ни в коем случае нельзя оставлять летучих хлоридов во избежание улетучивания галлия при прокаливании. Как мы увидим ниже, при описании осаждения галлия купфером из солянокислого раствора присутствие в осадке соляной кислоты также совершенно не сказывается на точности получаемых определений.

Таблица 2

Осаждение галлия аммиаком

№ опыта	Взято Ga_2O_3 г	Объем раствора в мл	Найдено Ga_2O_3 г	Ошибка в г
9	0.0122	40	0.0120	-0.0002
10	0.0122	40	0.0123	+0.0001
11	0.0122	1000	0.0101	-0.0021

Заемствованные из литературных источников без экспериментальной проверки ряд положений прежних авторов, которые были высказаны

в то время, когда химия галлия находилась в зачаточном состоянии, часто не соответствуют действительности. Другим примером такого доверчивого отношения к иностранным литературным источникам является указание на необходимость при количественном определении галлия переводить последний в азотнокислый, выпаривать его досуха в тигле, в котором производится взвешивание, и сухой остаток прокалывать до Ga_2O_3 , так как при прокаливании осадка вместе с фильтром окись галлия может восстановиться до GaO и улететь (Алимарин и Иванов-Эмин, 1936). Многочисленные опыты, произведенные нами, при которых с бумажным фильтром прокаливается не только гидрат окиси галлия, но и такие осадки, как купфероновые и танниновые соединения галлия, в которых углерода значительно больше и, следовательно, имеются более благоприятные условия для восстановления, не подтвердили улетучивания галлия.

Влияние хлористого аммония на полноту осаждения галлия. Для выяснения влияния присутствия значительных количеств хлористого аммония на полноту осаждения галлия аммиаком были поставлены два ряда параллельных опытов. Во всех случаях бралось одинаковое количество $GaCl_3$, соответствующее 0.0122 г Ga_2O_3 . Первоначальный объем растворов, равный 100 мл, во время кипячения поддерживался добавлением воды. Результаты этих опытов помещены в табл. 3. В первых двух опытах (12 и 13) галлий осаждался аммиаком, прибавлением последнего до перехода красной окраски в желтую (индикатор метилрот), и после кратковременного кипячения гидроокись галлия в виде скоагулировавшейся хлопьевидной массы отфильтровывалась через неплотный фильтр и прокаливалась. Осаждение галлия в следующих трех опытах (14, 15, 16) производилось точно таким же образом, как и в первых двух, но в конечном результате получался мелкозернистый плотный, легко фильтрующийся осадок. Получение гидроокиси в виде мелкозернистой модификации требовало продолжительного кипячения и добавления аммиака для нейтрализации кислотности, возникавшей вследствие гидролиза хлористого аммония и заметной по появлению интенсивной красной окраски. Окончательный цвет раствора в горячем состоянии розовый, в холодном — слабозелтый.

Таблица 3

Влияние NH_4Cl на полноту осаждения галлия аммиаком
(объемы растворов 100 мл)

№ опыта	Взято Ga_2O_3 г	Добавлено NH_4Cl г	Найдено Ga_2O_3 г	Ошибка в г	Примечание
12	0.0122	—	0.0117	—0.0005	$Ga(OH)_3$ коллоидная-хлопьевидная
13	0.0122	10	0.0110	—0.1012	
14	0.0122	—	0.0119	—0.0003	$Ga(OH)_3$ мелкозернистая
15	0.0122	5	0.0117	—0.0005	
16	0.0122	10	0.0115	—0.0007	

Эти опыты еще раз показали необходимость получать при анализе гидрат окиси галлия в виде мелкозернистой модификации, которая обладает меньшей растворимостью, чем студнеобразная. Растворимость гидроокиси галлия в граммах Ga_2O_3 , считая на литр, для коллоидной модификации в присутствии 100 г NH_4Cl равна приблизительно 12 мг; для мелкозернистой модификации в присутствии 50 г NH_4Cl — 5 мг, а в присутствии 100 г NH_4Cl — 7 мг. Эти данные нельзя принимать за физико-химические константы растворимости гидроокиси галлия в хлористом

аммония, определение которых требует более тщательных методов работы. Они лишь указывают, что растворимость гидрата окиси галлия в присутствии хлористого аммония значительно ниже, чем можно было бы ожидать на основании данных, полученных Мозером и Бруксом (1928) для растворимости гидрата окисигаллия в присутствии серноокислого аммония.

Влияние избытка аммиака. Присутствие избытка аммиака мешает полноте осаждения галлия, так как в этом случае образуются растворимые галлаты аммония. Существует даже аналитический метод отделения галлия от железа, основанный на растворимости галлия в избытке аммиака, который упоминается в статье В. Фейта (1933), а также Мозера и Брукля (1928).

С целью выяснения влияния избытка аммиака на полноту осаждения $Ga(OH)_3$ было точно так же, как и в предыдущем разделе, поставлено два ряда опытов (см. табл. 4) с добавлением различных количеств аммиака. Объем раствора во всех случаях равнялся 100 мл и поддерживался во время кипячения добавлением воды. Растворы $GaCl_3$ с избытком аммиака при кипячении продолжительное время оставались прозрачными, и только после исчезновения запаха аммиака появлялась сначала муть, а затем осаждался гидрат окиси галлия.

Таблица 4

Влияние избытка аммиака на полноту осаждения галлия

№ опыта	Взято Ga_2O_3 г	Добавлено мл 10% аммиака	Найдено Ga_2O_3 г	Ошибка в г	Примечание
17	0.0122	10	0.0097	-0.0025	$Ga(OH)_3$ коллоидная
18	0.0122	25	0.0103	-0.0019	
19	0.0122	10	0.0122	0.0000	$Ga(OH)_3$ мелкозернистая
20	0.0122	25	0.0120	-0.0002	

Первые два опыта (17, 18) отличались от последующих (19, 20) видом полученных осадков гидроокиси галлия. В первом случае были получены хлопьевидные, а во втором мелкозернистые осадки. На основании опытов 17 и 18 можно было предположить, что галлаты аммония являются стойкими и введенный в раствор избыток аммиака неизбежно должен привести к неверным, пониженным результатам. Однако опыты 19 и 20 полностью опровергают вышесказанное. Они еще раз указывают, что при определении галлия необходимо обязательно получать мелкозернистую, плотную модификацию гидроокиси галлия, что достигается, как уже было выше указано, продолжительным кипячением.

Влияние присутствия алюминия и железа на полноту осаждения галлия. При определении содержания галлия химическим путем в минералах и горных породах, в которых обычно концентрация галлия незначительна (тысячные доли процента и меньше), приходится пользоваться большими навесками (не меньше 100 г). В случае, если анализируемое вещество содержит большие количества полторных окислов, как, например, бокситы, руды железа и т. д., то при отделении их аммиаком от щелочных и щелочноземельных элементов растворы будут занимать объем примерно около 1 л. Значительная растворимость гидрата окиси галлия в воде, порядка 1—2 мг Ga_2O_3 в литре, что соответствует 0.001—0.002% по отношению к навеске в 100 г, а также еще более высокая его растворимость в присутствии аммонийных солей, естественно, может вызвать предположение у аналитика, что при концентрации галлия в исследуемом образце в тысячных долях процента его нельзя определить. Столь пессимистическое предположение вполне естественно, но не вполне основательно, если вместе с галлием осаждаются другие элементы, которые могут его адсорбировать. Так, например, поступают

при концентрации радия, который увлекается серноокислым барием. С целью выяснения, насколько алюминий и железо, обычно встречающиеся вместе с галлием, при осаждении аммиаком увлекают с собой галлий, были проведены следующие опыты, результаты которых приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Влияние присутствия в растворе железа и алюминия на полноту осаждения аммиаком галлия

№ опыта	Взято Ga_2O_3 г	Содержалось в растворе г			Объем раствора в мл	Найдено Ga_2O_3 г	Ошибка в г
		Fe_2O_3	Al_2O_3	NH_4Cl			
21	0.0048	0.0294	—	10	100	0.0047	-0.0001
22	0.0061	0.0294	—	5	100	0.0063	+0.0002
23 ¹	0.0122	0.0294	—	10 ¹	1000	0.0120	-0.0002
24	0.0122	—	0.0243	10	1000	0.0097	-0.0025
25	0.0122	—	0.0243	10	1000	0.0115	-0.0007

Гидраты окиси галлия и железа или алюминия осаждались из солянокислого раствора в присутствии различных количеств хлористого аммония.

Как видно из таблицы, в случае осаждения галлия совместно с железом ошибки в определении галлия не превышают обычных погрешностей опыта. Приблизительно трехкратное количество Fe_2O_3 по отношению к Ga_2O_3 способствует полноте осаждения галлия. Гидроокись алюминия адсорбирует при своем осаждении галлий несколько меньше.

Осаждение галлия гидроокисями и карбонатами щелочных металлов

Гидроокиси и карбонаты щелочных металлов подобно аммиаку осаждают из кислых или нейтральных растворов гидрат окиси галлия. Однако легкость образования растворимых галлатов требует очень тонкой нейтрализации, которая может быть достигнута применением весьма разбавленных растворов едких щелочей. Во всяком случае осаждение гидроокиси галлия аммиаком по сравнению с осаждением ее щелочами имеет то преимущество, что в случае прибавления избытка аммиака его можно удалить продолжительным кипячением и создать, таким образом, в растворе такую концентрацию ионов водорода, при которой полностью выделяется гидроокись галлия.

Необходимо иметь в виду, что присутствие аммонийных солей в гидроокиси безвредно, так как при нагревании они улетучиваются, в то время как щелочи обязательно должны быть предварительно полностью отмыты.

Определение галлия прокаливанием его азотнокислой соли

Выпаривание раствора азотнокислого галлия досуха и получение из него Ga_2O_3 путем прокалывания принципиально не вызывает никаких сомнений в смысле точности получаемых результатов. Однако в случае необходимости превращения солянокислого раствора в азотнокислый путем выпаривания с азотной кислотой могут возникнуть предположения о потерях галлия вследствие разбрызгивания при взаимодействии HCl и HNO_3 . Для проверки этого предположения был поставлен один опыт.

Раствор хлористого галлия, содержащий 0.0122 г Ga_2O_3 , был помещен во взвешенный кварцевый тигель и выпарен на водяной бане почти досуха; к нему было прибавлено HNO_3 для перевода $GaCl_3$ в $Ga(NO_3)_3$. Избыточная азотная кислота выпарена, и вновь осадок обработан HNO_3 для удаления следов хлора. Сухой остаток азотнокислого галлия пере-

¹ В опыте 23 в растворе находилось 10 г азотнокислого аммония.

веден в Ga_2O_3 осторожным нагреванием над пламенем меккеровской горелки и последующим прокаливанием до постоянного веса на сильном огне. Вес прокаленной окиси галлия — 0.0122 г — оказался в точности равен взятому количеству.

Определение галлия осаждением его купфером

Купферон, представляющий собой аммонийную соль нитрозофенил-гидроксиламина $C_6H_5H \cdot NO \cdot ONH_4$, был введен в аналитическую практику сравнительно недавно О. Бадишем (1909). С течением времени этим реактивом стали широко пользоваться для определения и отделения титана, циркония, ниобия, тантала, олова, железа, ванадия и галлия от алюминия, бериллия, хрома, фосфора, бора, марганца, никеля, индия и урана (шестивалентного).

Для определения галлия и отделения его от столь трудноотделимого элемента, как алюминий, первыми стали применять купферон Мозер и Брукль (1929), проводя осаждение в 2 л сернокислом растворе.

а) Осаждение галлия в сернокислом растворе. Хлористый галлий выпариванием с серной кислотой переводился в сернокислый. Во всех опытах объем растворов был один и тот же — 100 мл. Концентрация H_2SO_4 в растворе, из которого осаждался галлий, приблизительно 2 л. На холоду прибавлялся 5% раствор купферона в холодной воде, отфильтрованный от небольшого нерастворимого остатка, который всегда получался при растворении купферона. Для облегчения фильтрования к раствору сернокислого галлия прибавлялось небольшое количество бумажной массы. Бледножелтый пушистый осадок галлиевой соли нитрозофенилгидроксиламина отфильтровывался или просто через бумажный фильтр, или с применением слабого отсасывания, для чего в последнем случае применялся платиновый конус.

Промывание осадка производилось 2 л раствором H_2SO_4 , к которому было прибавлено небольшое количество купферона, и заканчивалось сильным отсасыванием. Фильтр с осадком помещался в кварцевый тигель, сначала очень осторожно нагревался до превращения смолоподобных продуктов разложения купферона в твердое состояние, смачивался несколькими каплями азотной кислоты для ускорения сгорания углерода и затем уже прокаливался до Ga_2O_3 . Как видно из данных по определению галлия, помещенных в табл. 6, точность их зависит исключительно от естественных погрешностей опыта. Присутствие в растворе винной кислоты и щавелевоаммониевой соли не мешает полноте осаждения, что может быть использовано для предварительного отделения от Ga некоторых элементов, как, например, железа, редких земель и кальция.

Таблица 6

Осаждение галлия купфером в сернокислом растворе

№ опыта	Взято Ga_2O_3 г	Найдено Ga_2O_3 г	Ошибка в г	Примечание
26	0.0038	0.0037	—0.0001	
27	0.0038	0.0039	+0.0001	
28	0.0098	0.0097	—0.0001	
29	0.0122	0.0120	—0.0002	
30	0.0122	0.0121	—0.0001	
31	0.0098	0.0101	+0.0003	Раствор содержал 1 г $(NH_4)_2 C_2O_4$
32	0.0098	0.0099	+0.0001	Раствор содержал 2.5 г $C_6H_6O_4$

б) Осаждение галлия купфером в солянокислом растворе. Осаждение галлия купфером в сернокислом растворе, как было указано выше, дает вполне точные результаты. Однако способность купферового осадка разжижаться и вскипать при нагревании, которая еще больше увеличивается в присутствии серной кислоты, может повести к механическим потерям. Соляная кислота, как известно, значительно менее интенсивно разлагает органические вещества, и поэтому присутствие ее в купферовом осадке менее опасно, чем серной.

Осаждение галлия производилось из 1.5 л солянокислого раствора 5% купфером. Объем растворов — 100 мл. Фильтрование с добавлением бумажной массы. В случае, если первые порции фильтрата получались мутными, добавлялось небольшое количество купферона, и основной раствор вместе с возвращенным в стакан фильтратом вновь пропускаться через фильтр. Промывание 1.5 л раствором HCl, содержащим немного купферона. Осадок помещался во взвешенный кварцевый тигель, осторожно нагревался и затем прокаливался сначала на слабом, а потом на полном пламени меккерсовской горелки. Улетучивания галлия в присутствии соляной кислоты, как можно было ожидать на основании некоторых литературных данных (Нойес и Брей, 1936; Мозер и Брукль, 1929), не наблюдалось, что подтверждается полученными результатами определения, приведенными в табл. 7. Ошибки в отдельных определениях колеблются в пределах допустимых погрешностей.

Таблица 7

Осаждение галлия купфером из солянокислого раствора

№ опыта	Взято Ga ₂ O ₃ г	Найдено Ga ₂ O ₃ г	Ошибка в г
33	0.0018	0.0015	-0.0003
34	0.0018	0.0021	+0.0003
35	0.0038	0.0038	0.0000
36 ¹	0.0018	0.0017	-0.0001

В литературе имеется указание, что для полноты осаждения галлия, а также ряда других элементов, требуется 10-кратное количество купферона, но не менее 0.5 г. Какова должна быть концентрация последнего в растворе, содержащем галлий, для полноты его осаждения, нет определенных данных. С целью приблизительного определения концентрации купферона, необходимой для полноты осаждения галлия в солянокислом растворе, были проделаны следующие три опыта, результаты которых приведены в табл. 8. Осаждение галлия производилось 10% раствором купферона в 1.5 л солянокислом растворе, который занимал объем в 1000 мл.

Таблица 8

Зависимость полноты осаждения галлия от концентрации купферона

№ опыта	Взято Ga ₂ O ₃ г	Количество купферона в г	Весовое отношение купферона к Ga ₂ O ₃	Концентрация купферона в г/л	Найдено Ga ₂ O ₃ г	Ошибка в г
37	0.0046	1	217	1	0.0005	-0.0041
38	0.0046	2	435	2	0.0026	-0.0020
39	0.0122	5	410	5	0.0125	+0.0003

¹ Раствор содержал 1 г (NH₄)₂C₂O₄.

Как видно из полученных результатов, даже при 400-кратном количестве купферона по отношению к находящемуся в растворе Ga_2O_3 , галлий осаждается далеко не полностью, если концентрация купферона не более 2 г/л. С увеличением концентрации осадителя до 5 г/л при таком же весовом отношении купферона к галлию происходит полное осаждение последнего.

Купфероновый метод имеет большое значение для аналитической химии галлия, так как он позволяет легко и точно отделять галлий от целого ряда элементов и в особенности от весьма сходного с ним по химическим свойствам алюминия. Предложенный еще Лекком де Буабодраном метод отделения галлия от алюминия и некоторых других элементов осаждением в солянокислом растворе железистосинеродистым калием K_4FeCy_6 в виде $Ga_4(FeCy_6)_3$ с последующей обработкой его, по Броунингу и Портеру, едкими щелочами и осаждением в виде гидрата углекислотой не приводит к количественному выделению (Нойес и Брей, 1936).

Метод отделения хлористого галлия от хлористого алюминия, основанный на различной их растворимости в эфире, насыщенном хлористым водородом, также встречает ряд возражений в смысле полноты разделения этих элементов (Айнекке, 1933; Мозер и Брукль, 1929).

Произведенные нами единичные опыты по каждому из этих методов также показали неполноту отделения галлия от алюминия, но количество опытов было явно недостаточно для определенных выводов.

Осаждение галлия танином

Начиная с 20-х годов текущего столетия танин начал входить в аналитическую химию для определения и разделения некоторых редких элементов. Шеллер (1921—1937) широко пользовался танином при разделении ниобия, тантала и циркония, Мозер с сотрудниками применял танин для отделения алюминия от бериллия (1927), а также для отделения галлия и отделения его от бериллия, цинка, кадмия, никеля, кобальта, марганца и таллия (1928). Осаждение танином галлия основано на взаимодействии отрицательно заряженного гидрозоль (таннина) с мелкодисперсной положительно заряженной гидроокисью или основной солью галлия, которое в нейтральном или слабокислом растворе образует устойчивое адсорбционное галлиево-танинное соединение.

Осаждение галлия, по Мозеру и Бруклю, следует производить в слабокислом растворе, к которому в качестве буфера прибавлен уксуснокислый аммоний. На каждые 100 мл раствора добавляется 2 г азотнокислого аммония и такое количество уксуснокислого аммония, чтобы раствор содержал приблизительно 1% уксусной кислоты. К нагретому до кипения раствору приливается 10% раствор таннина. Образовавшийся при кратковременном кипячении осадок отфильтровывается и промывается горячей водой, содержащей немного азотнокислого аммония и 3 капли уксусной кислоты. Для осаждения необходимо брать 10-кратное по отношению к галлию количество таннина, но не менее 0.5 г, так как в противном случае осадок оседает очень медленно.

В случае значительного содержания в растворе галлия большая часть основной уксуснокислой соли последнего выпадает из раствора при нагревании вследствие гидролиза. Ее отфильтровывают, а оставшийся галлий в фильтрате доосаждают танином.

В целях возможности использования реакции осаждения галлия танином для отделения его от железа (см. ниже „Отделение галлия от железа“) нами были поставлены опыты по осаждению галлия танином в слабом солянокислом растворе в присутствии буферной смеси: $CH_3COONH_4 + CH_3COOH$.

Методика определения. Солянокислый раствор нейтрализуют аммиаком в присутствии 1—2 капель метилропта до перехода красной окраски раствора в желтую. Добавляют 1—2 капли HCl (1:3) (в зависимости от крепости аммиака) до появления розовой окраски и, сверх того, еще 1—2 капли. На каждые 100 мл раствора прибавляют 2 мл 80% уксусной кислоты и 1 г уксуснокислого аммония в виде 10% раствора и затем приливают небольшой избыток 2% раствора таннина. После прибавления последнего уже при комнатной температуре появляется обильная белая муть, которая при нагревании раствора до кипения коагулируется в виде светложелтого хлопьевидного объемистого осадка, окраска которого с течением времени вследствие окисления темнеет. Для полноты коагуляции осадка нет никакой надобности в продолжительном кипячении: вполне достаточно нагреть раствор до кипения. После непродолжительного отстаивания осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей приблизительно 0.5% хлористого аммония и небольшое количество таннина, помещают в кварцевый тигель, озолят, прокаливают и взвешивают в виде Ga_2O_3 .

При фильтровании, если было прибавлено достаточно таннина, обычно получается совершенно прозрачный раствор. Присутствие мути в фильтрате указывает на неполноту осаждения. В этом случае необходимо прибавить таннина и снова нагреть раствор до кипения. Проверка на полноту осаждения, как и при всяком аналитическом определении обязательна.

Таблица 9

Осаждение галлия таннином

№ опыта	Взято Ga_2O_3 г	Объем раствора в мл	Найдено Ga_2O_3 г	Ошибка в г
40	0.0038	100	0.0037	-0.0001
41	0.0038	100	0.0038	0.0000
42	0.0046	100	0.0043	-0.0003
43	0.0046	100	0.0046	0.0000
44	0.0045	100	0.0046	0.0000
45	0.0046	100	0.0045	-0.0001
46	0.0046	100	0.0048	+0.0002
47	0.0038	1000	0.0038	0.0000
48	0.0038	1000	0.0038	0.0000
49	0.0122	100	0.0121	-0.0001
50	0.0122	100	0.0122	0.0000
51	0.0002	2000	0.0003	+0.0001
52	0.0002	2000	0.0002	0.0000

Результаты опытов по осаждению галлия таннином, приведенные в табл. 9, показывают, что этот метод является самым точным. Из 13 определений, произведенных для различных количеств и концентраций Ga_2O_3 , в 7 случаях получилось полное совпадение; максимальные отклонения +0.0002—0.0003 г, средняя ошибка—0.00003 г. На ряду с точностью танниновый метод обладает и большой чувствительностью. Как показывают опыты 51—52, можно определить содержание 0.2 мг Ga_2O_3 в 2 л, что дает чрезвычайно редкую для весовых аналитических определений чувствительность, а именно $\frac{0.0002}{2.000} = 1 \cdot 10^{-7}$.

Другими словами, осаждение таннином позволяет определить 1 часть Ga_2O_3 в 10 000 000 частях раствора или 1 часть галлия в 13 000 000 частях раствора.

В виду того что при определении столь ничтожных количеств Ga_2O_3 , как 0.2 мг в 2 л раствора, легко могут возникнуть сомнения в идентич-

ности полученного осадка с таннино-галлиевым соединением, за которое могли быть приняты случайные загрязнения, находящиеся в воде, уксуснокислом аммонии, уксусной кислоте и таннине, опыты 51 и 52 были произведены с возможными предосторожностями. Предварительно приготавлился раствор объемом в 2 л, в котором, кроме воды, находилось 20 г уксуснокислого аммония, 40 мл уксусной кислоты и 4 г таннина. С этим раствором был проведен холостой опыт. После нагревания раствора до кипения и по охлаждении он оставался совершенно прозрачным. Не было заметно даже следов мути. Для большей уверенности в чистоте раствор был профильтрован через плотный фильтр. На фильтре заметных следов осадка не было обнаружено. К приготовленному таким образом раствору, в котором находились все необходимые для осаждения галлия реактивы, было прибавлено в виде хлористого галлия 0.0002 г Ga_2O_3 . При нагревании вскоре появилась муть, которая затем превратилась в типичные хлопья таннино-галлиевого комплекса. После вскипания раствора хлопьевидный осадок был отфильтрован через неплотный фильтр (Шлейхер и Шюль, черная полоска), промыт водой, содержащей хлористый аммоний и таннин, прокален и взвешен на весах Бунге, допускающих точность взвешивания в 0.1 мг. Веса полученных таким образом прокаленных осадков приведены в таблице под соответствующими номерами опытов.

Приведенная выше чувствительность определения галлия является минимальной. Объем таннино-галлиевого соединения, соответствующий 0.2 мг Ga_2O_3 , был относительно настолько велик, что, применяя еще менее концентрированные растворы и пользуясь более точными весами, можно эту чувствительность увеличить по крайней мере в 2 раза.

Вышеприведенная чувствительность осаждения галлия таннином (1 часть Ga_2O_3 на 10 000 000 частей раствора) не только подтверждает, но и увеличивает аналогичные данные, полученные Мозером и Бруклем (1928) несколько другим методом.

Таннино-галлиевое соединение в виду его большего объема было бы весьма удобно для открытия незначительных количеств галлия, если бы таннин не давал аналогичных соединений с другими элементами: алюминием, титаном, цирконием, танталом, ниобием и др. Пока применение этого метода ограничивается осаждением галлия в отсутствие других элементов, образующих с таннином нерастворимые осадки, а также в присутствии железа, восстановленного гидросульфитом натрия (см. ниже раздел „Отделение галлия от железа“).

Большой объем таннино-галлиевых осадков, являясь, с одной стороны, весьма положительным фактором, в то же самое время ограничивает возможность определения галлия (при обычных аналитических методах) не свыше 0.10—0.12 г Ga_2O_3 , так как такого порядка получаются веса окиси галлия после прокаливания таннино-галлиевого осадка, помещающегося на фильтре диаметром в 12.5 см.

Танниновые осадки легко адсорбируют соли щелочных и щелочно-земельных металлов; поэтому последние должны быть предварительно удалены. В случае осаждения галлия таннином, в присутствии солей щелочных металлов, необходимо отфильтрованный осадок растворить в 5—10% горячей соляной кислоте (растворение происходит очень легко) и повторить осаждение. Остающийся на фильтре после растворения таннино-галлиевого соединения кислотой незначительный остаток бурого цвета представляет собой продукт окисления таннина и при прокаливании сгорает полностью.

Присутствие аммонийных солей даже в больших количествах совершенно не сказывается на точности получаемых результатов, что подтверждается опытом 48, который был проведен в присутствии в 100 мл раствора 20 г хлористого аммония.

Выводы

На основании проведенных опытов по осаждению галлия аммиаком, купфероном и таннином мы приходим к следующим выводам.

1. Гидрат окиси галлия осаждается аммиаком количественно только в виде мелкозернистой модификации из небольших по объему растворов в отсутствие избытка аммиака и значительных количеств аммонийных солей.

2. При совместном осаждении аммиаком галлия и железа даже из разбавленных растворов в присутствии сравнительно небольших количеств аммонийных солей (NH_4Cl и NH_4NO_3) галлий осаждается вместе с железом количественно.

3. Присутствие в осадке гидрата окиси галлия летучих хлоридов (NH_4Cl) не ведет к потерям галлия при прокаливании вследствие его улетучивания.

4. При осаждении галлия купфероном из сернокислого и солянокислого растворов галлий выделяется количественно. Осаждение лучше производить в солянокислом растворе, так как в этом случае при сжигании купферонового осадка не наблюдается сильного вспучивания и вскипания, что имеет место при обугливания осадка, содержащего серную кислоту. Присутствие в купфероновом осадке соляной кислоты не ведет к потерям галлия при прокаливании.

Купфероновый метод определения галлия особенно удобен в присутствии алюминия, бериллия, индия и других элементов, не осаждающихся этим реактивом.

5. Наиболее совершенным по точности и чувствительности из рассмотренных методов является танниновый, который позволяет количественно определить 1 часть Ga_2O_3 больше чем в 10 000 000 частях раствора.

6. Прокаливание с фильтром гидрата окиси галлия, а также купфероновых и танниновых осадков в кварцевом тигле не сопровождается восстановлением и улетучиванием галлия.

II. ОТДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ ОТ ЖЕЛЕЗА

Для аналитического отделения галлия от железа пользуются методами, предложенными для разделения алюминия и железа. Метод, основанный на осаждении трехвалентного железа избытком едкого натра или калия, которым пользовался Лекок де-Буабодран, вследствие адсорбции галлия гидратом окиси железа требует многократных переосаждений и не дает достаточно точных результатов. Метод осаждения галлия углекислым барием в присутствии предварительно восстановленного железа (Кейль, 1926) также мало пригоден, так как часть железа окисляется и осаждается вместе с галлием (Айнекке, 1933; Мозер и Брукль, 1929).

Отделение железа сероводородом в слабоаммиачном растворе, содержащем достаточное количество винной или салициловой кислоты для удержания галлия в растворе, дает мало надежные результаты, так как галлий адсорбируется сернистым железом.

При осаждении галлия гипосульфитом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в виде $\text{Ga}(\text{OH})_3$ часть галлия остается в растворе и доосаждается таннином или анилином (Мозер и Брукль, 1929).

Метод, основанный на извлечении GaCl_3 из солянокислого раствора эфиром, насыщенным HCl , при котором восстановленное ртутью железо до двухвалентного удерживается в водном растворе, на практике себя не оправдывает, так как железо частично переходит вместе с галлием в эфирный слой.

Мозер и Брукль (1929) метод отделения галлия от железа разделили на 2 стадии. Сначала в слабокислом растворе осаждается гидрат окиси

галлия избытком $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и прибавлением анилина для полноты осаждения. Прокаленный осадок, состоящий из $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, сплавляется с пиросернистым калием и растворяется в слабой серной кислоте. В зависимости от содержания в осадке галлия и железа окончательное разделение производится по одному из двух следующих методов.

1. В случае небольшого содержания галлия и железа (в сумме не более 0.3 г) железо осаждается сероводородом в присутствии аммиака и сульфосалициловой кислоты. После отделения FeS галлий осаждается в фильтрате таннином.

2. В случае большого содержания галлия и малого — железа нейтральный раствор вливается при помешивании в горячий раствор аммиака. Осаждающийся гидрат окиси железа адсорбирует часть галлия, главная масса которого находится в растворе в виде галлата аммония. Выделение адсорбированного галлия из гидрата окиси железа производится по методу 1 после предварительного растворения гидроокиси железа в кислоте. Фильтраты от обоих отделений соединяются, и в них осаждается галлий таннином. Этот достаточно сложный и кропотливый метод, судя по результатам, приводимым авторами, дает хорошее разделение.

Отделение галлия таннином от железа, восстановленного гидросульфитом натрия. Барбье (1910) предложил отделение алюминия и бериллия от железа производить в слабокислом растворе в виде основных уксуснокислых солей в присутствии восстановленного гидросульфитом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) железа. Аналогичный метод рекомендуется в русской химической литературе для прямого определения алюминия (Анализ минерального сырья, 1936), но ни в одном из этих источников не приводятся данные, подтверждающие полноту разделения алюминия и железа. На неполноту осаждения алюминия при выделении его в виде основной уксуснокислой соли указывается в учебниках аналитической химии. Наши неоднократные попытки использовать метод Барбье для отделения галлия, а также алюминия от железа, восстановленного гидросульфитом натрия, давали настолько неудовлетворительные результаты, что говорить о пригодности этого метода для количественного анализа не приходится.

Однако большая восстановительная способность гидросульфита натрия, с одной стороны, и почти абсолютная полнота осаждения галлия таннином даже в разбавленных растворах — с другой, побудили автора использовать эти два важных фактора для отделения галлия от железа.

Разделение галлия и железа основано на образовании в слабосолянокислом растворе, буферированном смесью уксусной кислоты и уксуснокислого аммония, нерастворимого адсорбционного таннино-галлиевого соединения и на растворимости в такой среде (может быть, вследствие комплексообразования) двухвалентного соединения железа.

Отделение галлия от железа производится следующим образом. Солянокислый раствор помещается в эрленмейеровскую колбу такой емкости, чтобы после прибавления всех необходимых реактивов раствор заполнил собою колбу почти до горлышка, чем достигается уменьшение поверхности соприкосновения раствора с воздухом и, следовательно, окисления. При всех опытах, за исключением одного, результаты которых и взятые количества окисей галлия и железа помещены в табл. 10, мы пользовались эрленмейеровской колбой емкостью в 250 мл, и только для опыта 27, когда количество хлорного железа соответствовало 20 г Fe_2O_3 , была взята колба емкостью 500 мл. Раствор нейтрализуется аммиаком в присутствии 2—3 капель метилроута, до наступления щелочной реакции (перемена красного цвета раствора на желтый). Затем к раствору прибавляются 2—3 капли соляной кислоты (1:3) сверх того ее количества, которое, в зависимости от крепости применявшегося

аммиака, нужно прибавить для получения нейтральной по метилроту окраски раствора (розовой). При большом содержании железа выпадение гидрата окиси железа начинается значительно раньше появления щелочной реакции, что затрудняет наблюдение перемены окраски раствора. Нагревание и непродолжительное отстаивание обычно дает возможность видеть окраску раствора. Если интенсивно желтый цвет раствора от большого количества хлорного железа маскирует переход от кислоты к щелочи и обратно, то дополнительное прибавление нескольких капель индикатора облегчает эту задачу. В случае, если ж этот прием не дает благоприятных результатов, то можно, осадив гидрат окиси железа небольшим избытком аммиака, прибавлять при постоянном помешивании на холоду по каплям соляную кислоту до тех пор, пока не будет заметно, что часть гидрата окиси железа растворилась. При большом содержании железа ни в коем случае не следует прибавлять кислоты до полного растворения гидрата окиси железа, так как этим увеличивается конечная кислотность раствора.

К полученному таким образом слабосолянокислому раствору прибавляется по 2 мл уксусной кислоты (80%) и 1 г уксуснокислого аммония на каждый 100 мл раствора. Последний вследствие образования уксуснокислого железа окрашивается в густой красно-бурый цвет. Для восстановления окисного железа до закисного прибавляется по каплям при постоянном помешивании свежеприготовленный раствор гидросульфита натрия в холодной воде до полного обесцвечивания раствора. При добавлении к последнему избытка свежеприготовленного и профильтрованного водного раствора таннина образуется интенсивная белая муть, которая при нагревании постепенно коагулируется в бледножелтые хлопья. Во время нагревания на поверхности соприкосновения раствора с воздухом вследствие окисления железа образуется черно-фиолетово-синяя пленка таннино-железного соединения, отчего в скором времени может окраситься в темный цвет весь раствор. После вскипания раствор снимается с нагревательного прибора, несколько охлаждается; прибавляется несколько капель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ до исчезновения темной окраски. Осадок отфильтровывается через бумажный фильтр (с применением отсасывания или без него), промывается раза 2—3 горячим приблизительно 0.5—1% раствором хлористого аммония, к которому прибавлено несколько капель гидросульфита натрия и немного таннина.

При большом содержании железа осадок после первого осаждения будет всегда черным, но на это не нужно обращать внимания. Осадок растворяется на фильтре 5—10% горячей HCl , фильтр промывается около 5 раз горячей водой. Раствор и промывные воды собираются в ту же эрленмейеровскую колбу, в которой происходило осаждение. Содержимое колбы нейтрализуется по-предыдущему; прибавляются уксусная кислота и уксуснокислый аммоний в таком же количестве, как и раньше. Раствор и образовавшийся в нем при нейтрализации таннино-галлиевый осадок обесцвечиваются гипосульфитом натрия, прибавляется таннин, и осаждение повторяется.

Признаком полного отделения железа от галлия служит отсутствие темного окрашивания раствора на поверхности его соприкосновения с воздухом при нагревании до кипения. Если по внешним признакам можно считать отделение железа от галлия полным, то отфильтрованный через прежний фильтр осадок таннино-галлиевого соединения промывается вначале горячей водой, содержащей хлористый аммоний, несколько капель раствора гидросульфита натрия и немного таннина, а под конец только раствором хлористого аммония с таннином. Для удаления солей натрия, адсорбированных осадком, последний растворяется соляной кислотой и вновь осаждается таннином в присутствии буферной смеси (без добавления гидросульфита натрия).

Полученный чистый осадок таннино-галлиевого соединения отфильтро-

вываается через новый фильтр, прокаливается в кварцевом тигле и взвешивается в виде окиси.

Для определения железа фильтраты от галлиевого осадка собираются вместе, упариваются до меньшего объема, таннин разрушается азотной кислотой или перекисью водорода в присутствии серной кислоты, и после разбавления водой железо осаждается аммиаком.

Для полного отделения галлия от железа обычно было достаточно трех осадений, и только в том случае, когда в растворе находилось 20 г Fe_2O_3 , потребовалось 4 осадения.

Результаты опытов разделения галлия и железа приводятся в табл. 10.

Таблица 10

Отделение галлия от железа

№ опыта	Взято г		Найдено г		Ошибка в г	
	Ga_2O_3	Fe_2O_3	Ga_2O_3	Fe_2O_3	Ga_2O_3	Fe_2O_3
1.	0.0976	0.0098	0.0977	0.0095	+0.0001	-0.0003
2	0.0976	0.0098	0.0975	—	-0.0001	—
3	0.0122	0.0098	0.0123	0.0098	+0.0001	0.0000
4	0.0122	0.0098	0.0123	—	+0.0001	—
5	0.0192	0.0120	0.0191	—	-0.0001	—
6	0.0046	0.0490	0.0046	0.0491	0.0000	+0.0001
7	0.0046	0.0490	0.0046	0.0486	0.0000	-0.0004
8	0.0046	0.0490	0.0045	—	-0.0001	—
9	0.0046	0.0980	0.0044	0.0984	-0.0002	+0.0004
10	0.0046	0.0980	0.0049	—	+0.0003	—
11	0.0046	0.0980	0.0045	—	-0.0001	—
12	0.0046	0.1960	0.0043	0.1964	-0.0003	+0.0004
13	0.0046	0.1960	0.0048	0.1958	+0.0002	-0.0002
14	0.0046	0.1960	0.0046	—	0.0000	—
15	0.0019	0.1200	0.0021	—	+0.0002	—
16	0.0049	0.2940	0.0049	—	0.0000	—
17	0.0049	0.2940	0.0048	—	-0.0001	—
18	0.0049	0.3600	0.0050	—	+0.0001	—
19	0.0046	0.3920	0.0047	0.3922	+0.0001	+0.0002
20	0.0046	0.3920	0.0050	—	+0.0004	—
21	0.0019	1.2000	0.0019	—	0.0000	—
22	0.0019	1.2000	0.0018	—	-0.0001	—
23	0.0019	2.2800	0.0020	—	+0.0001	—
24	0.0019	20.	0.0014	—	-0.0005	—

Как показывают результаты проведенных опытов с различными весовыми отношениями $Ga_2O_3:Fe_2O_3$, которые колебались в пределах от 10:1 до 1:10 500, метод разделения галлия и железа таннином в присутствии восстановленного гидросульфитом натрия железа достаточно точен для количественного анализа. В 5 случаях из 24 определений для Ga_2O_3 получалось полное совпадение. Большинство ошибок приходится на неизбежные погрешности опыта. Максимальные отклонения от истинного веса +0.0004 и -0.0005 г.

При определении отделенного от галлия железа полное совпадение получилось в 1 случае из 8 опытов. Максимальные отклонения +0.0004 — 0.0002 г.

Недостаток метода — необходимость несколько раз повторять осаждение для полного отделения железа от галлия — представляет собой довольно обычное явление в аналитической химии, как, например, повторные осаждение полоторных окислов при отделении их от щелочных и щелочноземельных металлов или кальция от магния.

Проводя по этому методу отделение галлия от железа в атмосфере инертного газа, повидимому, можно сократить число осадений.

Есть основание предполагать, что описанный метод отделения галлия от железа таннином можно будет без существенных изменений применять для отделения алюминия, титана, циркония и других элементов, осаждающихся в слабокислом растворе таннином от железа.

III. ОТДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ ОТ ТИТАНА

Подобно железу, титан может быть отделен от галлия многократным осаждением избытком едкой щелочи или сплавлением с содой.

Брукль (1929) отделение галлия от титана производил в кислых растворах, нейтрализованных аммиаком, в присутствии щавелевой кислоты и щавелевокислого аммония, осаждая титан купферомом. В фильтрате, после разрушения органики перекисью водорода и серной кислотой и выпаривания до появления паров SO_3 , галлий осаждался купферомом в 1.5 *n* растворе серной кислоты.

Длительность этих операций, связная или с неполнотой разделения при однократной обработке, или с необходимостью разрушения органики, побудили автора для разделения галлия и титана использовать, в основном, метод Пууэлла и Шеллера, предложенный ими для отделения титана от циркония (1930).

Метод отделения галлия от титана основан на образовании таннино-титано-щавелевокислого адсорбционного соединения, нерастворимого в слабой соляной кислоте, и на растворимости в ней аналогичного соединения галлия. Для отделения титана от галлия солянокислый раствор нейтрализуется аммиаком до щелочной реакции в присутствии индикатора метилроута. Прибавляются 2—3 капли HCl (1:3) до слабокислой реакции. Приливается насыщенный раствор щавелевокислого аммония до растворения выпавшей гидроокиси титана. В случае появления щелочной реакции (желтый цвет раствора) или сразу после прибавления щавелевокислого аммония, или при нагревании кислотность восстанавливается добавлением нескольких капель соляной кислоты.

Нет никакой надобности остающуюся иногда после прибавления щавелевокислого аммония муть уничтожать добавлением реактива, так как она исчезает при нагревании. Раствор нагревается до кипения, прибавляется 2% раствор таннина, и кипячение продолжается короткое время. После отстаивания выпавший яркоокрашенный осадок отфильтровывается, промывается горячей водой, содержащей немного таннина, хлористого и щавелевокислого аммония, сжигается мокрым в кварцевом тигле и прокаливается. Вес прокаленного осадка равен весу двуокиси титана.

Фильтрат проверяется на полноту осаждения титана добавлением таннина. Если титан отделен полностью, раствор нагревается до кипения, и галлий осаждается небольшим избытком аммиака и таннина. Осадок промывается горячей водой, содержащей хлористый аммоний и таннин, прокаливается и взвешивается. При содержании в растворе Ga_2O_3 и TiO_2 в количествах, указанных в табл. 11, т. е. при предельных отношениях $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Ti}_2$ от 1:65 до 16:1, достаточно было однократного разделения. Фильтрация и промывание осадков происходит очень легко. Недостаток метода — невозможность определения более 0.12—0.15 г взвешиваемого вещества — является характерным для всех объемистых осадков и при обычных методах анализа.

Приведенные в табл. 11 результаты показывают, что отделение титана от галлия происходит по вышеизложенному методу достаточно удовлетворительно. При испытании реакций с перекисью водорода полученных окисей галлия следы титана были обнаружены только в некоторых образцах.

Отделение галлия от титана

№ опыта	Взято г		Найдено г		Ошибки в г	
	Ga ₂ O ₃	TiO ₂	Ga ₂ O ₃	TiO ₂	Ga ₂ O ₃	TiO ₂
1	0.0019	0.0060	0.0016	0.0061	-0.0003	+0.0001
2	0.0019	0.0246	0.0020	0.0244	+0.0001	-0.0002
3	0.0046	0.0060	0.0043	0.0059	-0.0003	-0.0001
4	0.0046	0.0120	0.0048	0.0119	+0.0002	-0.0001
5	0.0046	0.0120	0.0046	0.0115	0.0000	-0.0005
6	0.0046	0.0600	0.0048	0.0598	+0.0002	-0.0002
7	0.0046	0.1200	0.0049	0.1202	+0.0003	+0.0002
8	0.0122	0.0060	0.0126	0.0060	+0.0004	0.0000
9	0.0122	0.0060	0.0120	0.0061	-0.0002	+0.0001
10	0.0122	0.0060	0.0123	0.0061	+0.0001	+0.0001
11	0.0122	0.0120	0.0124	0.0121	+0.0002	+0.0001
12	0.0122	0.0180	0.0123	0.0184	+0.0001	+0.0004
13	0.0122	0.0300	0.0124	0.0296	+0.0002	-0.0004
14	0.1226	0.0075	0.1227	0.0075	+0.0001	-0.0000
15	0.0023	0.1500	0.0020	0.1504	-0.0003	+0.0004

ЛИТЕРАТУРА

- Алимарин И. П. и Иванов-Эмин Б. Н. Методы химической концентрации галлия, индия, таллия, германия и рения при определении их в окисных и сульфидных рудах. Журн. прикл. химии, 1936, 9, № 6, 1124—1136.
- Анализ минерального сырья. Сборник методов химического анализа. Под редакцией Б. Г. Карпова, Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., 1936, 38.
- Гиллебранд В. и Лендаль Г. Практическое руководство по неорганическому анализу. Перевод с английского С. А. Рабинович и А. Ф. Фиолетовой под редакцией, с примечаниями и дополнениями Ю. Ю. Лурье, М., 1935, 1—976.
- Нойес А. и Брей В. Качественный анализ редких элементов. Перевод с английского А. Я. Берлин и Я. Ф. Комиссарова под редакцией проф. А. С. Комаровского. М., 1936.
- Barbier P. Bull. Soc. Chim., 1910, 7, 1027.
- Baudisch O. Chem. Ztg., 1909, 33, 1298.
- Brukl A. Die quantitative Analyse des Galliums (III Teil). Monatsh. f. Chemie, 1929, 52, 253—259.
- Einecke E. Fortschritte der analytische Chemie. Z. anal. Chemie, 1933, 93, 109—160.
- Feit W. Die technische Gewinnung des Rheniums und Galliums und einiger ihrer Verbindungen. Angew. Chemie, 1933, 46, 216—218.
- Fricke R. u. Meyring K. Beitrage zur Chemie des Galliums. Z. anorg. u. allg. Chemie, 1928, 176, 325—348.
- Keil W. Z. anorg. Chemie, 1926, 152, 101.
- Moser L. u. Brukl A. Die quantitative Analyse des Galliums (I Teil). Monatsh. f. Chemie, 1928, 50, 181—192.
- Moser L. u. Brukl A. Die quantitative Analyse des Galliums (II Teil). Monatsh. f. Chemie, 1929, 51, 325—333.
- Moser L. u. Niessner M. Die quantitative Trennung des Beryllium vom Aluminium. Monatsh. f. Chemie, 1927, 48, 113—121.
- Moser L. u. Singer J. Uber drei neue gravimetrische Bestimmungen des Berylliums und darauf beruhende Trennungen. Monatsh. f. Chemie, 1927, 48, 673.
- Powell A. C., Schoeller W. R. Analyst, 1930, 55, 605—612.
- Schoeller W. R. Investigation into the analytical chemistry of (antalum, niobium and their mineral associated. Analyst, 1921—1937.

N. J. VLODAVEZ

MATERIALS ON THE ANALYTICAL CHEMISTRY OF GALLIUM

(On the determination of gallium and its separation from iron and titanium)

Summary

1. A reexamination of the methods for gallium determination by precipitating it with ammonia, cupferron and tannin has shown that the two latter methods give results of an equal accuracy, while the tannin method

is moreover the most sensitive one, permitting a determination of 1 part of Ga_2O_3 in 10 000 000 parts of solution.

2. By using the method of precipitating gallium with tannin in the presence of iron, reduced with sodium hydrosulphite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), the two elements can be quantitatively separated.

3. Gallium can be separated from titanium by precipitating the latter with tannin in the presence of ammonium oxalate in a very weak acid (HCl) solution. When the filtrate is made alkaline with ammonia, gallium is quantitatively separated in the form of a complex adsorption compound.

Г. П. БАРСАНОВ и С. А. БОРОВИК**О РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТАХ В РУДАХ МАЛОГО КАВКАЗА**

Вопрос о распространении редких элементов в сульфидных рудах в последнее время начинает привлекать к себе внимание ряда исследователей. Начатое авторами изучение некоторых сульфидных руд Малого Кавказа, исследования Н. М. Прокопенко сульфидных месторождений Средней Азии и В. В. Щербины полиметаллов Рудного Алтая, так же как и данные иностранных исследователей (Hasser and Roys, 1934; Goldschmidt u. Peters, 1931; A. French, 1934 и др.), дают весьма интересный материал по геохимии редких и рассеянных элементов. Частое нахождение в сульфидах рассеянного олова на ряду с выявившимися возможностями значительной концентрации здесь и таких редчайших элементов, как индий и галлий, придают этим исследованиям, кроме чисто научного, также большой практический интерес.

Однако, геохимические особенности этих элементов являются до настоящего времени еще не вполне выясненными. Имеющийся фактический материал дает основания говорить лишь о том, что ряд рассеянных элементов тесно связан с геохимическим типом рудных гидротермолитов, в частности с полиметаллическими жилами. Вторым интересным вопросом является установление связи осаждения рассеянных элементов с определенными фазами минералообразования.

В настоящей статье мы попытаемся дать ответ на эти вопросы на основе конкретных данных аналитического и минералогического изучения некоторых рудных образований системы Малого Кавказа.

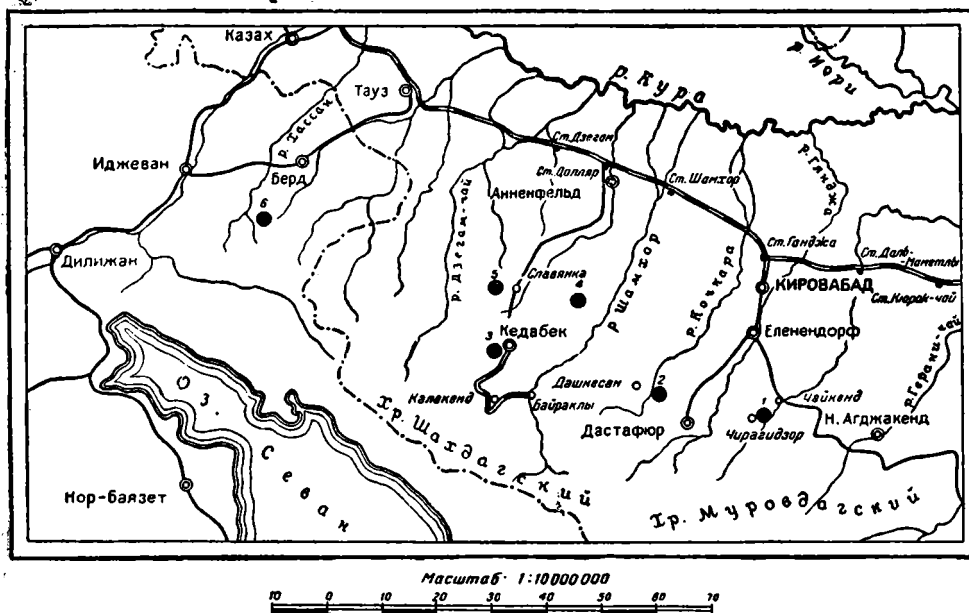
Изученные нами сульфидные минералы были собраны во время исследования северного склона Малого Кавказа, начиная от широты р. Кюррак-чай (Ганджинский район Азербайджанской ССР) до широты р. Акстафа (Иджеванский район Армянской ССР). Северной границей исследованного района служит водораздельный хребет, отделяющий долину р. Куры от системы оз. Гокча, состоящий из возвышенностей Муров-даг, Кошкар-даг и Мургуз. В исследованный район вошли известные месторождения Чираги-дзор (серный колчедан), Дашкесанское месторождение магнетита и кобальтовых руд и группа месторождений Кедабек. Далее на запад была исследована группа небольших месторождений Иджеванского района. В этой полосе было изучено в общей сложности 34 сульфидных проявления со значительным разнообразием рудного состава. Однако, как показали петрологические исследования, все эти рудные проявления принадлежат одному металлогеническому циклу. Различие их, повидимому, обуславливается принадлежностью к разным рудным зонам, т. е., согласно Эммонсу и Ферсману, зависят от степени удаления от магматического очага.

Геологически область распространения рудных проявлений связана с тектонической зоной Малого Кавказа, примыкающей к жесткой платформе так называемой Куринской платформы. Последняя служила контрфорсом

для орогенических напряжений, главным образом, альпийской складчатости и имеет оси, вытянутые в широтном направлении.

Исследованный район занят преимущественно свитами мезозоя от нижней юры до верхних отделов мела (К. Н. Паффенгольц).

Наибольшим распространением в южной, высокогорной части района пользуется порфиритовая свита, относимая к келловее и представленная, как нормальными диабазовыми порфиритами, так и туфогенными фациями. На порфириты в южных частях налегают свиты верхнеюрских (район Дашкесана и Шамхор-чая) или верхнемеловых известняков (Иджеванский район), сильно размытых и частично метаморфизованных последующим внедрением гранодиоритов. В северной части этой полосы значительное распространение имеют крупные покровы кварцевых порфиров предположительно нижнемелового возраста, налегающих также на комплекс порфиритов юры. В северной части района, прилегающей к долине р. Куры, значительное развитие приобретает меловая порфиритовая свита с налегающими на нее кое-где сохранившимися остатками известняков сенона и сеномана.



Фиг. 1. Обзорная карта рудных месторождений Малого Кавказа:

- 1 — Чираги-дзор; 2 — Дашкесанская группа; 3 — Кабадская группа; 4 — Ново-Гореловское;
5 — Патти-булах; 6 — Иджеванская группа.

Для тектоники указанного района весьма характерно наличие слабых тангенциальных напряжений, на ряду со значительно развитыми радиальными перемещениями, давшими целый ряд мелких и крупных сбросов и зон тектонических разломов (сбросы на г. Шарукар, у Кедабского месторождения, разлом у с. Човдар, в районе Дашкесана и др.). Установить возраст складчатости в настоящее время трудно, и можно говорить лишь о последовательности орогенических фаз, отразившихся на свитах исследованного района. До отложения кварцевых порфиров среднеюрская порфиритовая свита была смята в незначительные складки, вследствие чего кварцевые порфиры несогласно налегают на юру. Второй цикл складчатости следовал между отложениями меловых порфиритов и известняков верхнего мела. Интенсивность этой складчатости также незначительна. Определить направление указанных тангенциальных напряжений не представляется возможным, так как они целиком

маскируются новейшим альпийским орогенезом с внедрением гранодиоритовых интрузий.

Интрузии гранодиоритов, сопровождавшие последние постплиоценовые фазы орогенеза, несомненно, явились возбудителями широко развитых металлогенических процессов и поэтому заслуживают особого внимания. Исследования ряда последних лет показали, что вдоль осевой части местной складчатой зоны Малого Кавказа наблюдаются отдельные выходы гранодиоритовых интрузий, образующих непрерывную цепь, вытянутую в широтном направлении. Изучение геологического характера состава интрузий показало, что во всех случаях мы несомненно, имеем дело с одновозрастными и петрографически идентичными породами. Таким образом, как нам кажется, можно предполагать, что в связи с последней фазой альпийского орогенеза вдоль осевой зоны произошло крупное магматическое внедрение кислой магмы, давшее апофизы и лакокритообразные тела, ныне обнажающиеся на поверхности.

В изученном районе обнаружены с востока на запад следующие интрузии: Мехманинская у с. Мехмана, Чирагидзорская у с. Зурнабад, Дашкесанская, Кедабекская и две гранодиоритовые интрузии в Иджеванском районе. Районы, примыкающие к этим интрузиям, всегда богаты рудными проявлениями, генетически, несомненно, связанными с гранодиоритами.

Геохимические особенности отдельных рудных проявлений и разнообразие комплексов по минералогическому составу определяются, таким образом, не принадлежностью к различным магматическим процессам, а законами зональности отложения рудных комплексов по отношению к магматическому очагу.

Гранодиориты, являющиеся материнскими породами для образовавшихся рудных месторождений, петрографически представлены нормальными представителями этой группы пород. Обычно — это светлые розовые породы гипидиоморфнозернистой структуры, состоящие в главной массе из плагиоклаза (олигоклаз № 15—18), кварца и редких зерен калиевого полевого шпата. Темноцветные минералы представлены роговой обманкой и, реже, авгитом. Развита процессами соскортитизации и уралитизации. Контактное воздействие обычно весьма значительное, причем в случае контакта с известняками наблюдается вся серия минерализации, характерной для контактово-метасоматического процесса (Дашкесанское месторождение), при контакте же с силикатными породами обычно происходит процесс ороговикования или интенсивной эпидотизации.

Процессы дифференциации также характерны для описываемой интрузии, причем, с одной стороны, дифференциация идет в сторону образования аплитовых жил, а с другой, как показало тщательное петрографическое исследование, наблюдаются переходы в диоритовые и даже габбродиоритовые разности, обычно богатые пиритом.

Изученные авторами образцы сульфидных руд, как уже было упомянуто выше, происходят из месторождений, генетически связанных с единой гранодиоритовой интрузией. Соответственно указанным выходам интрузий, мы имеем с востока на запад следующие районы сульфидных образований: Чирагидзорский, Дашкесанский, Кедабекский и Иджеванский. Месторождения, сульфидные минералы которых подверглись спектроскопическому исследованию на редкие и рассеянные элементы, по типам ассоциаций сульфидных минералов могут быть разбиты на следующие группы: кобальт-халькопиритовые (с пиритом и молибденитом), кобальт-арсенопиритовые, пиритовые, халькопиритовые, халькопирит-марматитовые (с пиротином и пиритом), сфалерит-тетраэдритовые, арсенопирит-галенитовые, энаргито-пиритовые, сфалерит-халькопиритовые (с галенитом) и сфалерит-галенитовые. Изучение парагенезиса, структур и геологических взаимоотношений этих месторождений пока-

зало, что мы имеем в исследованном материале представителей двух классов рудных жил (табл. 1).

Таблица 1

Типы рудных жил

Гипотермальные (300°)		Мезотермальные (150—250°)		
Кобальт-халькопиритовые	Халькопирит-марматитовые	Кобальт-арсенопиритовые	Пиритовые	Сфалерит-тетраэдритовые
Дашкесан, сев.-вост. участок: халькопирит, пирит, кобальтин, магнетит, борнит, гематит, молибденит	1. Кедабек, главное рудное поле: пирит, халькопирит, марматит, пирротин. 2. Ново-Гореловка, Кедабекский район: марматит, халькопирит, пирит	Н. Дашкесан, уч. Тер-Нерсесовский: кобальтин, арсенопирит, даннаит, халькопирит, пирротин	Чираги-дзор, главный шток: пирит, халькопирит, тетраэдрит	Чираги-дзор, жила блеклой руды: тетраэдрит, сфалерит, халькопирит, пирит, галенит, борнит

Мезотермальные (150—250°)

Энаргито-пиритовые	Сфалерит-халькопиритовые	Халькопиритовые	Арсенопирит-галенитовые	Сфалерит-галенитовые
Питти-булах, Кедабекский район: пирит, энаргит, халькопирит	1. Согкюту (№ 7), Иджеванский район: сфалерит, пирит, халькопирит, галенит. 2. Инай-даг (№ 8), Иджеванский район: сфалерит, халькопирит, пирит, галенит, тетраэдрит. 3. Северный Инай-даг (№ 10), Иджеванский район: сфалерит, халькопирит, пирит, галенит	Таяддрлю (№ 5), Иджеванский район: халькопирит, пирит	Амам-чай, у с. Дашкесан: арсенопирит, галенит, сфалерит, пирит	1. Гарнуки-джур (№ 2), Иджеванский район: сфалерит (клеифановый тип), галенит, пирит, 2. Тоэдү-булах (№ 15), Иджеванский район: сфалерит (клеифановый тип), пирит, галенит

В связи с изучением общего минералогического состава сульфидных комплексов описываемой части Малого Кавказа казалось особенно интересным проследить геохимическое распространение редких и рассеянных элементов, характерных для данного магматического процесса. Спектроскопическому изучению подверглись все имеющиеся типы руд. Всего было исследовано 17 мономинеральных проб, главным образом цинковые обманки, кобальтин, пирротин и др. Мы считаем необходимым привести краткую минералогическую характеристику исследованных руд.

Кобальт-халькопиритовые руды (Дашкесан, северо-восточный участок) связаны с верхней частью магнетитовой залежи и представляют из себя магнетит, более или менее обогащенный халькопиритом, с прожилками и вкраплениями кобальтина. В прилегающих скарных породах наблюдались мелкие чешуйки молибденита и гематит. Под микроскопом руда состоит, главным образом, из крупнозернистого аллотриоморфного агрегата халькопирита, сильно разбитого сетью трещин, по которым проникает нерудный минерал — кварц. В массе халькопирита имеются отдельные кристаллики и кристаллические сростки магнетита октаэдрического габитуса. Встречаются крупные эвгедральные зерна пирита, обычно сильно раздробленные. Халькопирит как бы обтекает магнетит и пирит, следуя границам последних. Среди агрегатов

магнетита, иногда являющихся псевдоморфозами по гематиту, встречаются округлые кристаллические зерна кобальтина со скелетными формами роста. В других шлифах преобладающим является магнетит, в котором кобальтин образует по трещинам кристаллические агрегаты. Борнит замещает халькопирит, образуя типичные структуры замещения. Порядок выделения минералов: гематит, магнетит, пирит, кобальтин, халькопирит, борнит и кварц.

Халькопирит-марматитовые руды и пирротин (месторождение—Кедабек). Исследованию подвергались различные типы руд: «глазчатые руды», состоящие из крупных округлых зерен пирита с промежутками, заполненными халькопиритом и редким сфалеритом; сплошные халькопиритовые руды, состоящие в главной массе из халькопирита с отдельной вкрапленностью марматита; марматитовые руды, сложенные целиком из крупнокристаллического марматита, с редкими вкраплениями пирита и халькопирита, и плотные вкрапленные руды, состоящие в основном из кварца с вкрапленным пирротинном.

Руды 1-го типа под микроскопом представляют собой кристаллический неравномернозернистый агрегат, главную массу которого составляют крупные округлые, разбитые трещинками монокристалльные образования пирита. По трещинам и в промежутках между кристаллами пирита выделяется халькопирит в виде крупных ангедральных зерен, как бы цементирующих кристаллы пирита. Изредка встречаются небольшие извилистые зерна сфалерита. В некоторых зернах халькопирит образует графические сростания с мелкими зернами пирротина. Порядок выделения минералов: пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит.

Руды 2-го типа в основной массе состоят из неправильных зерен халькопирита, разбитых редкими небольшими трещинами. В массе халькопирита редко наблюдаются графические прорастания пирротина. По трещинам вместе с кварцем проникает марматит, который выкристаллизовывается в виде угловатых ангедральных зерен. Частично марматит внедряется в халькопирит. Порядок выделения минералов: пирротин, халькопирит, марматит, кварц,

Руды 3-го типа образованы крупными ангедральными зернами марматита, группирующегося в отдельные поля. Часто наблюдается мелкое прорастание идиоморфными кристалликами кварца. Халькопирит присутствует в виде ангедральных зерен, связанных с кварцем и расположенных между участками марматита, или образует в нем эмульсионные структуры. Порядок выделения минералов: кварц, халькопирит, марматит.

Руды 4-го типа в главной массе состоят из нерудного минерала (кварца), в котором наблюдаются отдельные извилистые ангедральные зерна и сростки пирротина. В тесном сростании с последним наблюдаются редкие зерна колломорфного халькопирита. Очень редко встречаются мелкие зернышки сфалерита. Порядок выделения минералов: кварц, пирротин, халькопирит, марматит.

Кобальт-арсенопиритовые руды (месторождения у с. Н. Дашкесан). Спектроскопическому анализу подверглись богатые кобальтином руды из прожилков, секущих главное рудное тело. Под микроскопом руда представляет собой агрегат из рудных минералов, обособленных в отдельные прожилки. Структура кристаллически-зернистая. Весь комплекс разбит тонкими трещинками, по которым проникали более поздние минералы— халькопирит и нерудный минерал. Главную массу рудных минералов составляют арсенопирит (частично данаит) и кобальтин. Арсенопирит встречается в виде крупных эвгедральных зерен, часто разбитых на отдельные фрагменты и раздробленных в мелкокристаллическую массу. Обнаруживает зональность роста и скелетные формы. Кобальтин встречается совместно с кристаллами арсенопирита в виде небольших неправильных зерен. Выделения его тесно связаны с халько-

пиритом. Халькопирит в виде жилочек и неправильных ангедральных зерен рассеян в массе арсенопирита. Порядок выделения: арсенопирит, кобальтин, халькопирит. Пирротин в этом месторождении был встречен лишь в зальбандовых породах в виде отдельных мелких вкрапленников.

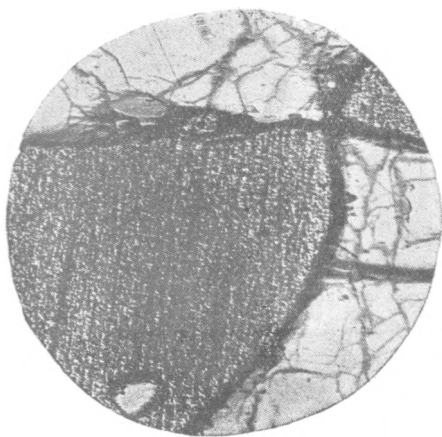
Пиритовые руды (месторождение Чираги-дзор, главные рудные штоки). Микроскопическое исследование показало, что руда состоит почти нацело из мелкозернистого кристаллического агрегата пирита, образующего эвгедральные зерна явно полигональных очертаний. Среди зерен пирита попадаются тончайшие прожилки, образованные смесью кристаллических зерен сфалерита и колломорфного халькопирита. Последний иногда образует вкрапленники между зернами пирита. Порядок выделения: пирит, кварц, сфалерит, халькопирит.

Сфалерит-тетраэдритовые руды (месторождение—Чираги-дзор). Они образуют в этом месторождении обособленную рудную жилу, секущую пиритовый шток. Под микроскопом основная масса руды состоит из сплошного крупнозернистого тетраэдрита, пересеченного большим количеством мелких трещинок. По трещинам идет заполнение чрезвычайно тонкими жилками и колломорфными зернами халькопирита, который почти нацело замещает образовавшийся ранее борнит, сохраняя лишь в более крупных зернах скелетные формы замещения. В шлифе проходит жилка, составленная округлыми зернами колломорфного пирита, заключенного в массе кварца. По этим путям проникал, видимо, и халькопирит, встречающийся здесь в виде мелких зерен. В других шлифах наблюдаются зернистые скопления цинковой обманки, ассоциирующей с мелкими кристаллическими зернами галенита. Порядок выделения минералов: тетраэдрит, пирит, кварц, борнит, халькопирит, сфалерит, галенит.

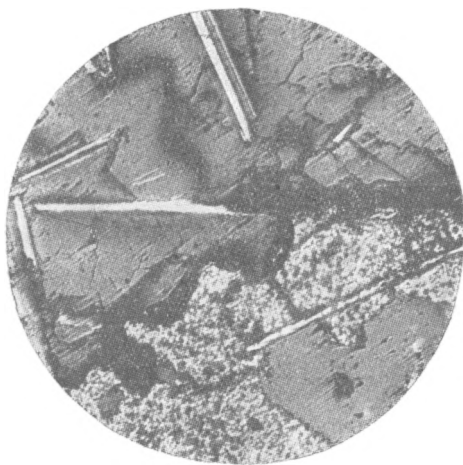
Энергито-пиритовые руды (месторождение Питти-булах Кедабекского района) являются весьма редким типом и были встречены лишь в этом месторождении. Штокообразное рудное тело состоит в главной массе из пирита, и энергитовое оруденение принадлежит, повидимому, более поздним фазам минерализации, обособляясь в виде отдельных прожилков. Под микроскопом энергитовые руды представляют собою агрегат, сложенный из крупных участков нерудных минералов, в которых наблюдаются включения ангедральных зерен энергита. Изучение в поляризованном свете позволяет установить, что эти зерна состоят из отдельных мелких различно ориентированных кристаллов. Пирит часто включен в массу энергита в виде неправильных зерен, дающих раздробленные структуры, что заставляет предполагать его ранее выделение. Халькопирит в небольшом количестве в виде мелких извилистых зернышек встречен совместно с энергитом. Медные минералы, безусловно, явились результатом последующей фазы минерализации, причем она сопровождалась раздроблением имевшегося уже пирита, вследствие чего последний в виде разорванных зерен разбросан по всему шлифу. Порядок выделения минералов: пирит, энергит, халькопирит.

Сфалерит-халькопиритовые руды. Являются типичными представителями так называемого полиметаллического типа рудных образований. Главное распространение этих руд в исследованной области наблюдалось в Иджеванском районе, где было исследовано 19 рудных проявлений, из которых наиболее интересными и крупными являются месторождения Соггютю (№ 49), Инай-даг (№ 8) и Северный Инай-даг (№ 10). Под микроскопом руда представляет собой неправильный, весьма извилистый агрегат рудных минералов, промежутки между которыми заполнены прожилками кварца. Агрегат состоит из нескольких рудных минералов, зернистые скопления которых образуют причудливые зигзагообразные поля. Главное развитие принадлежит сфалериту, за которым следуют халькопирит, пирит и галенит.

Сфалерит образует отдельные разобщенные остальными минералами зернистые участки с весьма причудливыми как бы изъеденными конту-



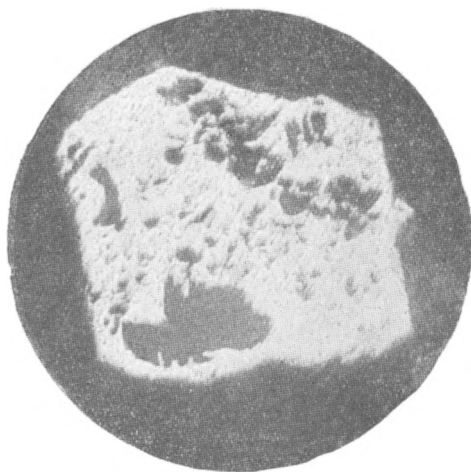
Фиг. 2. Кедабек. Порфи́ровая структура. Зерно пирита окружено халькопиритом, который замещается халькозином. $\times 30$.



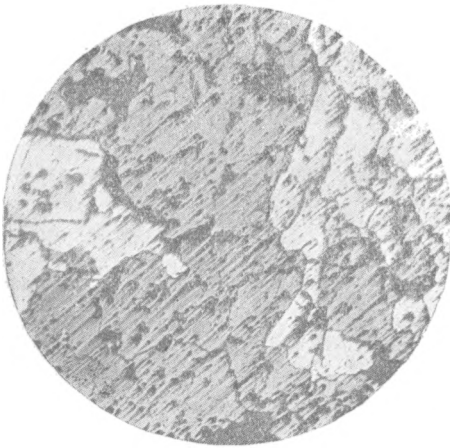
Фиг. 3. Дашкесан, сев.-вост. участок. Прорастание пирита и нерудного минерала пластинчатым гематитом. $\times 30$



Фиг. 4. Н. Дашкесан, участок Тер-Нерсесова. Зона́рная структура кристаллов донанита. $\times 30$



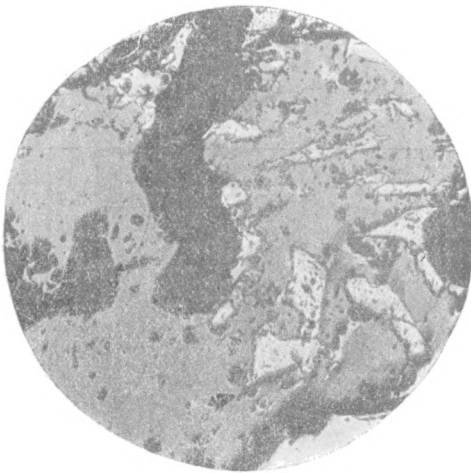
Фиг. 5. Дашкесан, сев.-вост. участок. Скелетный рост кобальтина. $\times 30$



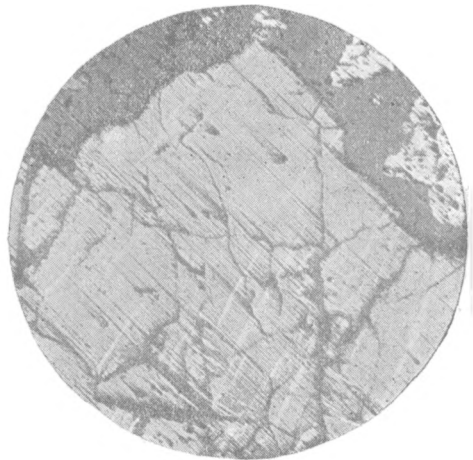
Фиг. 6. Дашкесан, сев.-вост. участок. Кобальтин (светлый) в магнетите. Зернистая структура. $\times 30$



Фиг. 7. Дашкесан, сев.-вост. участок. Магнетит, борнит (светлосерый) и халькопирит (светлый). Цементная структура. $\times 30$



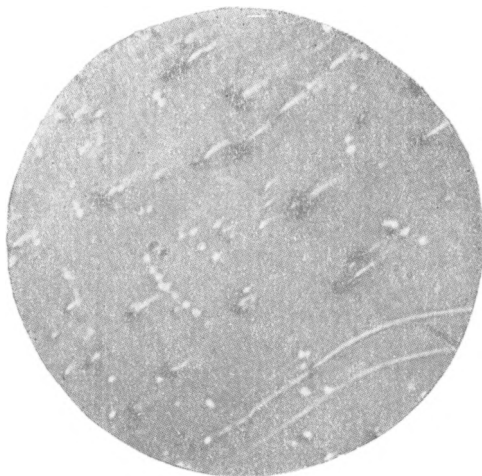
Фиг. 8. Кедебек. Субграфическое прорастание халькопирита пирротинном. $\times 30$



Фиг. 9. Чираги-дзор. Решетчатая структура замещения борнита халькопиритом. Видны зерна сфелерита (шагреньевые). $\times 60$



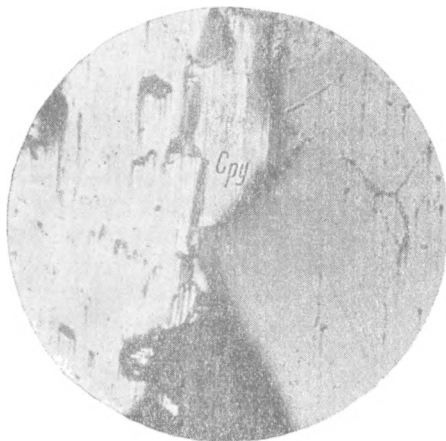
Фиг. 10. Иджеван, Инай-даг (№ 8). Сфалерит прорастает галенитом, который замещается халькопиритом. $\times 30$



Фиг. 11. Иджеван, Инай-даг (№ 8). Эмульсионная структура распада сфалерита и халькопирита. $\times 300$



Фиг. 12. Иджеван, месторождение № 10. Замещение сфалерита галенитом и халькопиритом (нитевидная структура). $\times 30$



Фиг. 13. Иджеван, месторождение № 10. Сфалерит, галенит и мелкие зерна пирита. Халькопирит замещает сфалерит по границе. $\times 30$

рами. Часто образует сетчатую структуру, причем петли сетки заняты нерудным минералом. Обычно сростается с выделениями пирита, халькопирита и галенита. При больших увеличениях обнаруживает эмульсионную вкрапленность халькопирита. Пирит встречается рассеянным по всему шлифу. Образует эвгедральные зерна и агрегаты, часто имеющие раздробленную структуру. Выделился, несомненно, раньше всех остальных минералов, так как зерна его часто ими захвачены. По трещинам иногда содержит прожилки сфалерита и халькопирита.

Халькопирит присутствует в довольно значительном количестве, образуя причудливые ангедральные зерна и сетчатые агрегаты. Ангедрален по отношению ко всем минералам, кроме галенита. Образует также эмульсионные структуры распада и нитевидные структуры замещения в сфалерите. Галенит в виде ветвистых зернышек и мелких прожилков встречается почти по всему шлифу. Ангедрален по отношению ко всем минералам. Часто сростается с халькопиритом.

Халькопиритовые руды. Как тип имеют в районе незначительное распространение и обнаружены лишь в месторождении Тандрлю Иджеванского района. Главную массу рудных минералов составляет халькопирит, вкрапленный в чисто кварцевую жилу. Минераграфическое изучение рудного тела дало следующие результаты. Под микроскопом шлифы в главной массе состоят из нерудных минералов, среди которых разбросаны крупные ангедральные скопления рудных минералов, очевидно, заполнявших промежутки между нерудным минералом (кварцем), так как зерна последнего явно идиоморфны. Среди нерудного комплекса имеются обломки боковых пород (сланцев), придающие всему образованию брекчиевидную текстуру. Из рудных минералов главную массу составляет халькопирит с подчиненным ему пиритом и сфалеритом. Халькопирит образует в шлифах крупные извилистые поля, содержит значительное количество включений пирита и нерудного минерала. Зерна халькопирита по краям иногда переходят в халькозин. Пирит встречается в шлифе в виде раздробленных участков и мелких зерен, погруженных в массу халькопирита. Пирит выделился раньше халькопирита. Зерна пирита разбросаны равномерно по всей массе шлифа и, несомненно, относятся к минералам первой генерации. Сфалерит в виде мелких вытянутых зернистых ангедральных агрегатов расположен на границе зерен пирита и нерудного минерала. В шлифах присутствует в весьма незначительном количестве. Порядок выделения минералов следующий: пирит, кварц, халькопирит, сфалерит.

Арсенопирит-галенитовые руды (месторождение на р. Амам-чай вблизи с. В. Дашкесан). По текстуре рудное тело следует отнести к полосчато-ленточным симметричным жилам. Из сульфидов в штуфах главную массу занимает пирит, располагающийся полосками в виде мелкокристаллических агрегатов. С пиритом тесно связан арсенопирит, располагающийся в виде копьевидных кристалликов по жилкам в рудном теле. Минералогическое изучение показало, что основная масса шлифа состоит из нерудного минерала и ангедральных зерен пирита зернистой структуры. Среди основной массы заключены отдельные извилистые агрегаты арсенопирита, а явно ангедральные зерна этого же минерала группируются по стенкам крупных трещинок, секущих пирит. К этим же трещинам и в тесной связи с арсенопиритом приурочены ангедральные крупные зерна галенита. В сростании с галенитом часто наблюдаются неправильно извилистые поля сфалерита. Порядок выделения минералов: пирит, арсенопирит, сфалерит и галенит.

Сфалерит-галенитовые руды. В рудах этого типа обычно наблюдаются светлые желтоватые или красноватые цинковые обманки, несомненно низкотемпературные и приближающиеся к клейофановому типу. Чрезвычайно характерным является также обильное выделение галенита. Руды этого типа наблюдались в некоторых месторождениях

Иджеванского района, из которых исследованию на редкие элементы подверглись два: Тарнуки-джур и Тозду-булах.

Минералогическое изучение руд этого типа дало следующие результаты: под микроскопом шлифы представляют собой агрегаты, сложенные примерно равными количествами рудных и нерудных минералов. Рудные минералы разбросаны в виде эвгедральных зерен, частью в виде крупнокристаллических агрегатов. Наиболее крупные выделения дает сфалерит, затем — галенит и пирит. Сфалерит встречается в крупных ангедральных зернах, иногда значительно трещиноватых. Наблюдаются также и более мелкие угловатые зерна, производящие впечатление фрагментов. Структура зернистая. Часто наблюдаются включения эвгедральных зерен пирита и тонких жилочек галенита. Галенит образует крупные извилистые зерна, обычно приуроченные к границам зерен сфалерита. Иногда включен среди нерудного комплекса и тогда обнаруживает эвгедральность. Часто включает мелкие вростки зерен пирита, характерные треугольные углубления (следы спайности), иногда образует волнистые параллельные полосы, образуя смятые структуры давления. Пирит обычно образует мелкие эвгедральные зерна (кубы), разбросанные поодиночке или в виде небольших сростков по всему шлифу. Структура кристаллически-зернистая. Часто приурочен к границам зерен сфалерита. Порядок выделения минералов: пирит, сфалерит, галенит.

Описанные структуры и состав рудных жил позволяют нам сделать несколько заключений о генезисе и геохимическом характере этих образований. Прежде всего несомненным является гидротермальное происхождение описанных рудных минералов, на что указывают и морфология рудных тел (в большинстве жилы), структуры рудных минералов, а также структура и минералогический состав нерудной части (обычно кварц, кальцит, барит; часты крустификационные структуры).

Парагенезис рудных минералов и порядок их выделения указывают на то, что большинство описанных рудных жил относятся к мезотермальному типу и лишь немногие ассоциации дают сочетания элементов и минералов, характерных для верхних зон гипотермальных (Дашкесан, Кедабек) и глубоких зон эпитермальных жил.

Для большинства описанных рудных ассоциаций характерными элементами, помимо S, являются Zn, Fe, Cu, Pb, и As; более редкими в ассоциациях, но также дающими самостоятельные минералы, являются Co, Mo и Sb.

Минералогический состав рудных ассоциаций является сравнительно простым. В результате исследования фиксированы следующие минералы: пирит, халькопирит, сфалерит (двух типов), галенит, арсенопирит, кобальтин, пирротин, молибденит, гематит, магнетит, тетраэдрит, энаргит, данаит и борнит.

Структуры руд описанных месторождений, в виду того что подавляющий генетический тип один — мезотермальный, представляются сравнительно простыми и дающими мало разнообразия. В большинстве случаев рассмотренные рудные агрегаты обнаруживают типичные гипогенные структуры, так как рудный материал взят из зоны первичных сульфидов. Наиболее обычной структурой является зернистая, когда отдельные зерна различных сульфидов являются резко индивидуализированными, часто обнаруживают весьма извилистые очертания, но тем не менее дают плотно сцепленные, сросшиеся (interlocking) агрегаты. Такие взаимоотношения являются признанным критерием для первичных структур. Как более редкие могут быть отмечены «порфиоровые» структуры, наблюдаемые для «глазчатых» руд Кедабека, где крупные эвгедральные несколько раздробленные зерна пирита тесно срастаются с ангедральной массой зерен халькопирита, сфалерита и др. Некоторые минеральные агрегаты и отдельные зерна обнаруживают субграфические структуры пары сфалерит-галенит (сфалерит-галенитовый тип руд

Иджевана), которые, повидимому, в данном случае следует объяснять процессами замещения, и, наконец, зональные структуры роста — арсенопирит и данант в месторождении кобальтовых руд б. Тер-Нерсесова. Из вторичных, наложившихся структур отметим постоянно наблюдающиеся структуры раздробления в рано выделившихся пиритовых зернах и агрегатах и разнообразие структур замещения, столь характерные вообще для гипо- и мезотермальных рудных комплексов. Наиболее часто наблюдались нитеобразная структура замещения сфалерита халькопиритом, петельчатые и решетчатые структуры замещения борнита халькопиритом и в связи с ними — супергенные образования халькозина (руды Дашкесана и комплекс блеклых руд Чираги-дзора). Очень интересными и постоянно наблюдающимися являются структуры распада (unmixing) сфалерита и халькопирита, обнаруживающиеся в виде эмульсионной пятнистой вкрапленности мельчайших зернышек халькопирита, часто располагающегося полосками вдоль определенных кристаллографических направлений в сфалерите. Значение этих структур и их интерпретация как результат распада твердого раствора халькопирита в сфалерите при понижении температуры гидротермы в настоящее время благодаря работам G. M. Schwartz'a, E. Bustin'a и др. не подлежит сомнению.

Геохимические исследования над распространением редких и рассеянных элементов в описанных нами рудах проводились двумя путями. С одной стороны, по специальным заданиям нами аналитически исследовались некоторые сульфидные руды на содержание Co и Cd. Кроме того, была проведена работа по спектроскопическому исследованию различных сульфидов из наиболее интересных месторождений.

Спектроскопические определения, приведенные ниже в табл. 2, получены следующим способом. Испытуемые пробы в размельченном виде вводились в углубление угольного электрода из спектрально чистого угля.

Спектрограммы снимались на кварцевом спектрографе Гильгера (средняя модель).

Для каждого образца получались спектрограммы при двух направлениях тока, питающего вольтовую дугу, в пламени которой сгорала проба: один раз нижний электрод с введенной пробой являлся положительным полюсом, второй раз он был отрицательным. Наша практика показала, что такой прием дает гарантию более полной расшифровки состава исследуемой пробы. Для удобной перемены направления тока был приспособлен специальный рубильник. Сила тока, питающего дугу, 7 ампер при 110 вольтах. Большая часть определений производилась по линиям в области 3500—2500 Å.

Количественная оценка содержания In, Ge и Ga производилась методом сравнения со стандартными смесями.

В табл. 2 по вертикали расположены элементы в порядке постепенного осаждения их из сульфидного раствора, согласно схеме порядка выпадения халькофилов, даваемой акад. А. Е. Ферсманом (Геохимия, т. III, 1937 г.), причем редкие элементы расположены в порядке химического сродства с основным халькофилом.

Анализ распространения отдельных элементов дает следующую картину. Прежде всего все элементы, указанные в таблице, можно разбить на 3 группы: 1) элементы, образующие самостоятельные минералы, 2) элементы рассеянные, скрытые в атомных решетках главных сульфидов, и 3) элементы — случайные примеси. К первой группе мы относим Mo, Co, Zn, Fe, Cu, Pb, As, Sb; ко второй группе относятся Ge, Ga, Sn, Ni, Mn, In, Cd, Ag, Bi, и, наконец, к третьей группе мы относим Si и Ca, нахождение которых в исследованных минералах, нам кажется, следует объяснить лишь механической примесью кварца и карбонатов кальция, что подтверждается микроскопическим исследованием, часто обнаруживающим прорастание сульфидов этими минералами.

Распространение редких и рассеянных элементов в рудных комплексах северного склона Малого Кавказа

Таблица 2

Элементы	Минералы и месторождения																	
	Гипотермальные					Мезотермальные												
	Обр. 4. Кобальтин. Дашкесан, сев.-вост. участок	Обр. 5. Халькопирит. Дашкесан, сев.-вост. участок	Обр. 7. Пирит. Чиритги-дзор	Обр. 8. Сфалерит. Чиритги-дзор	Обр. 9. Тетраэдрит. Чиритги-дзор	Обр. 1. Кобальтин. Н. Дашкесан	Обр. 18. Халькопирит и сфалерит. Кедабек	Обр. 24. Халькопирит и сфалерит. Кедабек	Обр. 19. Сфалерит. Кедабек	Обр. 20. Энаргит. Питти-булак	Обр. 10. Сфалерит. Иджеван, м-ние № 8	Обр. 22. Сфалерит. Ново-Гореловка	Обр. 15. Сфалерит и халькопирит. Иджеван, м-ние № 10	Обр. 12. Сфалерит и халькопирит. Иджеван, м-ние № 7	Обр. 11. Сфалерит. Иджеван, м-ние № 2	Обр. 13. Сфалерит. Иджеван, м-ние № 15	Сфалерит. Иджеван, м-ние № 16	
Mo	Ср	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Не опр.
Sn	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi	Сн	—	Сл-Сл	—	—	Сл-Сл	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Не опр.
Co	Сн*	—	—	—	—	Сн*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	Сн*	—	—	—	—	Сн*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
As	Сн*	—	—	—	—	Сн*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Не опр.
Fe ^{II}	Сн	Сл	Сн+	—	—	Сл	Сл	Сл	Сл-Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Ср
Mn ^{II}	Ср	Сн	Ср+	Сл-Сл	Сн+	Сл	Сл	Сл	Сл-Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сн	Сл	Сл	Не опр.
Cu	Ср	—	Ср+	Ср	Сн+	Сл-Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл
Ge	—	—	—	0.10	0.01	0.10	—	—	—	0.01	0.005	0.001	—	—	—	—	—	Сл
Zn	—	Сл	Сл-Сл	Сн*	Ср	Сн*	Сл	Сл	Сл	Сн*	Сл	Сн*	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл
Cd	—	—	—	Сл+	Ср	Сл+	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл
In	0.005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл
Ga	0.001	—	—	0.001	—	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	—	—	—	0.05	0.001	—	—	0.005	—	—	Сл
Pb	Сл+	—	Сл	Сн*	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл-Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл
Ag	—	Сл	—	Сн*	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл
Sb	—	—	—	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл
Примеси {	Сн	Сл	Сн+	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл
Si	Сн	Сл	Сн+	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл
Са	Сн	Сл	Сн+	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл

Условные обозначения. Сн* — линии чрезвычайной интенсивности
 Сн+ — очень сильные линии
 Сн — сильные линии
 Ср — средние линии

Сл — слабые линии
 Сл- — очень слабые линии
 Сл-Сл- — следы

ЭЛЕМЕНТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Mo — элемент, почти не играющий геохимической роли в рассматриваемом комплексе сульфидных процессов. Образует самостоятельный минерал — молибденит (см. минералогическое описание) лишь в гипотермальном типе, связанном с выделением кобальтина (№ 4). Весьма слабые линии, обнаруженные в сфалерите (обр. № 11), надо считать мало достоверными, так как в остальном ряде сфалеритов Mo полностью отсутствует.

Co — элемент, характерный для гипотермального типа сульфидного процесса в рассматриваемом регионе. Образует самостоятельный минерал — кобальтин (№ 4 и 1). Характерна ассоциация с мышьяком и железом, вместе с которыми кобальт уходит в мезотермальный процесс, образуя данаит (см. минералогическое описание) и более бедные кобальтом арсенопириты в арсенопирит-галениновом типе жвл.

Zn является элементом, геохимически весьма характерным для сульфидного процесса рассматриваемого региона. Всегда образует самостоятельный минерал — цинковую обманку. Первенствующее значение приобретает в месторождениях мезо- и эпитермального типа. Слабые и средние линии цинка, обнаруженные в других минералах, следует объяснить наличием прорастания цинковой обманкой.

Fe — элемент, также весьма характерный для геохимии рассматриваемого сульфидного процесса. Образует самостоятельные минералы — пирит, арсенопирит, халькопирит, а также идет вместе с цинком в цинковых обманках. Присутствие в анализах блеклых руд и кобальтина объясняется наличием прорастания пиритом или железистой цинковой обманкой. Элемент характерен для всех фаз сульфидного процесса.

Cu — элемент, геохимически весьма характерный для всех фаз сульфидного процесса в данном регионе. Образует самостоятельные минералы — халькопирит, тетраэдрит и энаргит. Присутствие Cu в анализах кобальтина, пирита, а также во всех цинковых обманках объясняется микропрорастанием их халькопиритом для цинковых обманок часто в виде тончайших эмульсий.

Pb — элемент, характерный для мезотермальной фазы описываемого сульфидного процесса. Образует самостоятельный минерал — галенит, скопления которого и обуславливают сильные линии в анализах № 8, 10, 15 и 13. Наблюдаемые слабые линии в других анализах также надо отнести за счет микровключений галенита.

As является элементом, несомненно, характерным для сульфидного комплекса Малого Кавказа. Образует самостоятельные минералы — арсенопирит, кобальтин, редко теннантит (примесь к тетраэдриту в Чирагидзоре) и энаргит. Основные концентрации в гипотермальной и начале мезотермальной фазы. Ассоциирует с кобальтом, железом и медью.

Sb — элемент, мало характерный для геохимии региона. Редко обнаруживает заметные концентрации, образуя блеклые руды (№ 8, 9 и 20). Интересен анализ № 10, где обнаружены сильные линии Sb на ряду с Pb, что позволяет думать о возможности концентрации Sb в виде буланжерита.

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Ge, рассеянный элемент, геохимически является, повидимому, характерным для сульфидного процесса изучаемого региона. Обнаруживает явную геохимическую связь с медью, причем более характерен для начальной фазы мезотермального процесса. Возможно, что германий в блеклых рудах Чирагидзора (№ 8 и 9) концентрируется в самостоятельном минерале. Элемент характерен, повидимому, для формации блеклых руд и лишь отчасти связан с цинком в цинковых обманках (№ 13 и 10).

Ga — элемент, геохимически характерный для сульфидного комплекса в целом, однако больших концентраций не обнаруживает, являясь для данного региона значительно рассеянным. Геохимически связан с цинком, осаждаясь вместе с последним в цинковых обманках, причем, повидимому, наиболее значительные концентрации связаны с мезотермальным процессом. Интересно наличие Ga в кобальтине, однако концентрация его здесь ничтожна.

Sn является элементом, геохимически мало характерным для сульфидного комплекса данного региона. Концентрации ничтожны, причем интересно, что олово, с одной стороны, осаждалось в гипотермальной фазе, связанной с выделением Co, а с другой, характеризует собою типичный мезотермальный процесс, где оно, несомненно, связано с цинковой обманкой (№ 10).

Ni — не характерный элемент для сульфидного процесса Малого Кавказа. Обычная геохимическая связь никеля и кобальта в слабой степени наблюдается и в исследованных нами рудах (№ 4), однако концентрации его ничтожны, что заставляет предполагать о значительно отличной геохимической роли Co и Ni в процессах, связанных с деятельностью кислых интрузий. Концентрируется только в гипотермальном процессе.

Mn в весьма рассеянном виде играет геохимическую роль почти во всех фазах рудного процесса. Наиболее сильные линии его в анализе № 11 связаны с весьма оригинальной цинковой обманкой, почти красного цвета. Возможно, что Mn заменяет частично Fe в цинковой обманке, придавая ей своеобразный цвет, и в таком случае наличие рассеянного Mn в остальных цинковых обманках следует объяснить той же причиной.

In является вообще не характерным рассеянным элементом для сульфидов данного комплекса. Сравнительно большая концентрация в 0.05% констатирована лишь для одного образца темного сфалерита (№ 10), причем это месторождение вообще отличается повышенной концентрацией и других рассеянных элементов. In, несомненно, связан геохимически с цинком, и открытие его в кобальтине (№ 4) пока является исключением. Надо отметить, что In, повидимому, характерен для цинковых обманок, выделяющихся в более глубоких зонах.

Cd в исследованном сульфидном комплексе обладает весьма характерными геохимическими особенностями, закономерно распределяясь в различных типах руд. Наибольшее количество кадмия концентрируется в цинковых обманках, относящихся к последним фазам гидротермального процесса и характеризующихся малым содержанием Fe. Интересно отметить, что процесс концентрации, повидимому, связан с накоплениями Ga в сходных геохимических комплексах.

Ag — элемент, геохимически мало характерный для изученных сульфидов и не дает сколько-нибудь значительных концентраций. Накопления связаны, с одной стороны, с медью в типах блеклых руд, а с другой — с галенитом в последних фазах мезотермального процесса.

Bi — элемент, геохимически не характерный для сульфидного процесса Малого Кавказа. Наблюдаемые весьма слабые линии говорят о значительной степени рассеяния этого элемента в изученных сульфидах.

Суммируя приведенный выше материал, можно в отношении изученной нами части металлогенической провинции Малого Кавказа сделать следующие выводы:

1. Все рудные сульфидные проявления, несомненно, относятся к одному генетическому циклу, связанному с внедрением молодой гранодиоритовой интрузии, дериваты которой дали рудные жилы. Все изменения и разнообразие в рудном составе отдельных жил связано с различной глубиной их образования и с большей или меньшей удаленностью их от тела интрузии. Вообще наиболее характерным является эпихатолит-

товый тип концентрации, характеризующийся, главным образом, элементами Zn, Pb, Cu, Fe, связанными в сульфиды. Остальные типы являются результатом узких, чисто местных генетических особенностей — явлений контактного метасоматоза в Дашкесане или в Кедабеке, давших высокотемпературные типы сульфидных жил.

2. Рассеянные элементы являются геохимически характерными для термальных образований, связанных с данной гранодиоритовой интрузией. В более глубоких зонах в связи с тетраэдрито-сфалеритовым типом руд наблюдается значительное накопление Ge, несравненно более рассеянного в типичных мезотермальных сфалеритах. Накопление In геохимически связано с этими же процессами и приурочено к образованию темных сфалеритов ранней генерации, но значительных накоплений этого элемента не наблюдается. Из элементов, характеризующих собой геохимию термальных вод данной интрузии, отметим Cd, характерный для последних фаз мезотермального процесса и накапливающийся в значительных количествах в поздних светлых сфалеритах. Ga, повидимому, геохимически в сульфатах идет вместе с Ge, но больших концентраций в рудах нашего региона не дает.

3. Металлогенез, изученной нами части Малого Кавказа геохимически характеризуется значительным развитием сульфидного процесса, причем более глубокие зоны (гипотермы) характеризуются накоплением элементов Co, Fe, Cu, Ge, Mo в атомных постройках типа сульфидов и сульфоарсенидов, в то время как в мезозонах первенствующее геохимическое значение приобретают накопления Zn, Pb, Cu, Fe, Cd и In в виде атомных построек исключительно сульфидного типа.

G. P. BARSANOV AND S. A. BOROVIK

ON THE RARE ELEMENTS IN THE LITTLE CAUCASUS ORES

Summary

The sulphide deposits of the Little Caucasus belong to one genetic cycle, related to the penetration of a young granodioritic intrusion. The variety of the ore composition of individual veins is connected with the different depth of their formation and with their greater or lesser distance from the intrusive.

Disseminated elements are characteristic of the granodiorite intrusion of the Little Caucasus. In the deeper zones in connection with the tetrahedrite-sphalerite type of ores, a considerable accumulation of germanium is observed. The higher indium concentrations are confined to dark sphalerites of an early generation. Cadmium is accumulated in late light-coloured sphalerites.

Deeper zones are characterized by an accumulation of Co, Fe, Cu, Ge and Mo; in mesozones Zn, Pb, Cu, Fe, Cd and In are of importance.

А. Ф. ФИОЛЕТОВА

ТАНТАЛО-НИОБАТЫ СЕВЕРНОГО СКЛОНА ТУРКЕСТАНСКОГО ХРЕБТА

В начале 1935 г. мне было предложено определить химический состав ряда тантало-ниобатов, представлявших собой часть материала Таджикско-Памирской экспедиции Академии Наук СССР. Необходимо было выполнить возможно более полный химический анализ этих образцов. Я не буду здесь останавливаться на значении этой работы; напомним лишь несколько слов из передовой статьи журнала «Прикладная химия» (1937): «Изучение химии редких элементов — циркония, ниобия, тантала и др. — требует срочной разработки, так как без этого нельзя организовать добывания этих элементов из наших руд, которые резко отличаются от руд, применяемых за границей».

Все указанные образцы тантало-ниобатов были получены из пегматитовых жил северного склона Туркестанского хребта. Характеристику этих пегматитов дает проф. Д. И. Щербаков в статье о результатах Таджикско-Памирской экспедиции 1933 г. (1934) «Наиболее обещающие пегматитовые жилы с оловянным камнем обнаружены в верховьях р. Исфара у ледников Дукенек, Кара-су, Ак-су, Тамынген. Несколько западнее, в верховьях р. Ляйлак, по правому борту Кырк-булака, партия А. Ф. Соседко вскрыла пегматиты с большими кристаллами берилла и колумбита. Эта пегматитовая зона пересекает Туркестанский хребет около перевала Кырк-булак и переходит в долину р. Зеравшан, где она пока не изучена. Пегматитовые жилы представлены разновидностями, которые по терминологии акад. А. Е. Ферсмана, могут быть отнесены для процесса чистой линии к типу 4 и типу 5».

Образцы тантало-ниобатов имеют вид пластинчатых кристаллов, уже извлеченных из пегматита. Величина кристаллов колеблется от очень мелких до 1,5 см в длину. Цвет образцов — от интенсивно черного до коричневого, черта — интенсивно черная до коричневой, порошок — от темносерого до светлокоричневого цвета. Черные образцы имеют параллельную штриховку и довольно сильный смоляной блеск. Коричневые имеют более тусклый полуметаллический блеск. Твердость у черных образцов между 5 и 6 по шкале Мооса, а у коричневых около 6. Несмотря на сравнительно большую твердость, черные кристаллы измельчаются легко, так как вследствие хорошо выраженной спайности они легко расщепляются и ломаются. Труднее измельчаются коричневые кристаллы. Удельный вес образцов колеблется от 5.737 до 6.822.

Для анализа образцы измельчались на мелкие кусочки и отбирались под бинокулярной лупой от прослоек вмещающей светлой породы и местами заметной тонкой пленки окислов железа (результат разложения минерала). Тщательно отобранные кусочки кристаллов затем измельчались для анализа. Чрезвычайно большую помощь химическому анализу этих минералов оказал спектроскопический их анализ, давший возмож-

ность предварительно ориентироваться в их химическом составе (качественном и до некоторой степени количественном), что давало возможность выбрать соответствующую методику анализа. Без этого предварительного спектроскопического исследования образцов было бы не только трудно выполнить анализ, но даже и приступить к нему, например, к анализу образца из западного Кырк-булака, так как любой из обычных методов разложения минералов (сплавление с KHSO_4 , с карбонатами щелочей, с содой и серой, едкими щелочами, с перекисью натрия, восстановление), даже после трехкратной обработки, оставлял еще несколько десятков процентов неразложенного вещества. Предварительное знание химического состава минерала дало возможность без труда найти методику анализа и в этом случае, применив комбинацию двух методов разложения.

Спектроскопический анализ показал, что исследуемые минералы представляли как бы один непрерывный ряд от оловосодержащих колумбитов до тантал- и ниобийсодержащих касситеритов, причем образец из западного Кырк-булака содержал много тантала и ниобия, а также и олова. Применить один метод количественного химического анализа ко всем этим минералам было, конечно, невозможно; поэтому я изложу здесь отдельно анализ колумбитов, касситеритов и образца из западного Кырк-булака.

Колумбиты

Колумбиты из Кара-су и из Восточного Кырк-булака анализировались по схеме W. R. Schoeller'a, разработанной им совместно с сотрудниками и окончательно изложенной в статье, напечатанной в 1936 г. Отобранный минерал измельчался при растирании в агатовой ступке до тонины, не ощущаемой пальцами. Бралась навеска для валового анализа от 0,25 до 0,4 г и сплавлялась с 6-кратным количеством $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (чистый для анализа) в фарфоровом тигле. Сплавление обычно приходилось повторять, охлаждая сплав и прибавляя 1 каплю конц. H_2SO_4 или немного KHSO_4 . Охлажденный сплав растворялся в 40 мл 20% винной кислоты при помешивании и затем нагревался до кипения.

В раствор переходят земельные кислоты, в остатке остаются SiO_2 , SnO_2 , PbSO_4 . Этот остаток всегда оставался в моих образцах и представлял заметную величину, поэтому он сплавлялся еще раз с небольшим количеством $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, и снова выщелачивался винной кислотой. Окончательный остаток прокаливался в фарфоровом тигле, затем переносился в платиновый и обрабатывался плавиковой и серной кислотами (надо остерегаться сильного нагревания до удаления всей HF). После удаления SiO_2 остаток исследовался на Sn и Pb; SnO_2 присоединялась к главному осадку SnO_2 . К виннокислому раствору земельных кислот прибавлялось 5 мл 10% H_2SO_4 , и он обрабатывался током H_2S на холоду. Выпавший осадок SnS стоял 6 час. на горячей водяной бане, после чего отфильтровывался через небольшое количество бумажной каши на фильтре и промывался сероводородной водой, немного подкисленной H_2SO_4 . Прокаливание производилось в фарфоровом тигле; взвешивание велось в виде SnO_2 . Фильтрат от SnS обрабатывался 30 мл конц. HCl и нагревался до кипения. При этом осаждалась главная масса земельных кислот. После нескольких минут кипячения земельные кислоты осаждались на кипящей водяной бане около 2 час. а затем оставались при комнатной температуре на ночь. После этого они отфильтровались, промывались 2% раствором HCl и прокаливались в том же тигле, в котором сплавлялся минерал.

Этому методу «методу виннокислого гидролиза» W. R. Shoeller придает большое значение, как лучшему способу очищения земельных кислот от Fe, Mn и Ti. Проверив этот метод, я имела возможность убедиться,

что Fe и Mn практически нацело уходят в раствор, но некоторая часть Ti остается при земляных кислотах, и это принималось во внимание, как будет указано ниже.

Фильтрат от земляных кислот кипятился до небольшого объема, затем Fe_2O_3 восстанавливалось сероводородом и обрабатывалось небольшим избытком аммиака и 10 мл свежеприготовленного $(NH_4)_2S$. Осадок $FeS + MnS$ был оставлен стоять на горячей водяной бане несколько часов, отфильтровывался и промывался горячей водой с $(NH_4)_2S$ и NH_4Cl . Промытый и подсушенный осадок сжигался в маленькой фарфоровой чашке под часовым стеклом и растворялся в нескольких миллилитрах HCl ; раствор после прибавления 0.25 г NH_4 и Cl выпаривался почти досуха и растворялся в воде. Если раствор был мутный, то выделившиеся земляные кислоты отфильтровывались через маленький фильтр с бумажной кашей и промывались водой; затем они присоединялись к главному осадку M_2O_5 . В фильтрате осаждались Fe и Al + Ti уксуснокислым аммонием, растворялись в HCl и переосаждались NH_4OH , затем прокаливались и взвешивались окислы R_2O_3 . Взвешенный осадок окислов R_2O_3 сплавлялся с пиросульфатом K и исследовался на содержание редкоземельных элементов осаждением их из слабого солянокислого раствора щавелевой кислотой. Осадка получено не было. На редкоземельные элементы исследовался также остаток от растворения суммы земляных кислот в насыщенном растворе $(NH_4)_2C_2O_4$ перед их разделением. Там они также не были найдены. После переосаждения окислов R_2O_3 и сплавления с $K_2S_2O_7$ железо оттитровывалось 1/10 л $KMnO_4$, после восстановления H_2S и удаления последнего кипячением в токе CO_2 . После оттитрования Fe определялась колориметрически TiO_2 ; Al_2O_3 вычислялся по разности. Фильтрат от R_2O_3 обрабатывался NH_4Cl и H_3PO_4 по Тредвелу. Осадок Mn в виде фосфата прокаливался в фарфоровом тигле Гуча сначала на горелке Теклу (поставив его в фарфоровую чашечку), затем в электрической печи при 1100° . Фильтрат от сульфидов Mn и Fe подкислялся уксусной кислотой и кипятился для освобождения от H_2S , затем обрабатывался 1 г таннина для осаждения остатка земляных кислот, нагревался до кипения, кипятился несколько минут, оставлялся на кипящей водяной бане на 2 часа и при комнатной температуре на ночь, затем отфильтровывался, промывался 2% раствором NH_4Cl , содержащим немного таннина, и прокаливался в маленьком фарфоровом тигле. Осадок при этом получался сильно загрязненным, окрашенным окислами железа в розовый или красный цвет, и не мог быть непосредственно присоединен к главной массе земляных кислот, как это требуется по схеме Schoeller'a. Исследование имеющегося в продаже таннина показало, что он содержит окислы R_2O_3 , CaO и немного SiO_2 . Путем предварительного опыта с чистым осадком земляных кислот было установлено, что они выпадают полностью при сплавлении с $K_2S_2O_7$ и обработке 1% H_2SO_4 , и этот метод применялся к очистке осадка остаточных земляных кислот в данном анализе. Иногда однократной обработки оказывалось недостаточно, и осадок получался еще слегка окрашенным; тогда обработка повторялась. Полученная ранее главная масса земляных кислот вместе с остаточной очищалась затем от задерживаемых ими щелочных солей по методу, рекомендуемому Schoeller'ом. Оба прокаленных осадка осторожно переносились с помощью кисточки из верблюжьего волоса в закрытый на 50 мл стаканчик, в который было налито около 20 мл 5% HCl ; тигли смывались той же кислотой. После получасового дигерирования на кипящей водяной бане раствор слабо подщелачивался аммиаком, осадок отфильтровывался, промывался 2% раствором NH_4NO_3 , прокаливался и окончательно взвешивался. Поправка равнялась обычно 1—1.5 мг.

Разделение Ta и Nb велось по схеме Schoeller'a. Последний дает три схемы — для мало о, среднего и большого содержания Ta в осадке

земельных кислот. Я воспользовалась его схемой для среднего содержания Та. Разделение велось таким образом. Осадок земельных кислот сплавлялся с 6-кратным количеством $K_2S_2O_7$, сплав охлаждался и растворялся в 100 мл насыщенного раствора $(NH_4)_2C_2O_4$; при этом оставался небольшой осадок SiO_2 , попавшей из таннина. Он отфильтровывался и вновь сплавлялся с небольшим количеством $K_2S_2O_7$, снова растворялся в $(NH_4)_2C_2O_4$, и раствор соединялся с главным. Остаток 2-й взвешивался, исследовался на содержание редких земель и вычитался из суммы земельных кислот. К щавелевокислому раствору приливалось 10 мл 2% раствора таннина, раствор нагревался до кипения и к нему прибавлялось 5 г сухого NH_4Cl . Главная масса Та выпадает при этом в виде светложелтого хлопьевидного осадка комплексного соединения Ta_2O_5 с таннином, однако полного осаждения при этом не удается достигнуть; оно достигается осторожным прибавлением по каплям разведенного NH_4OH . При этом еще до полного выделения Та начинают выделяться Nb и Ti в виде красноватой мути, так как при первом осаждении не удается чисто отделить Та от Nb, и я стремилась лишь осадить весь Та, забирая в осадок некоторое количество Nb и Ti. Осадок промывался 2% раствором NH_4Cl , сжигался в том же фарфоровом тигле, снова сплавлялся и растворялся в $(NH_4)_2C_2O_4$, и разделение повторялось. При втором осаждении обычно происходит отчетливое отделение Та от Nb; появляется заметный интервал между концом выпадения осадка Ta_2O_5 и началом выделения Nb_2O_5 . При большом содержании TiO_2 (образец 265—1.78% TiO_2) требовалось третье пересаждение Ta_2O_5 .

Метод Schoeller'a для выделения и разделения Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , несомненно, следует предпочесть методу Мариньяка, особенно при условии получения более чистых препаратов таннина, в виду целого ряда преимуществ: не требуется работа с HF, которая всегда неприятна и не безопасна для аналитика; почти не требуется платиновой посуды (только для удаления SiO_2), так как все сплавления и прокаливания ведутся в фарфоровых тиглях; не требуется применения микроскопа, которое необходимо в методике Мариньяка.

Прокаленный и взвешенный осадок Ta_2O_5 сплавлялся с 6-кратным количеством $K_2S_2O_7$; охлажденный сплав растворялся в растворе, содержавшем 80 мл воды, 10 мл конц. H_2SO_4 и 10 мл 3% H_2O_2 ; раствор разводился до 250 мл, и в нем определялась колориметрически TiO_2 ; вес ее вычитался из осадка. При этом, как уже было указано, обнаружено заметное количество TiO_2 ; например, в колумбите из Восточного Кырк-булака из общего количества TiO_2 в 1.75% в Ta_2O_5 было обнаружено 0.30%, а в Nb_2O_5 0.24%. Затем от 250 мл раствора, приготовленного для определения TiO_2 , бралась половина, разводилась приблизительно до 300 мл и кипятилась до полного удаления H_2O_2 . Выделившийся осадок Ta_2O_5 отфильтровывался, промывался, сжигался и сплавлялся с 2 г NaOH в серебряном тигле; в нем определялся колориметрически W по методу Ю. А. Чернихова, и вес его вычитался из веса Ta_2O_5 (Гиллебранд и Лендель, 1937).

В фильтрате от Ta_2O_5 прибавлением большого количества таннина и аммиака до слабощелочной реакции осаждалась Nb_2O_5 , и после промывания и сжигания в ней делались определения TiO_2 и W таким же образом, как в Ta_2O_5 , и вводились соответствующие поправки. Так как для полноты осаждения Nb_2O_5 приходилось прибавлять большое количество таннина и осадок Nb_2O_5 был сильно загрязнен и не мог быть непосредственно взвешен, везде приведено содержание Nb_2O_5 , полученное по разности вычитанием веса Ta_2O_5 из суммы земельных кислот, осадок которых был тщательно очищен. Поправки на TiO_2 и W делались в полученной таким образом цифре для Nb_2O_5 .

Необходимо заметить, что весьма значительная часть W находится при земельных кислотах, и лишь весьма ничтожная находится при Sn.

В образце колумбита № 289 практически весь W содержался в осадках земельной кислоты. Из общего количества WO_3 2.80% в Ta_2O_5 содержалось 1.07% WO_3 .

В отдельных навесках определялось FeO разложением HF по Пратту и W — колориметрически. Удельный вес определялся капиллярным пикнометром.

Были исследованы следующие образцы колумбитов:

1. Колумбит из месторождения Кырк-булак, жила № 6, средняя проба из разных мест месторождения (верховья р. Ляляк). Образец был получен от Ф. Полкопина.

Колумбит имел вид пластинчатых смоляно-черных кристаллов разной величины, длиной от 1 мм до 1.5 см, с параллельной штриховатостью. Черта черная. Кристаллы легко ломаются по спайности. Твердость — более 5 и менее 6.

Стороны кристаллов, не имеющих штрихов, имеют сильный смоляной блеск и вид полированных. На некоторых кристаллах наблюдались примазки минералов более светлого цвета, главным образом мусковита, тщательно отобранные перед анализом, как выше указано.

Спектроскопический анализ в лаборатории С. А. Боровика дал следующие результаты: элементы, вполне четко обнаруженные, — Ta, Ti, Nb, Mn, Fe, Sn; элементы, которые если и имеются, то в очень небольшом количестве — Na, Si, Ca; возможны — редкие земли.

Этот анализ давал возможность установить, что данный образец представляет собой тантало-ниобат с большим содержанием Ti, что и подтвердилось в дальнейшем.

2. Колумбит из месторождения Кара-су, северная слюдяная жила. Образец дан в виде куска с небольшим количеством окружающей породы и представлял собой черную полосу среди породы, состоявшей, главным образом, из слюды (белые листочки) и небольшого количества полевого шпата. По освобождению черной массы обнаружилось пластинчатое ее строение. Пластины длиной более 1 см большей частью матовые, углеподобные. Самый крупный кристалл имел отполированную грань со смоляным блеском. Вид его был подобен виду кристаллов предыдущего колумбита. Черта на фарфоре черная. Твердость — такая же, как у предыдущего. Образец (№ 265) был получен от М. Ф. Стрелкина в начале 1936 г.

3. Колумбит из Кара-су, участок № 2. Образец представлял мелкие (1—2 мм в длину) кристаллы смоляно-черного цвета. Черта черная. Был получен от М. Ф. Стрелкина.

Спектроскопический анализ этих двух образцов дал следующие результаты (табл. 1):

Этот анализ характеризовал образцы как типичные колумбиты с большим содержанием Mn и небольшим Ta, какими они и оказались по химическому анализу.

Химический анализ этих колумбитов, проведенный по вышеуказанной схеме, дал следующие результаты (табл. 2 на стр. 38).

Рассматривая полученные данные, следует прежде всего отметить совершенно отчетливо выявляющуюся связь между величиной удельного веса и содержанием Ta_2O_5 в минералах. При содержании 28.1%

Ta_2O_5 удельный вес равен 5.914, при содержании 19.4% Ta_2O_5 удельный вес равен 5.761, при содержании 12.7% Ta_2O_5 удельный вес равен

Таблица 1

Состав	Образец № 265	Образец № 289
Nb	оч. сильн.	оч. сильн.
Ta	средн.	средн.
W	слаб.	слаб.
Sn	средн.	слаб.
Mn	оч. сильн.	оч. сильн.
Fe	сильн.	сильн.
Ti	сильн.	средн.
Mg	оч. слаб.	оч. слаб.
Ca	оч. слаб.	оч. слаб.

Таблица 2

Состав	Колумбит из Кырк-булака, жила № 6	Колумбит из Кара-су, обр. № 265	Колумбит из Кара-су, обр. № 289
Уд. вес при 0° С	5.914	5.761	5.737
Ta ₂ O ₅	28.16 ⁰ / ₀	19.40 ⁰ / ₀	12.69
Nb ₂ O ₅	50.90	57.28	61.69
SnO ₂	0.84	0.33	1.11
SiO ₂	не найд.	0.55	0.08
TiO ₂	1.75 ⁰ / ₀	1.78	0.80
Fe ₂ O ₃	не найд.	0.88	не найд.
Al ₂ O ₃	не найд.	0.37	не найд.
FeO	13.93 ⁰ / ₀	13.73	12.22 ⁰ / ₀
MnO	4.29	5.31	9.06
CaO	не опред.	0.92	0.40
MgO	"	0.27	0.09
WO ₃	не найд.	0.01	2.80
Редкие земли	не найд.	не опред.	не опред.
H ₂ O выше 100°	не найд.	"	"
H ₂ O ниже 100°	не найд.	не опред.	не опред.
Сумма	99.87 ⁰ / ₀	100.93 ⁰ / ₀	100.94 ⁰ / ₀

Молекулярные числа¹

Ta ₂ O ₅	0.0637	0.0438	0.0287
Nb ₂ O ₅	0.1877	0.2145	0.2320
FeO	0.1939	0.1911	0.1701
MnO	0.0604	0.0748	0.1277
WO ₃	—	—	0.0120

Молекулярные отношения

Ta ₂ O ₅ : Nb ₂ O ₅	1 : 2.94	1 : 4.89	1 : 8.08
FeO : MnO	3.21 : 1	2.55 : 1	1.33 : 1
(Ta, Nb) ₂ O ₅ : (Fe, Mn)O	1 : 1.01	1 : 1.02	1 : 1.10

Минеральный состав

(Ta, Nb) ₂ (Fe, Mn)O ₆	97.9 ⁰ / ₀	95.0 ⁰ / ₀	93.0 ⁰ / ₀
SnO ₂	0.9	0.3	1.1
Соединения Ti (рутил, ильменит)	2.1	3.2	1.6
Силикаты	—	1.5	0.6
FeWO ₄	—	—	3.7

5.737. Это явление отмечалось в научной литературе неоднократно. Одним из первых подметил это соотношение W. P. Headden (1922), изучая колумбиты из различных месторождений Северной Америки, главным образом из Южной Дакоты. Колумбиты из месторождения Custer County в Южной Дакоте Headden характеризует следующим образом: «Все они табличатой формы, кристаллы со штрихами; излом был неровный, переходящий в зернистый, цвет был коричневый или серовато-черный с неярким блеском, полуметаллическим, но они не иризировали». Анализ их дал следующие цифры (в процентах) (табл. 3 на стр. 39).

«Эти анализы показывают, — говорит Headden, — что колумбиты, размещенные по возрастающему удельному весу, обнаруживают соответствующее возрастание содержания Ta₂O₅». E. S. Dana (1932), сопоставляя

¹ Частные от деления процентного содержания окислов на их молекулярный вес.

Таблица 3

№ обр.	Уд. вес	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	FeO	MnO	Сумма	Отношение Fe, Mn : Nb, Ta
1	5.201	68.00	9.88	0.53	0.88	5.45	14.79	99.53	1 : 1.99
2	5.421	67.20	10.10	0.92	0.96	5.96	15.08	100.22	1 : 1.92
3	5.426	63.90	13.70	0.80	0.54	5.92	14.96	99.85	1 : 1.91
4	6.44	34.60	46.02	1.52	0.38	13.32	4.31	100.15	1 : 1.92
5	6.72	27.22	53.47	1.30	0.44	11.91	5.66	100.00	1 : 1.91
6	6.85	28.81	53.67	1.63	0.38	12.00	5.20	100.69	1 : 1.98

ставляя удельный вес и содержание Ta₂O₅ для тантало-ниобатов из разных стран, получил следующие данные (табл. 4):

Таблица 4

Месторождение	Уд. вес	Ta ₂ O ₅	Месторождение	Уд. вес	Ta ₂ O ₅
Гренландия	5.36	3.3%	Haddam	5.85	10.0%
Aeworth N. H.	5.65	15.8	Bodenmais	5.92	27.1
Limoge	5.70	13.8	Haddam	6.05	30.4
Bodenmais	5.74	13.4	Bodenmais	6.06	35.4
			Haddam	6.13	31.5

Соотношение между удельным весом и содержанием Ta₂O₅ в тантало-ниобатах было наиболее полно изучено О. Mügge (1924). Он исследовал также соотношение между удельным весом и содержанием MnO в тантало-ниобатах и составил диаграмму, позволяющую экстраполировать удельный вес по химическому составу и обратно. Headden в вышеуказанной работе также изучал соотношение между содержанием Ta и Nb, с одной стороны, и Mn, с другой.

Обсуждая данные вышеприведенных анализов, Headden указывает: «Второе, что обнаруживается, это — что танталит есть соль Fe, а колумбит стремится к смеси с большим количеством Mn». В приведенных им примерах колумбитов из Harney Peak соотношения колебались следующим образом: Nb:Ta от 1:1 до 6:1, а Fe: Mn от 8:1 до 1:1. Такие же соотношения он нашел в изученных им ранее колумбитах из Black-Hills. Лишь в одном образце из Black-Hills Headden нашел совсем иные соотношения, а именно Nb:Ta = 7:3, Fe:Mn = 2:17; это был, следовательно, марганцовый колумбит.

Ни один из изученных нами образцов не подходит к типу марганцового колумбита. Во всех наших образцах содержание Fe превосходит содержание Mn, но и на наших образцах также отчетливо видна подмеченная Headden'ом законность: вместе с увеличением количества Nb в колумбитах возрастает и содержание Mn.

Вместе с тем следует отметить большее преобладание Nb над Ta в наших образцах по сравнению с колумбитами Южной Дакоты. Содержание Nb в 3.5 и 8 раз больше, чем Ta, далеко выходя в образце № 289 за границу, указанную Headden'ом для колумбитов Южной Дакоты.

Среди изученных Headden'ом колумбитов он особо отмечает колумбит из Turkey greek (Colorado), содержащий 73.45% Nb₂O₅ и 2.74% Ta₂O₅ при 9.70% MnO и 11.32% FeO. «Минерал из Turkey greek заслуживает упоминания, так как он почти типичный колумбит, но подобно большому числу колумбитов из Дакоты он богат Mn. Нужно также отметить, что он один содержит WO₃». К сожалению, Headden

ни в этом образце, ни в образцах из других месторождений, изученных им, не дает процентного содержания WO_3 , ограничиваясь указанием на его присутствие в них. Этот вопрос им подробно не изучен, а между тем он весьма интересен. В наших образцах совершенно отчетливо видно увеличение содержания WO_3 с увеличением содержания Nb. Именно тот образец, который дает наибольшее содержание Nb, дает и необычайно большое содержание WO_3 (образец № 289), как это было и у Headden'a.

Отмечая вышеуказанные соотношения элементов в химическом составе колумбитов, ни Headden, ни Mügge не дали им никакого объяснения. Это было позже сделано акад. А. Е. Ферсманом в его «Пегматитах» (1932). Характеризуя типы колумбитов, А. Е. Ферсман говорит: «О. Mügge отмечает различие в удельных весах в зависимости от содержания Ta_2O_5 , но никаких геохимических выводов не делает; он не мог разобраться в диаграмме, а между тем в ней очень ясно выражены:

а) наиболее богатые Ta ($Ta_2O_5 > 60\%$) члены содержат $Fe > Mn$ — фаза С.

б) средние члены ($Ta_2O_5 = 15-20\%$) содержат FeO и MnO поровну — фаза E—F.

в) наиболее бедные Ta (Ta_2O_5 меньше 15%) содержат больше Mn — фаза E—F.

Исключения из этого довольно редки. Намечаемое соотношение совершенно понятно с точки зрения моей теории, так как именно в поздних типах F начинает играть роль Mn, а вместе с тем падает содержание Ta“.

Расположив наши образцы по величине удельного веса, мы в это же время получили расположение их по времени выделения из расплава. Это подтверждается также наличием вышеуказанного соотношения между содержанием Nb и W в изученных нами образцах. А. Е. Ферсман указывает в «Пегматитах», что W почти отсутствует в пегматитах и почти нацело уходит в пневматолиты, т. е. в фазы D—G; следовательно, мы не должны ожидать его присутствия в колумбитах, богатых Ta, а скорее всего в богатых Nb и Mn. В наших образцах это и наблюдается, притом, чем более Nb, тем более оказывается и W. Было бы весьма интересно проследить это соотношение на ряде других месторождений. К сожалению имеющийся в минералогической и химической литературе материал ничего не дает. В сводках химических анализов в минералогиях Н. Hintze (1933) и J. D. Dana (1889) приведены анализы очень старые (1850—1860 гг.) и неполные. В них или нет совсем определений W, или дана общая цифра для W+Sn, или не разделены Ta и Nb; поэтому из этих анализов ничего нельзя извлечь. Имеющиеся в литературе более новые анализы обычно также не содержат определений W; например, анализы колумбитов Н. W. Ellsworth'a (1923) и А. W. Rogers'a (1916). Оба колумбита принадлежат к типу колумбитов богатых Nb_2O_5 и MnO (66.6 и 76.4%), (9.06 и 9.3%) и бедных Ta_2O_5 (1.74 и 2.8%).

Удельный вес их (5.147 и 5.23) подчиняется вышеуказанному соотношению с содержанием Ta_2O_5 . Эти колумбиты, однако, принадлежат, повидимому, к совсем иному типу, чем наши, на что указывает ясно их химический состав. Колумбит Rogers'a из Ю. Африки находился в пегматите совместно с радиоактивными минералами и содержал U, а колумбит из пегматитовой жилы в Канаде содержал Th и TR.

Анализы двух колумбитов из коллекции F. W. Clarke, приведенные у R. C. Wells'a (1937), напоминают нам колумбит № 289, так как они содержат соответственно Nb_2O_5 66.0% и 61.38% и Ta_2O_5 13.1 и 16.03%; MnO 7.3 и 6.45%; удельный вес их 5.63 и 5.63. К сожалению, в них совсем нет определений W. Месторождение их точно неизвестно. Пред-

полагается, что они из Middletown (Connecticut). Удельный вес второго образца должен бы быть немного выше при содержании Ta_2O_5 в 16⁰/₁₀. SnO_2 в образцах не найдено.

Было бы весьма интересно проследить все вышеуказанные соотношения химических элементов в составе колумбитов из различных месторождений СССР; однако данные по химическому составу тантало-ниобатов в пределах СССР весьма скудны.

А. Е. Ферсман (1925) нашел на Среднем Урале (Троицкий прииск) колумбиты в виде черного минерала с металлическим блеском в пегматитовых и альбито-кварцевых жилах. Анализ И. Д. Старынкевич указал на присутствие Ta, Nb, Fe, Mn и отсутствие U и TR.

Э. М. Бонштедт (1925), описывая колумбит из пегматита дер. Липовки на Урале, приходит к выводу, что она имела дело с марганцовым колумбитом. Ее образец представлял собой небольшие черные кристаллы удельного веса 5.0 и содержал значительное количество Mn.

А. Е. Ферсман (1932), описывая колумбиты Боршовочного кряжа в Забайкалье, указывает, что, согласно анализу Геологического комитета, содержание Ta_2O_5 в них колеблется от 25 до 40⁰/₁₀, что заставляет считать минерал скорее колумбитом, чем танталитом (в котором содержание Ta_2O_5 не ниже 70—80⁰/₁₀).

Е. В. Искюль и С. С. Курбатов (1935) дают сводку химических анализов колумбитов из пегматитовых жил Алтын-тау. Эти колумбиты они делят по внешнему виду на 2 группы: 1) пластинчатые до 2—3 см длиной и толщиной от долей миллиметра до 3—4 мм неправильного очертания и очень трудно извлекаемые из пегматита вследствие хрупкости их и 2) отдельные хорошо образованные кристаллы. Внешний вид их был примерно такой же, как у описанных Э. М. Бонштедт (1925). Анализ колумбитов был выполнен В. С. Быковой (табл. 5).

Авторы отмечают возрастание удельного веса с возрастанием содержания Ta_2O_5 , подтверждающее выводы Mügge. По заключению авторов, тантало-ниобаты представляют по составу типичные колумбиты.

При сравнении этих анализов с нашими следует прежде всего отметить необычайное сходство удельных весов, при сходном со-

держании Ta и Nb. Колумбит второй как по удельному весу, так и по содержанию Ta и Nb весьма близок к колумбиту из жилы № 6 из Кырбулака, а колумбит первый — колумбиту № 289 из Кара-су, но количество Mn в последнем больше. Остается пожалеть о крайней неполноте анализов колумбитов из Алтын-тау. Было бы весьма интересно иметь определения Mn во всех трех колумбитах, а также определения Sn и W.

Из вышеуказанного вытекает, что тантало-ниобаты всех изученных до сих пор советских месторождений представляют собой типичные колумбиты. Все они богаты Nb и Mn и по времени их выделения из расплава относятся к фазам E-F-G по А. Е. Ферсману, причем одни из них стоят ближе к фазе E (№ 3 из Алтын-тау), другие к фазе G (Кара-су, № 289 и № 1 из Алтын-тау). Однако подробно проследить соотношение между количеством Nb и Mn в колумбитах СССР невозможно из-за малого количества точных определений Mn. По той же

Таблица 5

Анализы колумбитов из Алтын-тау

Состав	1	2	3
Nb_2O_5	64.76	49.74	40.50
Ta_2O_5	12.92	26.74	37.40
Fe_2O_3	1.02	не опред.	не опред.
FeO	13.55	»	»
MnO	5.85	»	»
Потеря при прокал. . .	не опред.	»	0.13
Сумма	98.00	76.18	78.03
Уд. вес	5.57	5.915	6.16

причине невозможно проследить соотношение между количеством Nb и W в колумбитах СССР.

Сравнивая колумбиты СССР с колумбитами из месторождений других стран, нельзя, конечно, не прийти к выводу, что они весьма близки по своему химическому составу к колумбитам месторождений США, хотя видны и некоторые отличия от них. В общем наши колумбиты богаче Nb, чем американские. У нас, повидимому, совершенно отсутствуют тантало-ниобаты, близкие по химическому составу к танталитам, которые нередки в месторождениях Южной Дакоты. Возможно также, что наши колумбиты несколько беднее Mn, чем американские, хотя этого и нельзя сказать определенно по вышеуказанной причине. Пока наши анализы не обнаружили соотношения Fe:Mn ниже 1.33:1, между тем как Headden указывает соотношение Fe:Mn = 2:17. Колебания в химическом составе в американских колумбитах гораздо больше, чем в наших. Там мы встречаем, с одной стороны, типичные танталиты с удельным весом около 7, с другой — типичные колумбиты с удельным весом около 5. Наши тантало-ниобаты однороднее по составу, колебания удельного веса невелики (от 5.6 до 6.1), а также и по содержанию Ta они относятся к тантало-ниобатам со средним его содержанием или близким к таковому. Крайние члены изоморфного ряда отсутствуют.

В заключение следует еще раз отметить крайне недостаточную изученность наших колумбитов.

Касситериты

Полный анализ касситеритов был делом весьма трудным. Главное затруднение в этом анализе представляет весьма трудная разлагаемость минерала. На образце касситерита № 241 из Кара-су было испытано несколько методов разложения: старый метод Розе — сплавление с 6-кратным количеством смеси равных количеств соды и серы, сплавление с NaOH в серебряном тигле с последующим удалением Ag разведенной H₂SO₄ и восстановление водородом в тигле Розе.

Первые два метода оказались совершенно неудовлетворительными, так как давали сильно колеблющиеся цифры для SnO₂. Третий метод дал гораздо лучшие, совпадающие для двух навесок цифры, но был весьма длителен, так как потребовал для полного разложения 3-кратной обработки навески; поэтому он также был отброшен мной. Я остановилась окончательно на методе восстановления током водорода в электрической трубчатой печи. Этот метод был очень тщательно разработан американскими химиками Fink'ом и Mantell'ом и описан в окончательном виде в книге Mantell'a «Олово» (1929). Fink и Mantell нашли, что быстрее всего восстановление током H идет при температуре 700—800° C, при токе водорода, достаточном, чтобы быстро удалять пары H₂O по мере их образования.

Восстановление идет в две стадии: 1) $\text{SnO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{SnO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$. Скорость восстановления зависит от измельчения минерала лишь до 30 меш на 1 см², а далее остается постоянной. Fe восстанавливается легче Sn. Fink и Mantell исследовали также окисляемость Sn при различных температурах на воздухе и нашли, что при 50—150° Sn не окислялась даже во влажном воздухе в течение получаса. При 200° замечалось небольшое окисление, которое становилось меньше при 250° вследствие образования капель. Концентрат боливийской руды вел себя, как чистая SnO₂. Fink и Mantell вели свои исследования, имея в виду, главным образом, их применение в промышленности. Н. И. Матвеев (1936) воспользовался методом Fink'a и Mantell'a, применив его к лабораторному исследованию оловянных руд. Он вел восстановление руд в платиновой трубчатой печи типа ВОТИ ПВ-6 длиной в 600 мм, диаметром 30—32 мм. Водород получался в аппарате Киппа

из электролитного Zn и H_2SO_4 (1:4). Температура измерялась термпарой Pt—PtRh. В печь, нагретую приблизительно до 300° , помещалась навеска касситерита в фарфоровой лодочке, затем пропускалась CO_2 в течение 30 мин., затем прекращали ток CO_2 и пропускали водород со скоростью 160—170 пузырьков в минуту. По окончании реакции пропускали CO_2 около 30 мин. Н. И. Матвеев пришел к следующим выводам:

1. Определение Sn в рудах путем восстановления в токе водорода может быть выполнено количественно.

2. Условия, необходимые для этой цели: температура 750 — $800^\circ C$, время 105—120 мин., скорость пропускания водорода 160—170 пузырьков в минуту.

3. Измельчение должно быть не менее 150 меш. Процент восстановления при таких условиях не зависит от содержания Sn в навеске.

4. Предварительная обработка руды HCl улучшает процесс восстановления.

5. Потери Sn в процессе восстановления не наблюдается.

6. Необходима тщательная очистка и осушка H от O и H_2O и предохранение горячего восстановленного Sn от воздуха.

Другими авторами была сделана попытка применить метод восстановления водородом к рудам, бедным оловом. Они вели процесс восстановления в газовой печи в фарфоровой трубке длиной 66 см в фарфоровых лодочках. Воздух вытесняли предварительно углекислотой. Водород пропускали со скоростью 150 пузырьков в минуту при температуре светлокрасного каления в течение 1 ч. 20 м.—1 ч. 45 м. Лодочки вынимали после предварительного охлаждения в токе CO_2 .

Авторы пришли к выводу, что метод мало пригоден для бедных руд при их точном анализе. При массовых работах его принять можно, если содержание Sn не ниже 0.5% и если допустима точность в 0.1% . Для богатых руд авторы считают его наиболее удовлетворительным из всех рассмотренных ими. Из описания их методов следует, что процесс восстановления был проведен ими гораздо менее тщательно, чем, Н. И. Матвеевым: не было измерения температуры, тщательной очистки водорода от H_2O , O, Cl и т. д., а потому они получили и менее точные результаты. Скорость пропускания H у них была меньше, чем у Н. И. Матвеева. Это тоже могло иметь значение, однако надо принять во внимание, что она не должна быть чрезмерно велика, так как тогда могут быть потери в навеске.

Приняв во внимание вышесказанное, я повела восстановление следующим образом. Тщательно отобранный под бинокулярной лупой касситерит измельчался в агатовой ступке, а затем пропускался через шелковое сито (около 10 000 отверстий на 1 см^2). Навески в 0.2—0.25 г брались в фарфоровые лодочки. Восстановление велось в электрической трубчатой печи в трубке из кварцевого стекла длиной в 60 см, шириной в 2.5 см, закрытой с обоих концов каучуковыми пробками с вставленными в них стеклянными трубочками. Температура измерялась термпарой Pt—PtRh. Незащищенный спай термпары помещался рядом с лодочками в середине трубки. Одновременно брались две навески. Восстановление велось током водорода, генерируемого в аппарате Киппа из Zn (чистый для анализа) и H_2SO_4 (1:4). Водород предварительно пропускался через склянки Тищенко с растворами: 1) 2.5 г $Na_2S_2O_3$ + 0.8 г NaOH в 100 мл воды, 2) щелочным раствором пирогаллола, приготовленным по Тредвелу (1927—2), 3) H_2SO_4 конц. Ток водорода предварительно выпускался в воздух в течение около получаса.

Процесс восстановления велся таким образом. Воздух из трубки с вставленными в нее лодочками вытеснялся током водорода на холоду в течение 40 мин. После этого печь включалась, и вставлялась термпара. Водород пропускался со скоростью около 160 пузырьков в минуту. После достижения температуры в 750° восстановление продолжалось

при температуре 750—800° в течение 2 час. Затем, не прерывая тока водорода, выключалась печь. При температуре не выше 50° лодочки вынимались, и содержимое их осторожно высыпалось в закрытый стакан, в который было налито 50 мл конц. HCl.

Стаканы, закрытые часовыми стеклами, ставились на водяную баню, нагретую до 60—70°, и находились на ней до исчезновения пузырьков водорода. Раствор разводился до 150 мл, и нерастворившийся остаток ($M_2O_5 + SiO_2$) отфильтровывался и промывался горячей водой. Фильтрат нейтрализовался аммиаком до появления мути, и к нему приливалась HCl с таким расчетом, чтобы в растворе был 1% HCl и затем осаждалось Sn на холоду H_2S и держалось на некипящей водяной бане 6 час.; SnS отфильтровывался и промывался 6—7 раз сероводородной водой, немного подкисленной H_2SO_4 . Затем SnS растворялся на фильтре в теплом бесцветном $(NH_4)_2S$, и фильтр промывался теплой водой, содержащей $(NH_4)_2S$, и присоединялся к осадку $M_2O_5 + SiO_2$.

В фильтрате Sn осаждалось вторично прибавлением HCl до кислой реакции; SnS снова оставлялось на 6 час. на горячей водяной бане, затем отфильтровывался и окончательно промывался сероводородной водой, слегка подкисленной H_2SO_4 , прокаливалось и взвешивалось в виде SnO_2 . Фильтрат от SnS концентрировался и пробовался на полноту осаждения. Осадка никогда обнаружено не было. Затем фильтрат подщелачивался аммиаком, и в нем осаждались избытком $(NH_4)_2S$ (бесцветного) сульфиды Fe и Mn, которые держались на горячей водяной бане до полного осаждения, затем отфильтровывались, промывались горячей водой, содержащей $(NH_4)_2S$ и NH_4Cl , и присоединялись к осадку $FeS + MnS$, полученному при анализе земельнокислотной части минерала.

Осадки $M_2O_5 + SiO_2 +$ остаток от SnS сжигались вместе в фарфоровом тигле, сплавлялись с 6-кратным количеством $K_2S_2O_7$, и далее анализ велся по схеме Schoeller'a, описанной выше. В земельных кислотах, выделенных по Schoeller'у и взвешенных, делалось определение Zr по методу, описанному Hillebrand'ом и Lundell'ом (1937) (схема Schoeller'a). Осадок земельных кислот сплавлялся с 6-кратным количеством поташа, нагревался с раствором 0.5 г чистой KOH в небольшом количестве воды 1—2 часа на горячей плитке, остаток отфильтровывался, промывался 2% раствором поташа, сжигался в том же тигле и снова сплавлялся таким же образом.

Из остатка 2-го извлекались остатки земельных кислот следующим образом. Остаток сплавлялся с 6-кратным количеством $K_2S_2O_7$ и растворялся в $(NH_4)_2C_2O_4$ (насыщенный раствор); M_2O_5 осаждались 0.2 г таннина, растворенного в горячей воде; осадок после осаждения на водяной бане отфильтровывался, промывался 2% раствором NH_4Cl и снова сплавлялся и выделялся таким же образом. Окончательно взвешенный остаток прибавлялся к осадку земельных кислот. В фильтрате от земельных кислот осаждался аммиаком Zr, промывался 2% раствором NH_4Cl , сжигался, затем сплавлялся с $K_2S_2O_7$ и пересаждался в виде фосфата. ZrO_2 не было найдено в обоих образцах касситерита.

Для извлечения главной массы M_2O_5 из щелочного фильтрата от Zr этот раствор подкисляют HCl, кипятят и прибавляют небольшой избыток NH_4OH и снова кипятят. После осаждения на кипящей водяной бане отфильтровывают и промывают 2% раствором NH_4NO_3 и прокалывают соединенные осадки земельных кислот, затем очищают их HCl по Schoeller'у, как указано выше.

В отдельной навеске определялся W колориметрически сплавлением с KOH, восстановлением $SnCl_2$ и прибавлением KCNS, как указано в главе о колумбитах. Осадки Ta_2O_5 , Nb_2O_5 и SnO_2 также исследовались таким же образом на W, и вводились соответствующие поправки.

Весьма трудным определением оказалось определение FeO в касситеритах. Оно производилось по Prattly кипячением со смесью HF + H_2SO_4 в токе CO_2 , но требовало многократной обработки (5 и более раз) до

полного извлечения FeO. Титан определялся таким же образом, как в колумбитах, и вводились поправки на содержание его в земляных кислотах. R₂O₃ и Mn определялись также по схеме Schoeller'a.

Исследованы были следующие образцы касситеритов:

1. Касситерит № 241, месторождение Кара-су, 2-й рудный участок, нижняя жила. Образец взят из центральной части жилы. Вмещающая порода — пегматит следующего минералогического состава: микроклин, альбит, мусковит, кварц и касситерит. Касситерит получен от Средазолово-разведки. Образец был тщательно отобран под бинокулярной лупой. Он представлял собой кристаллы тетрагональной системы темнокоричневого цвета со слабым смоляным блеском. Попадаются крупные кристаллы до 1 см в длину. Черта бурая.

2. Касситерит из Як-су, № 1, месторождение Кара-су. Получен от геолога Ю. А. Одица. Был отобран таким же образом, как предыдущий. Представлял собой пластинчатые черные кристаллы со слабым смоляным блеском. Цвет его темнее, чем предыдущего образца. Черта темнобурая.

Спектроскопический анализ образца № 241 не был сделан. Анализ образца из Як-су, № 1, дал следующие результаты: Sn — повышенное содержание, Mn — сильные линии, Ca — очень слабые, Al — средние повышенные, Fe — слабые линии, Si — слабые, Ti — средние, Cu — слабые, Nb — средние повышенные, Ta — средние повышенные, Zr — средние повышенные, W — слабые.

Химический анализ образцов дал следующие цифры (табл. 6):

Таблица 6

Окислы	Касситерит из Кара-су, обр. № 241	Касситерит из Як-су, № 1, Кара-су	Окислы	Касситерит из Кара-су, обр. № 241	Касситерит из Як-су № 1, Кара-су
Уд. вес при 0° С	6.747	6.822	Молекулярные числа		
SiO ₂	2.07 ⁰ / ₁₀₀	1.49 ⁰ / ₁₀₀	Ta ₂ O ₅	0.0052	0.0052
TiO ₂	0.16	0.03	Nb ₂ O ₅	0.0071	0.0047
SnO ₂	81.95	94.17	FeO	0.0359	0.0068
Ta ₂ O ₅	2.34 } 4.25	2.32 } 3.58	MnO	0.0186	0.0056
Nb ₂ O ₅	1.91 } 4.25	1.26 } 3.58	WO ₃	0.0341	0.0014
Fe ₂ O ₃	не найд.	не найд.	Молекулярные отношения		
Al ₂ O ₃	не найд.	не найд.	Ta ₂ O ₅ :Nb ₂ O ₅ . . .	1:1.36	1:0.90
FeO	2.58 ⁰ / ₁₀₀	0.49 ⁰ / ₁₀₀	FeO:MnO	1.93:1	1.21:1
MnO	1.32	0.40	Минеральный состав		
CaO	не опред.	не опред.	SnO ₂	82.0 ⁰ / ₁₀₀	94.2 ⁰ / ₁₀₀
MgO	не опред.	не опред.	FeWO ₄	10.4	0.4
K ₂ O	не найд.	" "	((TaNb) ₂ (FeMn)O ₆	5.1	4.3
Na ₂ O	не найд.	" "	Силикаты	2.5	1.1
PbO	0.23 ⁰ / ₁₀₀	не найд.			
WO ₃	7.92	0.33 ⁰ / ₁₀₀			
ZrO ₂	не найд.	не найд.			
выше 100° } .	не найд.	не опред.			
ниже 100° } .	не найд.	не опред.			
Сумма . . .	100.48	100.49			

В этих анализах обращает на себя внимание высокое содержание Та и Nb, а также W.

А. Е. Ферсман в «Пегматитах» (1932, 362) указывает, что касситерит, являясь характерным типоморфным минералом в пегматитах, накапливается в пегматитах в конце фазы E и в течение всей фазы F, т. е. одновременно с колумбитом. Sn, Та и Nb, являясь химическими элементами с весьма близкими радиусами ионов, взаимно захватывают друг

друга при этой совместной кристаллизации, и мы находим, с одной стороны, всегда Sn в колумбитах, а с другой, Ta и Nb в касситеритах.

Ионные радиусы

Элементы	Эмпирические по Гольдшмидту	Теоретические по Паулингу
Ta	0.69	0.70
Nb	0.69	0.71
Sn	0.74	—

На присутствие земель-ных кислот в касситеритах указывалось уже давно. Так Doelter (1913) приводит анализ Берцелиуса оловянного камня из Finbo, относящийся к 1815 г., где указывается содержание Ta_2O_5 2.40%, о Nb ничего не говорится; возможно, что это была сумма земельных кислот. В этом

же образце указано содержание Mn 0.80%. Удельный вес не приведен. Из более поздних анализов Doelter приводит анализ оловянного камня из Niriella, Цейлон (анализ W. R. Dunstan'a, 1906 г.). Здесь дана сумма $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ 4.54%, SnO_2 — 94.00%, Fe_2O_3 — 0.86%, Mn_2O_3 — 0.03%, удельный вес 6.91. A. Lacroix (1901) указывает содержание Nb_2O_5 в касситеритах из Montebraz в среднем в 2—3%, а в виде исключения до 5%. Из описания методики анализа, приведенной в его книге, однако, видно, что он имел дело не с Nb, а с суммой $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$. О разделении Ta и Nb там ничего не говорится. W. T. Schaller (1912) при изучении минералов рутиловой группы дает ряд анализов касситеритов: айналит A. E. Nordensköld'a, касситерит из Финляндии, следующего состава: SnO_2 — 88.95%, Ta_2O_5 — 8.78%, Fe_2O_3 — 2.04% = 1.84% FeO; CuO — 0.78%. Молекулярные числа: SnO_2 — 0.589; Ta_2O_5 — 0.020 и FeO — 0.026; отсюда Schaller вычислил его минеральный состав: SnO_2 — 88.3%, $Fe(TaO_3)_2$ — 10.4% и $FeSnO_3$ — 1.3%. Затем Schaller приводит два анализа Headden'a: касситерит неизвестного месторождения. Удельный вес 6.77; SnO_2 — 95.18%; FeO — 1.1%; Ta_2O_5 — 3.82%. Молекулярные числа: SnO_2 — 0.630; FeO — 0.015 и Ta_2O_5 — 0.009; из этих данных Schaller вычислил следующий состав касситерита: 4.6% $Fe(TaO_3)_2$ — 1.3%; $FeSnO_3$ и 94.1% SnO_2 . Касситерит из рудника Etta в Южной Дакоте дал следующие цифры: удельный вес — 6.62; SnO_2 — 94.36%; FeO — 1.62; Ta_2O_3 — 2.42; SiO_2 — 1.00; сумма 99.58. Молекулярные числа: SnO_2 — 0.625; FeO — 0.023; Ta_2O_5 — 0.005.

Отсюда вычислен такой минеральный состав. 2.5% $Fe(TaO_3)_2$, 4.1% $FeSnO_3$ и 93.3% $SnO \cdot SnO_3$.

Касситерит из Greenbushes (Австралия) содержал, по Simpson'y, 1.76% Ta_2O_5 и 0.61% FeO.

В литературе на русском языке я не нашла сколько-нибудь полных анализов оловянного камня. Имеется лишь анализ А. К. Болдырева оловянной руды с Шерловой горы, который не содержит определений Ta и Nb, и анализ С. С. Курбатова оловянного камня из пегматитовой жилы Алтын-тау. Этот анализ содержит только определения SnO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 и H_2O выше 100°. Определений Ta и Nb в нем нет. В литературе есть данные о содержании Ta и Nb в касситеритах Забайкалья. Ta и Nb постоянно присутствуют в касситеритах из пегматитовых жил, причем содержание суммы $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ для наиболее высокотемпературных форм доходит до 3.88% с преобладанием Ta_2O_5 . Удельный вес для высокотемпературных форм достигает 7.12, для низкотемпературных ниже. Изученные касситериты относятся к фазам C—D, D—E и E. Наиболее распространенной формой является касситерит более низкотемпературный (конец фазы E). Окраска этой формы светлее и содержание $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ для этой формы ниже—0.54%, удельный вес ниже. Еще более низкотемпературная форма—гидротермальная. Следующая таблица характеризует изученные касситериты (табл. 7). Совместная

кристаллизация Sn, Ta и Nb объясняется близостью величин их ионных радиусов.

Таблица 7

Месторождения	Стадия	Ta ₂ O ₅ + + Nb ₂ O ₅	% отношения		Уд. вес
			Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	
М. Кулиндинское . . .	пегматит.	3.88	60%	40%	нет опред.
Марианинское	»	3.80	не опред.	не опред.	» »
Завитинское	»	2.57	»	»	7.12
Борщовочный краж . .	»	1.57	»	»	не опред.
Ононское, I генерация .	пневматолитов.	0.57	67	33	6.96
То же, II генерация . .	»	0.47	57	43	6.80
Хапчерангинское . . .	гидротермальн.	0.37	54	46	6.77

Наиболее высокотемпературные касситериты месторождений Марианинского и Завитинского относятся к фазам С и D, чем и объясняется высокое содержание в них Ta₂O₅ + Nb₂O₅ (кристаллизация из наиболее танталоносных фаз). От фазы С к фазе Н, т. е. с падением температуры, в касситеритах Забайкалья падает содержание Ta₂O₅ + Nb₂O₅ от 3.88 до 0.37% и падает также удельный вес от 7.1 до 6.7. Содержание Nb возрастает.

Если сравнить наши анализы с только что приведенными данными, то выясняется, что содержание Ta₂O₅ и Nb₂O₅ в них не представляет чего-либо необычного. Оно соответствует количествам танталониобатов в касситерите из Цейлона Doelter'a; все цифры этого анализа похожи на цифры нашего касситерита из Ак-су, но в цейлонском еще меньше Mn, и удельный вес его еще выше, чем нашего. Он стоит как бы в одном ряду с нашими по удельному весу и по содержанию Ta, Nb и Mn.

Такие же цифры приводит и Lacroix для касситеритов из Montebraz. Удельный вес их он, к сожалению, не дает. Из анализов, приведенных у Schaller'a, анализ касситерита из неизвестного месторождения, сделанный Headden'ом, показывает содержание M₂O₅ среднее между обоими нашими касситеритами; удельный вес также средний между ними (6.77). Анализ касситерита из Etta содержит меньшее количество Ta₂O₅ при меньшем удельном весе (6.62). Айналит из Финляндии сильно отличается от наших касситеритов, так как содержит около 9% Ta₂O₅. К большому сожалению, в этом анализе не дано определений удельного веса, Mn и W, что было бы весьма важно. По удельному весу наши касситериты стоят ближе к низкотемпературным фазам касситеритов с Забайкалья с удельным весом 6.8—6.7, относимым к фазам G и H, но содержание Ta₂O₅ и Nb₂O₅ в них значительно выше и стоит ближе к цифрам, указанным для американских и цейлонских касситеритов, близких по удельным весам к касситеритам Забайкалья. Падение суммы Ta₂O₅ + Nb₂O₅ с падением удельного веса также не выдерживается на наших образцах, но Nb оказалось больше в образце с более низким удельным весом.

Чтобы выявить значение этого соотношения, мне придется перейти к роли Mn и W в касситеритах. Мы уже видели, что Mn сопровождает Nb в колумбитах; поэтому мы должны ожидать много Mn там же, где много Nb. На наших образцах это соотношение оправдывается полностью. В главе о колумбитах уже было показано, что, чем ниже температура выделения, тем более Nb и Mn мы должны ожидать в минерале. А. Е. Ферсман полагает, что W лишь в небольших количествах сопровождает касситериты пегматитовых фаз, а главная масса его выделяется в пневматолитовую, более низкотемпературную фазу. Если это так, то мы должны ожидать, что там, где много Nb и Mn, будет также

больше и W, и минерал, содержащий все эти три элемента, будет более низкотемпературной формой. Таким образом, мы должны считать, что наш касситерит из Кара-су, образец № 241, является более низкотемпературной формой. Если это так, то правило, что удельный вес падает от фазы С к фазе Н, подтверждается на наших образцах. Из того, что цифры для M_2O_5 относительно ниже таковых для касситеритов с таким же удельным весом ряда других месторождений, следует, что здесь мы имеем дело с месторождением с пониженным содержанием M_2O_5 . Наши же касситериты содержат количества M_2O_5 , не выходящие из нормы; отсюда расхождение с его цифрами. Содержание M_2O_5 может, повидимому, колебаться для разных месторождений, а возможно, и для одного и того же месторождения, и не характерно для той или другой фазы. Температуру выделения касситеритов характеризуют, повидимому, соотношения между содержанием Ta и Nb и величина содержания Mn и W. Удельный вес является производным от температуры выделения.

Вопрос о содержании и роли Mn и W в касситеритах освещен в литературе весьма плохо. Ни у одного из вышецитированных авторов, кроме Doelter'a, нет никаких данных о содержании Mn и W. У Doelter'a даны два анализа оловянного камня из Северной Каролины с содержанием WO_3 около 1%, но не приведен ни их удельный вес, ни содержание Ta, Nb и Mn, так что никаких соотношений вывести нельзя. Мне думается, что изучение содержания W и Mn в касситеритах представляло бы большой теоретический и практический интерес, так же как и изучение соотношений между содержанием Ta_2O_5 и Nb_2O_5 . Как химическая, так и геохимическая характеристика касситеритов невозможна без определения вышеуказанных элементов. Между тем в современных справочниках (Doelter'a, Hintze и др.) даются часто определения Pb, Ag, Cu, Zr и др., но нет основных элементов, указанных выше.

Образец из Западного Кырк-булака

Этот образец был получен от М. Ф. Стрелкина под названием «пластинчатый колумбит из Западного Кырк-булака». Он отличался от образца из Восточного Кырк-булака по внешнему виду: там были крупные пластинчатые кристаллы со штрихами, а здесь мелкие пластинчатые кристаллы, большей частью около 1 мм в длину, со смоляным блеском. Черта на фарфоре коричнево-черная, средняя между совершенно черной чертой исследованных колумбитов и бурой — касситеритов. По внешнему виду он напоминал колумбиты № 265 и 289. Я уже упоминала повод к выделению этого «колумбита» из группы исследованных колумбитов, а именно: неразложимость этого образца $K_2S_2O_7$, а также всеми теми реактивами, которыми мы разлагаем касситериты до восстановления включительно. Я уже упоминала и о том, что только спектроскопический анализ, выполненный С. А. Боровиком, помог найти подходящую методику анализа для этого образца. Спектроскопическим анализом установлено: очень сильные линии Sn, сильные линии Nb, Mn, средние линии Ta и W, слабые линии Zr, Ca, Ti, Fe и Al.

Из этого анализа уже стало ясно, что этот образец весьма оригинален по химическому составу и представляет собой нигде не описанную в литературе, среднюю по химическому составу форму между колумбитом и касситеритом. Отсюда вытекает и методика анализа этого образца. Предстояла задача отделить друг от друга обе составные части, чтобы их можно было анализировать отдельно. Это было достигнуто сплавлением с $K_2S_2O_7$ до постоянного веса остатка и растворением в 20% винной кислоте по Schoeller'y. Для этого пришлось три раза сплавлять и выщелачивать. В остатке получен белый порошок SnO_2 . Дальше обе части анализировались по уже описанным схемам: тантало-ниобиевая часть анализировалась по схеме Schoeller'a, а касситеритовая — по схеме

для касситеритов, как выше описано. SnS , выделенное в колумбитовой части, при прокаливании соединялось с SnS касситеритовой части, а M_2O_5 , выделенные в касситеритовой части, присоединялись к таковым тантало-ниобиевой. Осадки $\text{FeS} + \text{MnS}$ также соединялись и далее анализировались вместе. W определялся как в отдельной навеске, так и в осадках, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 и SnO_2 , и вводилась соответствующая поправка. TiO_2 определялась в Ta_2O_5 , Nb_2O_5 и в сумме $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. В результате анализа были получены следующие данные:

Уд. вес при 0°	6.12	Молекулярные числа	
Ta_2O_5	6.46 ^{0/0}	Ta_2O_5	0.0145
Nb_2O_5	42.23	Nb_2O_5	0.1580
SnO_2	36.30	FeO	0.0600
SiO_2	1.25	MnO	0.1181
TiO_2	0.13	WO_3	0.0063
Fl_2O_3 }	не найд.	Молекулярные отношения	
Al_2O_3 }	не найд.	$\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5$	= 1 : 10.90
FeO	4.31 ^{0/0}	$\text{FeO} : \text{MnO}$	= 1 : 1.97
MnO	8.38	$(\text{Ta}_1\text{Nb})_2\text{O}_5 : (\text{Fe}_1\text{Mn})\text{O}$	= 1 : 1.03
CaO }	не опред.	Минеральный состав	
MgO }	не опред.	SnO_2	36.30 ^{0/0}
H_2O }	не опред.	ZrSiO_4	0.3
Na_2O }	не опред.	$(\text{Ta}_1\text{Nb})_2(\text{Fe}_1\text{Mn})\text{O}_6$	61.2
WO_3	1.48 ^{0/0}	FeWO_4	1.9
ZrO_2	0.21	Силикаты	0.3
PbO	не найд.		
H_2O выше 100° }	не найд.		
H_2O ниже 100° }	не найд.		
Сумма 100.75		Сумма 100.0	

Цифры этого анализа весьма интересны. Прежде всего он содержит необычайно большое количество SnO_2 , хотя в основном это — колумбит. В этом отношении он далеко превосходит даже финляндский айналит с его 9^{0/0} SnO_2 .

В литературе я пока таких минералов не встретила и сравнить его не с чем.

Соотношения $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{FeO} : \text{MnO}$ показывают, что этот колумбит стоит ближе всего к образцу № 289, но содержит Nb_2O_5 еще больше, чем он, и соответственно большее количество MnO . В этом образце мы впервые встречаем преобладание MnO над FeO , и он, таким образом, приближается к типу марганцового колумбита. По соотношению Ta_2O_5 и Nb_2O_5 и FeO к MnO мы должны считать этот колумбит, согласно схеме А. Е. Ферсмана, низкотемпературной формой, относящейся, как и колумбит № 289, к фазе G — H. Присутствие WO_3 в нем еще раз подтверждает этот вывод. В соответствии с этим мы должны были бы ожидать, что удельный вес этого колумбита должен быть близок к удельному весу образца № 289, т. е. 5.73, и должен быть несколько меньше этого числа; на деле же мы имеем удельный вес больше, чем даже у колумбита из Восточного Кырк-булака, содержащего 28^{0/0} Ta_2O_5 (Восточный Кырк-булак удельный вес 5.91, Западный Кырк-булак удельный вес 6.1). Это, конечно, влияние присутствующего SnO_2 . Отсюда ясно видно, какая существенная поправка нужна к схеме Мюгге. Олово может совершенно изменить всю нарисованную Мюгге картину соотношений, а оно, как мы видим, является постоянной составной частью тантало-ниобатов.

Заключение

Как видно из вышеизложенного, собственно колумбитовая часть исследованных образцов является небольшим отрезком из длинной цепи

тантало-ниобатов, на одном конце которой находится Ta_2FeO_6 — танталит, а на другом Nb_2MnO_6 — марганцовый колумбит, причем наши образцы стоят приблизительно в середине ряда и несколько ближе ко второму концу — к марганцовому колумбиту. По этому вопросу писалось много до меня (за границей), и мне здесь хотелось бы указать только на одно существенное обстоятельство. Все авторы, писавшие о колумбитах, как те, которых я здесь цитировала, так и многие другие, отвечают в сущности только на один вопрос по отношению к колумбитами — что в них есть, — и только один А. Е. Ферсман ясно отвечает на вопрос — почему в них есть тот или другой элемент. Я не смогла бы ни понять, ни изложить здесь ясно все указанные соотношения, если бы не прочла «Пегматиты», а в лучшем случае писала бы в стиле Headden'a или Dana, т. е. указывала бы, что как-будто существует такое-то соотношение, без дальнейших объяснений. «Пегматиты» А. Е. Ферсмана дали мне возможность разобраться не только в тантало-ниобатах, но и в касситеритах, как я уже указывала выше.

Мне хотелось бы в заключение остановиться на еще одном взаимоотношении всех исследованных образцов. Schaller в вышеуказанной работе (1912) дает таблицу изоморфных смесей тапиолита (танталат железа, кристаллизующийся в тетрагональной системе, как и касситерит) и касситерита (табл. 8).

Таблица 8

Аналитик	Месторождение	Танталит	Касситерит
Nordenskiöld	Skogböle, Норвегия	98.8 ⁰ / ₀	1.2 ⁰ / ₀
Rammelsberg	Kimito, Финляндия	от 93 до 90	0.81—9.67
Simpson	Wodgina, Зап. Австралия	91.1	8.9
Nordenskiöld	Финляндия	10.4	88.3
Headden	Ю. Дакота	4.6	94.1
.	Etta mine	2.6	93.3

Schaller добавляет в заключение, что дальнейшее исследование минералов, встречающихся в природе, вероятно, покажет, что смешиваемость танталита и касситерита полная. В его таблице, однако, нельзя не отметить большого разрыва между 94.16 и 10.4⁰/₀ танталита и 8.9 и 88.3⁰/₀ касситерита, хотя в ней уже чувствуется, что это — один непрерывный ряд.

Если наши образцы расположить по количеству содержащихся в них земельных кислот и олова, то получим следующий ряд (табл. 9):

Таблица 9

Окислы	Колумбит из Кара-су, обр. 265	Колумбит из Кырк-булака, жила № 6	Колумбит из Кара-су, обр. 289 (пластин.)	Колумбит из Зап. Кырк-булака	Касситерит из Кара-су обр. 241	Касситерит из Як-су № 1, Кара-су
Уд. вес при 0° С	5.761	5.914	5.737	6.12	6.747	6.822
Ta_2O_5	19.390 ⁰ / ₀	28.300 ⁰ / ₀	12.690 ⁰ / ₀	6.470 ⁰ / ₀	2.340 ⁰ / ₀	2.320 ⁰ / ₀
Nb_2O_5	57.02	51.36	61.69	42.23	1.91	1.26
SnO_2	0.32	0.87	1.11	36.30	81.95	94.17
$Ta_2O_5 : Nb_2O_5$	1 : 4.89	1 : 2.94	1 : 8.08	1 : 10.89	3 : 4.08	1.10 : 1
$FeO : MnO$	2.55 : 1	3.21 : 1	4 : 3	1 : 1.97	1.93 : 1	1.21 : 1
$(Ta_2O_5 + Nb_2O_5) : (FeO + MnO)$	1 : 1.02	1 : 1.01	1 : 1.10	1 : 1.04	1 : 4.43	1 : 1.25

Хронологическая последовательность выделения колумбитов и касситеритов:

1. Колумбит из Кырк-булака, жила № 6.
2. Колумбит из Кара-су, обр. № 265.
3. Колумбит из Кара-су, обр. № 289.
4. Колумбит из Зап. Кырк-булака.
5. Касситерит из Як-су, № 1.
6. Касситерит из Кара-су, обр. № 241.

Здесь имеется два разрыва: первый между 1.11 и 36.30% SnO_2 и второй между 36.30 и 81.95%. Первый разрыв уже давно заполнен другими авторами. Второй остается незаполненным. На нашем ряде видно еще более отчетливо, чем на таблице Schaller'a, что нет какой-либо резкой границы между танталатами, содержащими Sn, и касситеритами, содержащими Ta и Nb, и мы имеем, повидимому, один ряд, на одном конце которого стоят чистые тантало-ниобаты, а на другом—чистый касситерит.

На таблице отчетливо видно, как шел процесс выделения исследованных минералов во времени. Сначала выделялись тантало-ниобаты, которые благодаря близким радиусам ионов захватывали Sn; затем начинает более интенсивно выделяться Sn, и образец из Западного Кырк-булака запечатлел в своем химическом составе момент, когда оба процесса шли интенсивно одновременно; далее процесс выделения тантало-ниобатов слабеет, и выделяется Sn, которое захватывает Ta и Nb. Из всех исследованных образцов самым оригинальным и интересным является, конечно, колумбит из Западного Кырк-булака. В виду такого большого содержания SnO_2 в этом колумбите является вопрос, в какой форме SnO_2 увлечено колумбитом. Исследование под бинокулярной лупой показало полнейшую однородность кристаллов колумбита. Поэтому я попросила М. Ф. Стрелкина посмотреть этот образец под микроскопом. Он обнаружил весьма тонкое взаимное прорастание колумбита касситеритом, видимое только при большом увеличении. Весь ли касситерит увлечен в такой форме, осталось невыясненным, так как подсчет поверхности представлял большие трудности и требовал много времени.

Таблица исследованных минералов, расположенных по содержанию SnO_2 , не указывает точно последовательность по времени выделения минералов из расплава.

Согласно данной выше характеристике отдельных минералов, надо признать, что образец из Кырк-булака, жила № 6, выделился относительно ранее, чем образец № 265, из Кара-су, как это указывают отношения Ta и Nb и Fe и Mn и отсутствие W. Точно так же, как уже было указано выше, касситерит из Як-су, № 1, является более высокотемпературной формой, чем касситерит № 241. Происхождение последнего явно относится уже к концу процесса выделения SnO_2 и к моменту интенсивного выделения W.

Из всего вышеуказанного следует, что основными элементами, характеризующими колумбиты, являются Ta, Nb, Sn, Fe, Mn и W. Они и должны определяться в первую очередь.

Для касситерита характеризующими элементами являются: Sn, W, Ta, Nb, Fe и Mn.

Эту работу нельзя считать вполне законченной. Следовало бы: 1) проверить последовательность выделения минералов по геологическим данным; 2) изучить структурно исследованные минералы; 3) изучить вышеуказанные соотношения на более обширном материале.

ЛИТЕРАТУРА

- Бонштедт Э. М. Марганцовый колумбит из дер. Ляповки на Урале. Изв. Акад. Наук, 1925, 513.
Гяллебранд В. Ф. Химия силикатов, 1929, 213.

- Гиллебранд В. Ф. и Лендель Г. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. 1937, 598.
- Журн. прикл. хим., 1937, 10, вып. 1, 3.
- Ислюль Е. В и Курбатов С. С. Колумбиты из пегматитовых жил Алтын-тау. Тр. Ленингр. общ. естеств., 1935, 64, вып. 1, 47.
- Матвеев Н. И. Восстановление чистого касситерита в токе водорода и возможность применения этого метода для определения олова в рудах. Заводская лаборатория 1936, № 6.
- Тредвел Ф. 1. Курс аналитической химии, т. II, 1927, 95.
— 2. Курс аналитической химии, объемный и газовый анализ, 1927, 238.
- Ферсман А. Е. Тантало-ниобаты на Среднем Урале. Доклады Акад. Наук, сер. А, 1925, 10.
— Пегматиты, т. I Л., Изд. Акад. Наук, 1932, 338.
- Шербakov Д. И. Научные и практические результаты Таджикско-Памирской экспедиции Акад. Наук СССР 1933 г. М., Изд. Акад. Наук, 1934, 118.
- Dana E. S. A Text book of Mineralogie. N-Y., 1932.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Bd. III₁, 1913, 178.
- Ellsworth H. W. Recent discovery of radioactive minerals in Ontario. Canada dep. min., Summary report, 1923, part 1, 6.
- Headden W. P. Columbite and Tantalite from Black-Hills of South Dakota. Amer. Journ. Sci., 1891, III ser., 41, 89.
— A tantalate and some columbites from Custer County S. Dakota. Amer. Journ. Sci., 1922, V ser., 3, № 16, 293.
- Lacroix A. Mineralogie de la France, t. 3, 1901, 219.
- Mantell C. L. Tin, its mining, production, technologie and application. N-Y., 1929.
- Mügge O. Chemische Zusammensetzung und Dichte der Columbie und Tantalite. Cbl. f. Min., 1924, № 14, 417.
- Rogers A. W. Notes on the occurrence of radioactive minerals in South Africa. Trans. geol. Soc. of S. Africa. 1916, 18, 5.
- Schaller W. T. A study of the rutil group. U. S. Geol. Surv. Bull., Washington, 1912, № 509.
- Schoeller W. R. Investigation into the Analytical Chemistry of Tantalum, Niobium and their Associates. XXXIII. General summary and results. Analyst, 1936, 61, № 729, 805.
- Wells R. C. Analyses of rocks and minerals. U. S. Geol. Surv. Bull 1937, № 878.

A. F. FIOLETOVA

THE TANTALO-NIOBATES OF THE NORTHERN SLOPE OF THE TURKESTAN RANGE

Summary

The paper deals with a study of the chemical composition of the tantalо-niobates from the pegmatite veins of the northern slope of the Turkestan Range (Central Asia).

The tantalо-niobates from the Soviet deposits so far studied are typical columbites. All of them are rich in Nb and Mn, and with regard to the time of separating out from the melt belong to the E—F—G phases of Academician A. E. Fersman's diagram. The Soviet tantalо-niobates are characterize by an average Ta content.

In the course of the mineral-forming process, at first tantalо-niobates had been separated, carrying Sn along with them; then followed a more intense separation of Sn; subsequently the process of tantalо-niobate separation decreased, and tin separated out, carrying with it Ta and Nb.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Н. И. Влодавец. Материалы по аналитической химии галлия	1
Г. П. Барсанов и С. А. Боровик. О редких элементах в рудах Малого Кавказа	19
А. Ф. Фиолетова. Тантало-ниобаты северного склона Туркестанского хребта	33

Редакт. изд-ва А. И. Перельман и О. В. Герцман
Технический редактор А. П. Дронов

Сдано в набор 3 XII 1939 г. Подписано в печать 25/V 1940 г. Формат 70 X 108^{1/16}. Объем 3^{3/4} п. л. и 2 вкл.
В 1 а. л. 58 000 тип. зн. Уч.-изд. л. 6. Тираж 800 экз. А 28584. РИСО № 952. АНИ № 1183. Заказ № 4.

Типо-литография Издательства Академии Наук СССР, Ленинград, В. О., 9 линия, 12

Цена 6 руб.

2