

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. 19. СЕРИЯ ПО РУДНЫМ МЕСТОРОЖДЕНИЯМ (№ 3)

**С. А. Юшко. МИКРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ
ПРИ ИЗУЧЕНИИ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПОД МИКРОСКОПОМ. —**

**С. А. Юшко. ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ ДИНАМОМЕТАМОРФИЗМА
В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

С. А. ЮШКО

**МИКРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ИЗУЧЕНИИ
РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПОД МИКРОСКОПОМ****ВВЕДЕНИЕ**

При микроскопическом определении рудных минералов в полированных шлифах многие из них не поддаются определению с помощью только диагностического травления. Для данной группы минералов, а также и для более точного определения минералов по методу диагностического травления прибегают к частным химическим реакциям. Для этого минералографами используются реакции, применяемые при работе с паяльной трубкой (Деви и Фарнгейм), или кристаллохимические¹ реакции (Шорт), или, наконец, капельные реакции (Юшко). В последнее время рядом исследователей — Хиллером, Гутцейтом, Галопеном, Юшко и др. — стали широко применяться пленочные реакции по методу отпечатка.

В трех первых случаях для выполнения реакций исследуемый минерал необходимо предварительно перевести в раствор. Если минерал не может быть выделен механически, то на поверхность его помещается капля кислоты или другого растворителя, лучше всего — реагирующих с изучаемым минералом. Для скорости травления, а также в тех случаях, когда минерал плохо растворим, в каплю вводят платиновые электроды от сухой батареи карманного фонаря. При пропускании электрического тока растворение минерала происходит более интенсивно, и по истечении 2—3 мин. капля с растворенным минералом может быть перенесена на фильтровальную бумагу или на предметное стекло, где после разбавления равным объемом дистиллированной воды подвергается исследованию.

Если же минерал не травится даже с помощью электрического тока (касситерит, вольфрамит), его поверхность смачивают каплей воды, накладывают на смоченное место небольшое количество смеси соды и селитры (в отношении 1:4) и сплавляют с помощью паяльной трубки. Полученный сплав переносят на маленькое часовое стекло и растворяют разбавленной азотной или соляной кислотой или щелочью. Этим заканчивается подготовка раствора для исследования. В других случаях, когда от исследуемого минерала можно отбивать кусочки или когда проба берется с помощью микросверла или иглы под микроскопом, проба помещается в микротигель емкостью 1—2 см³ и обрабатывается концентрированной HNO₃ или царской водкой. Раствор выпаривается для удаления NO₂, и сухой остаток растворяется в разбавленной HCl. Если же исследуемый минерал нерастворим, его порошок сплавляют с содой и селитрой на ушке платиновой проволоки в пламени паяльной трубки; полученный сплав растворяют в HCl.

¹ Термин „кристаллохимические“ реакции предложен автором в отличие от капельного и пленочного микрохимических методов.

В обоих случаях сильно портится полированная поверхность шлифа, и последний практически приводится в негодность. Кроме того, нет уверенности в чистоте раствора, так как возможно загрязнение раствора вследствие одновременного растворения соседних минералов. С помощью пленочного метода отпечатков можно производить испытания очень мелких включений без существенной порчи шлифа (полировка последнего легко восстанавливается при ручной полировке шлифа на сукне).

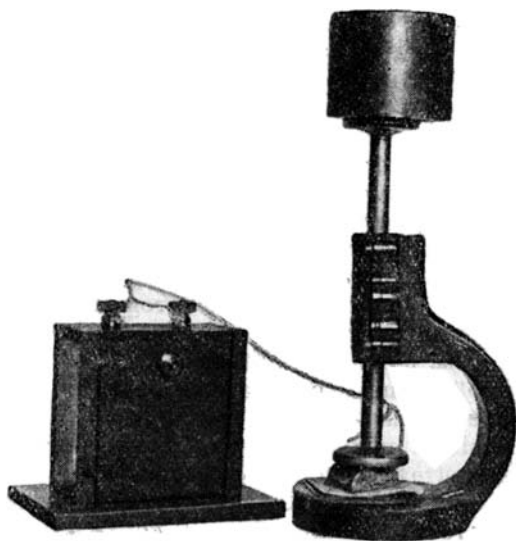
Кристаллохимический метод. Сущность кристаллохимического анализа состоит в определении присутствия в растворе одного или нескольких элементов путем введения соответствующих реактивов. С помощью последних вызывается осаждение искомых элементов из раствора. Реакции ведутся на предметном стекле или непосредственно на шлифе и наблюдаются под микроскопом. Искомый элемент определяется по кристаллической форме и цвету осадков. Очень немногие элементы дают аморфные осадки. Некоторые элементы осадка не образуют и могут быть определены лишь по изменению цвета раствора (Fe с роданом). Точность этого метода не вызывает сомнения и имеет большие преимущества перед обычным качественным анализом — экономия времени и материала. Так, любое микрокристаллохимическое испытание может быть сделано в 10—20 мин. Однако для целей минераграфии не все элементы могут быть определены с помощью частных реакций, и часто приходится прибегать к систематическому микрохимическому анализу. Это сильно удлинит работу. В таких случаях преимущества на стороне капельного анализа.

Капельный метод. Особенность этого метода заключается в том, что анализ выполняется с помощью цветных реакций на полоске фильтровальной бумаги (2 × 4 см). Скорость диффузии растворимых веществ различна. Может иметь при этом место и молекулярная адсорбция: молекулы растворимого вещества адсорбируются фильтровальной бумагой, задерживаясь в ее капиллярах. Таким образом при нанесении капли на фильтровальную бумагу происходит увеличение концентрации растворенного вещества в капиллярах бумаги, в результате увеличивается чувствительность реакции. Эта же фильтрующая способность бумаги позволяет производить отделение одних элементов от других, не прибегая к методам осаждения и фильтрования.

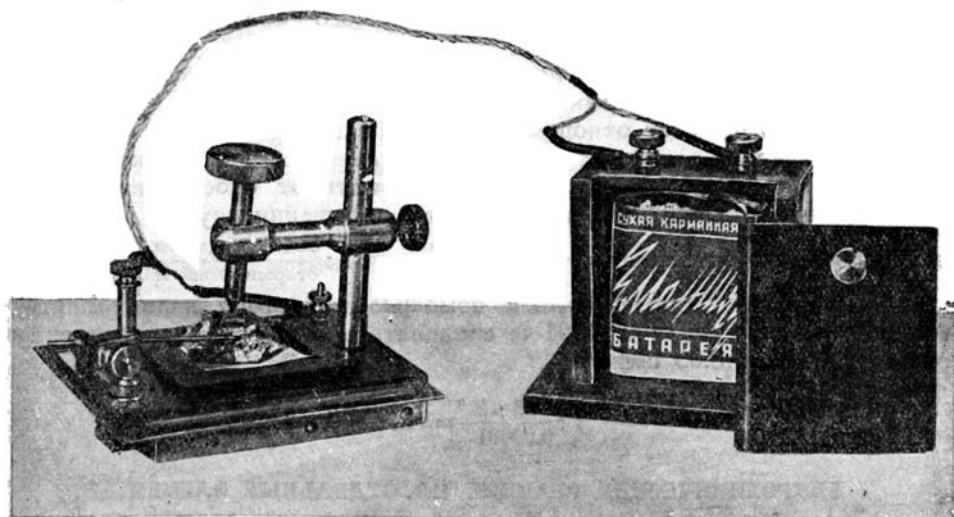
Последовательное наложение реактивов на фильтровальную бумагу вызывает образование окрашенного пятна или кольца. Сущность метода заключается в том, чтобы искомый элемент с помощью одних реактивов сконцентрировать в каком-нибудь определенном месте капли, где этот элемент и открывается в виде цветного пятна или кольца при действии реактивов. Первые реактивы, выполняющие роль разделителей элементов, носят название подстилок: они образуют с искомым элементом или наиболее растворимую соль и уносятся на периферию капли, где открываются в виде кольца, или мало растворимую соль, остающуюся в центре капли, где и открываются в виде пятна. Капли испытуемого раствора и реактивов помещаются на фильтровальную бумагу с помощью специальных пипеток. Промывание осадков производится следующим образом: пипетку наполняют дистиллированной водой так, чтобы не было пузырьков воздуха, плотно ставят в центре пятна и дают воде стекать самотеком, т. е. в количестве, какое может впитать сама бумага. При таком промывании не происходит размывания центрального осадка, что очень важно, особенно в случае небольших концентраций испытуемого элемента в растворе.

Пленочный метод. Реакции пленочного анализа по методу отпечатков ведутся на желатинированной бумаге. Если смочить такую бумагу соответствующим раствором и приложить к полированной поверхности шлифа с испытуемым минералом, а затем поместить в соответствующий проявитель, то на фотобумаге получится цветной отпечаток,

характерный для искомого элемента. Раствор кислоты или соли, применяемый с целью растворения испытуемого минерала, называют растворителем. Раствор соли, дающий цветные, не растворимые или слабо растворимые в воде осадки с испытуемым элементом, называют проявителем. С помощью таких локальных цветных реакций уточняются представления о структуре и составе испытуемого минерала. Для отпечатков применяется обычная фотобумага или пленка, предварительно обработанная раствором гипосульфита (для удаления бромистого серебра) и тщательно промытая в воде. Чтобы при применении крепких растворителей желатин не сползал, полезно желатинированную бумагу продубить 1% раствором формалина. Для получения более четких отпечатков лучше использовать в работе тонкую гляцевую бумагу. При работе с труднорастворимыми минералами, проводящими электричество, а также для усиления интенсивности отпечатка можно применять электрический ток. Для этой цели образец соединяется с положительным полюсом батареи; к полированной поверхности шлифа прикладывается желатинированная бумага (смоченная растворителем), прижимаемая снизу платиновой пластинкой, соединенной с отрицательным полюсом батареи.



Фиг. 1. Ручной пресс для получения отпечатков



Фиг. 2. Пресс для получения отпечатков (конструкции С. А. Юшко).

Для более плотного контакта полезно фотобумагу, платиновую пластинку и шлиф зажать обычным ручным прессом с грузом наверху, что обеспечит неподвижность системы во время экспозиции (фиг. 1).

Еще лучше пользоваться специально сконструированным автором для этой цели прессом (фиг. 2).

Вольфрам W

Микрохимические реакции

1. Порошок вольфрама, сплавленный с фосфорной солью, дает бесцветное стекло в окислительном пламени и чисто голубое в восстановительном.

2. На капельной пластинке смешивается испытуемый раствор с 2—5 каплями SnCl_2 . В присутствии вольфрама образуется через некоторое время синий осадок или синее окрашивание.

Открываемый минимум 5 γ.

Предельная концентрация 1:10 000.

Капельная реакция на фильтровальной бумаге

+ HCl

+ испытуемый раствор

+ KCNS

+ SnCl_2

Образуется синее пятно.

Примечание. В присутствии Fe от прибавки KCNS образуется красное пятно, исчезающее при добавлении SnCl_2 ; в присутствии Mo образуется от прибавки KCNS красное пятно, не исчезающее при добавлении SnCl_2 , но исчезающее от концентрированной HCl.

Открываемый минимум 4 γ.

Предельная концентрация 1:12 500.

Пленочная реакция методом отпечатка

Растворитель

Проявитель

Результат реакции
(окрашивание)

HCl (1:2)
2—5 мин.

SnCl_2

синее

Примечание. С помощью растворителя HCl сразу образуется прямой отпечаток светложелтого цвета.

Железо Fe

Капельная реакция на фильтровальной бумаге

+ испытуемый раствор

+ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Образуется синее окрашивание вследствие образования берлинской лазури.

Открываемый минимум 0.1 γ.

Предельная концентрация 1:500 000.

Примечание. В присутствии больших количеств других металлов, образующих с $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ окрашенные осадки, реакция может быть замаскирована.

Пленочные реакции методом отпечатка

Растворитель

Проявитель

Результат реакции
(окрашивание)

- (1) 20%-ная HNO_3 или HCl или
уксусная кислота
+ Э. Т. 4 V; 1 мин.
(2) для труднорастворимых
 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1:2:2)
1—2 мин.

желтая
красная
соль

синее

(3) HNO_3 (1:20)
Э.Т. 4 V; 1—2 мин.

NH_4CNS — анти-
пирин

красное

Примечание. После проявления промыть HNO_3 (1:30).

Окраска усиливается, но при долгой промывке бледнеет.

Золото Au

[Кристаллохимические реакции]

1. На шлифе минерал покрывается металлической ртутью; Hg с самородным золотом образует амальгаму.

2. Минералы золота (теллуристые и др.) растворяют в HCl или царской водке. Раствор выпаривают досуха. На травленое место помещают каплю SnCl_2 . Выпадает металлическое золото или образуется кассиев пурпур [коллоидальное золото с $\text{Sn}(\text{OH})_2$]. Если осадок растворить аммиаком, получается жидкость красного цвета.

Капельные реакции на фильтровальные бумаги

- (1) — испытуемый раствор
— уксусноокислый бензидин.

Появляется синее окрашивание.

Открываемый минимум 0.02 %.
Предельная концентрация 1:50 000.

- (2) — p-диметиламинобензильденроданин
— испытуемый раствор.

Образуется фиолетовое окрашивание кольца.

Открываемый минимум 0.1 %.
Предельная концентрация 1:50 000.

Примечание. Испытуемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным.

Кадмий Cd

Капельная реакция на фильтровальной бумаге

- дифенилкарбазид
— испытуемый раствор
— NH_4OH (пары).

Появляется сине-фиолетовое окрашивание.

Примечание. Мешают Cu, Hg, Bi.

Кобальт Co

Кристаллохимическая реакция

1. Минерал травится HNO_3 . Капля высушивается, на травленое место помещается капля воды и ртутнородановой соли $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$.

Выпадают синие кристаллы двойной родановой соли кобальта и ртути.

Реакцию лучше наблюдать при осаждении кристаллов на предметном стекле.

Капельные реакции на фильтровальной бумаге

- (1) — испытуемый раствор
— α -нитрозо- β -нафтол.

Образуется кирпично-красное окрашивание.

Открываемый минимум 0.05 γ.
Предельная концентрация 1:100 000.

Примечание. Испытуемый раствор должен быть нейтральным или слабокислым; нейтрализовать парами аммиака.

- (2) + испытуемый раствор
+ спиртовый раствор рубеоновой кислоты
+ NH_4OH (пары).

Образуется желтое окрашивание.

Открываемый минимум 0.03 γ.
Предельная концентрация 1:660 000.

Пленочные реакции методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
(1) HNO_3 (1:2) или NH_4OH с Э. Т.; 30 сек.	0.5%-ная рубеоновая кислота; после проявления нейтрализация NH_4OH (пары).	желтое

Примечание. При одновременном присутствии Cu и Ni отпечаток следует обрабатывать 1%-ным KCN.

- (2) 20%-ная HNO_3 α-нитрозо-β-нафтол кирпично-красное

Примечание. В присутствии Fe и Ni к проявителю прибавляют CH_3COOH и концентрированный H_3PO_4 . После проявления пленка промывается раствором H_3PO_4 (1:20) для удаления коричневого цвета проявителя, окрашивающего бумагу.

- (3) NH_4OH (1:1)
Э. Т. 4—8 V; 10—30 сек. KCN желто-оранжевое
(4) 5% раствор KCN прямой отпечаток желто-оранжевое
Э. Т. 8—12 V; 30 сек. — 1 мин.

Примечание. Наличие большого количества Fe придает отпечатку зеленоватый или синеватый тон.

Марганец Mn

Капельная реакция на фильтровальной бумаге

- + испытуемый раствор
+ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$.

В присутствии Mn появляется черное пятно металлического серебра.

Открываемый минимум 0.7 γ.
Предельная концентрация 1:35 700.

Через некоторое время почернение происходит по всему реакционному пятну.

Пленочные реакции методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
(1) HNO_3 (1:20) (для алабандита) 5—10 сек.	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 +$ $+ \text{NH}_4\text{OH}$	коричнево-черное до черного
(2) 1 ч. $\text{HCl} + 1$ ч. HNO_3 конц. $+ 2\text{H}_2\text{O}$ (для франклинита) 3—5 мин.	то же	коричнево-черное до черного

Примечание. Коричнево-черный отпечаток получается не сразу. Вначале появляется коричневый отпечаток $\text{Fe}(\text{OH})_3$; в присутствии марганца постепенно темнеет до черного.

(3) 3% бензидин (для
пиролюзита)
1 мин.

прямой отпечаток;
обработка NH_4OH
или 1%-ным NaOH

вначале зеленовато-
желтый отпечаток, си-
неет в парах аммиака
или в ванночке с
1%-ным NaOH

Примечание. Реакция пригодна для открытия двуокиси марганца. Отпечаток неустойчив.

Медь Cu

Кристаллохимическая реакция

1. Минерал на шлiffe травится HNO_3 , плохо растворимые минералы — с электрическим током. На травленое место помещается капля комплексной соли родана и ртути $[\text{Hg}(\text{NH}_4)_2(\text{CNS})]$, образуется зеленый моховидный осадок двойной родановой соли, ртути и меди.

Примечание. Мешают Fe , Co и Zn .

Капельные реакции на фильтровальной бумаге

- (1) + испытуемый раствор
+ рубеоновая кислота.
+ NH_4OH (пары).

Серо-зеленое окрашивание.

Открываемый минимум 0.006 γ .

Предельная концентрация 1:2 500 000.

Примечание. Мешают Ni и Co .

- (2) + испытуемый раствор
+ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

Образуется розово-коричневое окрашивание.

- (3) + испытуемый раствор
+ бензидин
+ KCN в избытке.

Образуется синее окрашивание.

Открываемый минимум 0.6 γ .

Предельная концентрация 1:75 000.

Пленочные реакции методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
(1) HCl (1:20) Э.Т. 4—8 V; 30 сек.	5% раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	розово-коричневое

Примечание. Реакция относительно мало чувствительна. Применяется при отсутствии других реактивов.

(2) NH_4OH (25%) (для легкораствори- мых минералов) или HNO_3 (1:4)	рубеоновая кислота	зеленое окрашивание
---	--------------------	---------------------

Примечание. При травлении кислотами перед проявлением избыток кислоты нейтрализуется в парах аммиака. Co и Ni мешают.

Молибден Mo

Капельная реакция на фильтровальной бумаге

- (1) + HCl
+ испытуемый раствор
+ KCNS

Образуется красно-малиновое окрашивание, не исчезающее от прибавления SnCl_2 .

Примечание. В присутствии Fe там же появляется красное пятно, исчезающее от SnCl_2 или Na_2SO_3 .

Открываемый минимум 0.1 γ.

Предельная концентрация 1:500 000.

Пленочная реакция методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
(1) 3 ч. HNO_3 + + 1 ч. H_2O 5 мин.	ксантогенат калия	фиолетово-красное (отпечаток расплывчат, так как продукт реакции растворим)

Примечание. В виду очень малой устойчивости раствора ксантогената калия раствор следует готовить перед самой реакцией или же растворять сухой порошок на желатиновой бумаге.

Мышьяк As

Кристаллохимические реакции

1. Минерал на шлифе травится HNO_3 ; на травленное место помещается порошок $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.

Образуется желтый кристаллический осадок.

Примечание. Аналогичную реакцию дает фосфор.

2. В микротигелек наливают несколько капель испытуемого раствора и разбавленной соляной кислоты и помещают несколько пластинок цинка. Закрывают воронкой, на которую накладывают кружок фильтровальной бумаги, смоченной раствором азотнокислого серебра. Под влиянием AsH_3 выделяется металлическое серебро, и фильтровальная бумажка чернеет.

Открываемый минимум 1 γ.

Предельная концентрация 1:50 000.

Капельная реакция на фильтровальной бумаге

+ испытуемый раствор

+ AgNO_3

Образуется буро-красное пятно.

Примечание. Исследуемый минерал растворяется в $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ при нагревании. Затем раствор подкисляют уксусной кислотой.

Пленочная реакция методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
10 ч. NH_4OH + 1 ч. H_2O_2 Э. Т. 4V; 15—30 сек.	1—2% раствор AgNO_3 в нейтральной или слабокислой среде.	коричневое

Примечание. Сурьма в аналогичных условиях дает желтое окрашивание. Отпечаток исчезает от паров NH_4OH и вновь появляется при смачивании разбавленной уксусной кислотой.

Никель Ni

Капельные реакции на фильтровальной бумаге

(1) + испытуемый раствор

+ диметилглиоксим

+ NH_4OH (пары).

Появляется малиново-розовое пятно.

В присутствии большого количества железа или меди поступают следующим образом:

- (2) $\rightarrow \text{NH}_4\text{Na}_2\text{PO}_4$
 $\rightarrow$ испытуемый раствор
 $\rightarrow \text{NH}_4\text{Na}_2\text{PO}_4$
 $\rightarrow$ обработка аммиаком (пары)
 $\rightarrow$ диметилглиоксим (обвести вокруг капли)

Образуется малиновое кольцо.

Открываемый минимум 0.015 γ .

Предельная концентрация 1 : 3 300 000.

Пленочные реакции методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
(1) NH_4OH или HNO_3 (1:20) Э. Т. 4—8 V; 15 сек.	1% раствор диметилглиоксима	малиново-розовое
Примечание. При растворении HNO_3 нужно нейтрализовать аммиаком (пары).		
(2) NH_4OH или HNO_3 (1:2) Э. Т. 4 V; 15—30 сек.	рубановая кислота	сине-фиолетовое
Примечание. Мешают Cu и Co.		

Олово Sn

Кристаллохимические реакции

1. Минерал на шлифе травится HCl с Э. Т., на травленое место помещается капля AuCl_3 . Образуется металлический налет золота или кассиев пурпур [коллоидальное золото в смеси с $\text{Sn}(\text{OH})_2$]. Кассиев пурпур растворяется в NH_4OH . Раствор окрашивается в красный цвет.

2. В касситерите олово открывается следующим образом: на минерал накладывается капля HCl (1:1) и покрывается порошком металлического Zn. Образуется пленка металлического олова.

Капельные реакции на фильтровальной бумаге

- (1) $\rightarrow$ испытуемый раствор
 $\rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

В присутствии двухвалентного олова образуется синее пятно.

- (2) $\rightarrow \text{HgCl}_2$
 $\rightarrow$ испытуемый раствор
 $\rightarrow$ анилин

Медленно образуется черное окрашивание.

Открываемый минимум 0.6 γ .

Предельная концентрация 1 : 83 000.

- (3) $\rightarrow$ какотелин
 $\rightarrow$ испытуемый раствор

Образуется малиновое пятно или кольцо.

Открываемый минимум 0.2 γ .

Предельная концентрация 1 : 250 000.

Пленочная реакция методом отпечатка

Растворитель

Проявитель

Результат реакции
(окрашивание)

HgCl_2 (20%)
Э. Т. 4 V

анилин

черное

Примечание. Почернение образуется медленно; отпечаток не стойкий; мешает Hg.

Платина Pt

Капельные реакции на фильтровальной бумаге

- (1) + испытуемый раствор
+ SnCl_2

Образуется оранжево-желтое пятно.

Примечание. Мешает Au, дающее в аммиачной среде с SnCl_2 черное окрашивание.

При совместном присутствии Pt, Au и Pd поступают следующим образом:

- (2) + $\text{Hg}(\text{CN})_2$
+ испытуемый раствор
+ $\text{Hg}(\text{CN})_2$
+ H O (отмывка)
+ перечеркнуть каплю капилляром, наполненным SnCl_2

Образуется в центре розово-желтое пятно, указывающее на палладий; на периферии капли образуются желто-оранжевые пятна, указывающие на платину.

+ перечеркнуть каплю бензидином, образуются синие пятна на некотором расстоянии от центрального пятна, указывающие на присутствие золота.

- (3) + TiNO_3
+ испытуемый раствор
+ TiNO_3
+ NH_4OH (промыть раствором NH_4OH для удаления избытка таллиевой соли).

Образуется оранжевое или желтое пятно, указывающее на платину.

Примечание. Если в растворе присутствуют Au и Pd, дающие с ионом Ti коричневое окрашивание, не исчезающее от прибавления NH_4OH , необходимо их отделить кипячением раствора с H_3PO_2 до появления хлопьев Au и Pd. После этого раствор испытывается, как было описано.

Ртуть Hg

Кристаллохимическая реакция

Минерал растворяется в HNO_3 ; на травленное место помещают NH_4CNS и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в сухом виде. Выпадают синие игольчатые кристаллы комплексной родановой соли кобальта и ртути.

Капельные реакции на фильтровальной бумаге

- (1) + испытуемый раствор
+ SnCl_2
+ анилин

Появляется черное окрашивание вследствие образования металлической ртути.

Открываемый минимум 1 γ.
Предельная концентрация 1:50 000.

- (2) + KJ
+ испытуемый раствор
+ As₂O₃

Образуется не исчезающее оранжевое кольцо иодистой ртути.

- (3) + дифенилкарбазид
+ испытуемый раствор

Образуется фиолетовое пятно, темнеющее от паров NH₄OH.
Мешают избыток Cu и Cd.

Открываемый минимум 0.1 γ.
Предельная концентрация 1:500 000.

Свинец Pb

Кристаллохимическая реакция

Минерал на шлифе травится HNO₃, капля снимается фильтровальной бумагой. На травленое место накладывается капля KJ — образуются желтые кристаллы иодистого свинца.

Капельная реакция на фильтровальной бумаге

- + H₂SO₄
+ испытуемый раствор
+ H₂SO₄
+ H₂O (промывка)
+ KJ или K₂S (перечеркнуть капилляром, наполненным раствором KJ или K₂S).

В первом случае образуется в центре оранжевое пятно иодистого свинца; во втором — черное пятно сернистого свинца.

Примечание. В случае присутствия других металлов последние образуют с K₂S черные пятна на периферии, куда они были отмыты H₂O.

Открываемый минимум 10 γ.
Предельная концентрация 1:5000.

Пленочные реакции методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
(1) Уксусная кислота (1:10) Э. Т. 4 V; 15—30 сек.	KJ + SnCl ₂	желто-лимонное
(2) HCl (1:20) Э. Т. 4 V; 30 сек.	KJ + SnCl ₂	желто-лимонное

Примечание. Мешают Cu и Fe; последние могут быть маскированы путем обработки отпечатка 5% раствором H₂SO₄ и промывкой водой перед проявлением.

Селен Se

Кристаллохимическая реакция

1. Минерал травится HCl, к раствору прибавляется SnCl₂, — появляется кирпично-красный осадок металлического Se.

Примечания. 1. Мешает Mo.

2. При травлении некоторых минералов HNO₃ выпадает красный осадок металлического Se.

Сера S

Микрохимическая реакция'

Реакция на шлифе: на испытуемый минерал накладывают каплю раствора $\text{NaN}_3 + \text{J}$ (азид натрия с раствором иода) и наблюдают под микроскопом выделение пузырьков азота.

Примечание. Для пирита, марказита, халькопирита и других сульфидов реакция очень ясная; для сульфоселей выделение пузырьков азота медленное и реакция менее ясная. Реакция основана на каталитическом действии S'' на смесь азота, натрия и иода в растворе. В отсутствии S'' раствор совершенно стоек. В присутствии серы $\text{NaN}_3 + \text{J}$ взаимодействуют с образованием NaJ и N_2 (выделяющегося в виде пузырьков).

Пленочные реакции методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
(1) 5% NaOH Э. Т. 4 V; 5—30 сек; ток обратного направления (—) к минералу	$\text{SbCl}_3 + \text{HCl}$	оранжевое

Примечание. Без тока с помощью $\text{SbCl}_3 + \text{HCl}$ можно получить прямой отпечаток.

(2) HCl или HNO_3 (1:20) или 5%-ный NaOH	прямой отпечаток, промывается для закрепления гипосульфитом	от желто-коричневого до черного
--	---	---------------------------------

Примечание. Отпечаток на бромосеребряной бумаге.

Серебро Ag

Капельные реакции на фильтровальной бумаге

- (1) + испытуемый раствор
+ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
+ NaOH (20%)

Образуется черно-бурое пятно металлического серебра.

Открываемый минимум 2 γ.

Предельная концентрация 1:25 000.

- (2) + KCrO_4
+ испытуемый раствор
+ NH_4OH (раствор в центре задержать)
+ уксусная кислота

Коричнево-красное пятно хромовокислого серебра.

Открываемый минимум 2 γ.

Предельная концентрация 1:25 000.

Пленочная реакция методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результаты реакции (окрашивание)
(1) 5% KCN + насыщенный раствор р-диметиламинобен-	прямой отпечаток промывается водой, подкисленной H_2SO_4	фиолетово-красное

зиденроданина в
ацетоне
3—5 мин.

или HNO_3

Примечание. Мешает Cu , дающая с реактивом сине-фиолетовое окрашивание, а также Fe — зеленое окрашивание.

Сурьма Sb

Кристаллохимические реакции

1. Минерал травится HNO_3 . Капля снимается фильтровальной бумагой. На травленое место помещается капля HCl ; с двух сторон капли вводятся кристаллики KJ и CsCl . Образуется красный кристаллический осадок комплексной соли иодистого калия, хлористого цезия и сурьмы.

Примечание. Мешает Bi , дающий аналогичную реакцию.

2. Минерал травится HNO_3 . Раствор набирается в ушко платиновой проволоки и приводится в контакт с металлическим цинком. Необходимо сохранить контакт до прекращения выделения пузырьков. Ушко платиновой проволоки при этом почернеет от выделяющейся металлической сурьмы. Последняя, в отличие от других металлов, нерастворима в концентрированной HCl .

Капельная реакция на фильтровальной бумаге

- + фосфорномолибденовая кислота
- + испытуемый раствор
- + пары воды

Появляется интенсивное синее окрашивание вследствие восстановления молибдена с образованием молибденовой сини.

Открываемый минимум 0.2 γ.

Предельное разбавление 1:250 000.

Примечание. Мешает двухвалентное Sn .

Пленочные реакции методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
(1) 10 ч. винной кислоты (10%) + 1—2 капли HCl (1:1)	метилфлюорон	розово-красное
(2) 1 ч. HCl или HNO_3 (1:3) + 1 ч. винной кислоты (10%)	метилфлюорон; перед проявлением избыток кислоты нейтрализуется аммиаком	розово-красное
Э. Т. 4 V; 15 сек. — 1 мин.		

Примечание. В случае присутствия Fe отпечаток до проявления промывается 10% раствором H_3PO_4 или в HNO_3 (1:3) с прибавлением твердой H_3PO_4 (10 см³ HNO_3 и 1 г H_3PO_4) к растворителю.

Для плохо растворимых минералов, таких, как бурнонит, в качестве растворителя применяется 1 ч. HCl , 1 ч. HNO_3 + $2\text{H}_2\text{O}$.

Теллур Te

Микрохимические реакции

1. Порошок минерала при нагревании с концентрированной H_2SO_4 окрашивает раствор в малиново-красный цвет.

Примечание. Буро-красные растворы в концентрированной кислоте дают органические вещества.

2. Минерал растворяется HNO_3 . Капля снимается фильтровальной бумагой. На травленное место помещается капля HCl . Последняя переносится на предметное стекло. В каплю вносят кристаллик CsCl . Выпадают лимонно-желтые кристаллики кубической системы.

Примечание. Селен этой реакции не дает.

Титан Ti

Капельная реакция на фильтровальной бумаге

- + испытуемый раствор
- + хроматроповая кислота

Образуется красно-бурое окрашивание.

Примечания. 1. Мешают: Fe, дающее зеленое окрашивание, Au — черное окрашивание и Hg — желтое.

2. Чувствительность реакции повышается, если испытуемый раствор близок к нейтральному, для чего прибавляют к проявителю CH_3COOH + CH_3COONa .

Открываемый минимум 5 %.

Предельная концентрация 1:10 000.

Пленочные реакции методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
(1) 5 ч. H_2SO_4 конц. + 1 ч. H_3PO_4 + 1 ч. H_2O_2 (30%) + $3\text{H}_2\text{O}$ 1—5 мин.	прямой отпечаток	бледножелтое
(2) 5 ч. H_2SO_4 (25%) + + 1 ч. H_3PO_4 2—5 мин.	5% раствор хроматроповой кислоты	красно-бурое

Примечание. После проявления требуется тщательная промывка водой, так как собственная окраска проявителя маскирует реакцию.

Хром Cr

Минерал плохо растворим даже с Э. Т., поэтому необходимо порошок минерала смешать с 4 ч. соды и 2 ч. KNO_3 и сплавить на ушке платиновой проволоки. Сплав растворить в воде, подкисленной уксусной кислотой.

Капельные реакции на фильтровальной бумаге

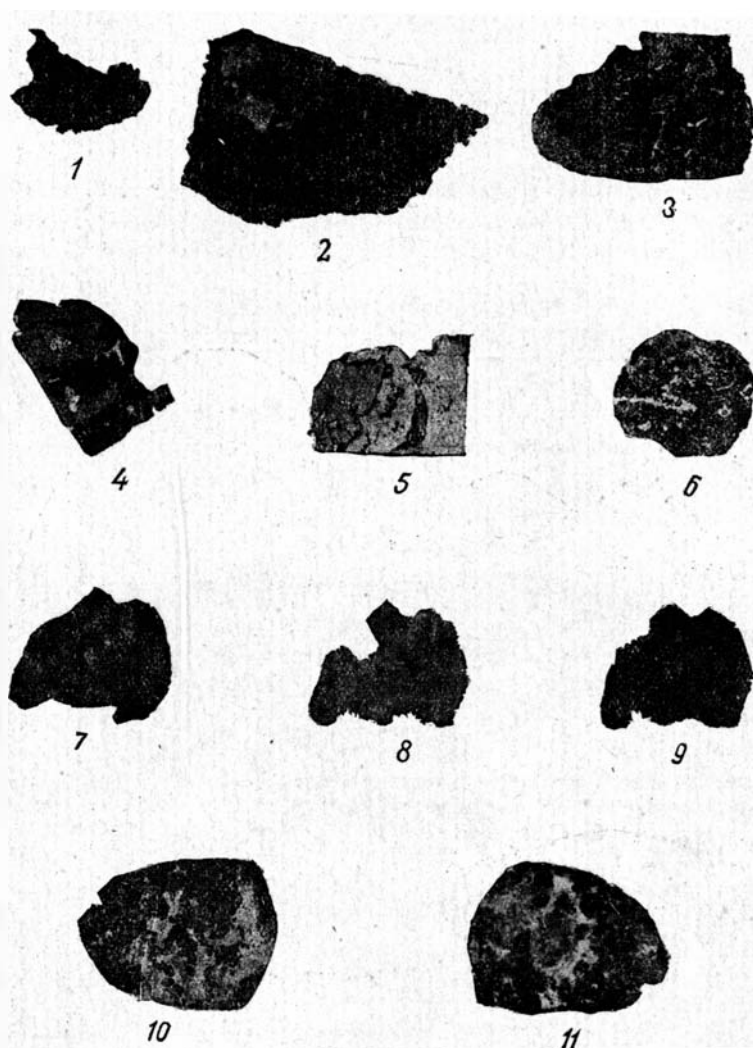
- (1) + испытуемый раствор
- + NaOH
- + Br (пары)
- + AgNO_3 + CH_3COOH

Образуется красное пятно хромовокислого серебра.

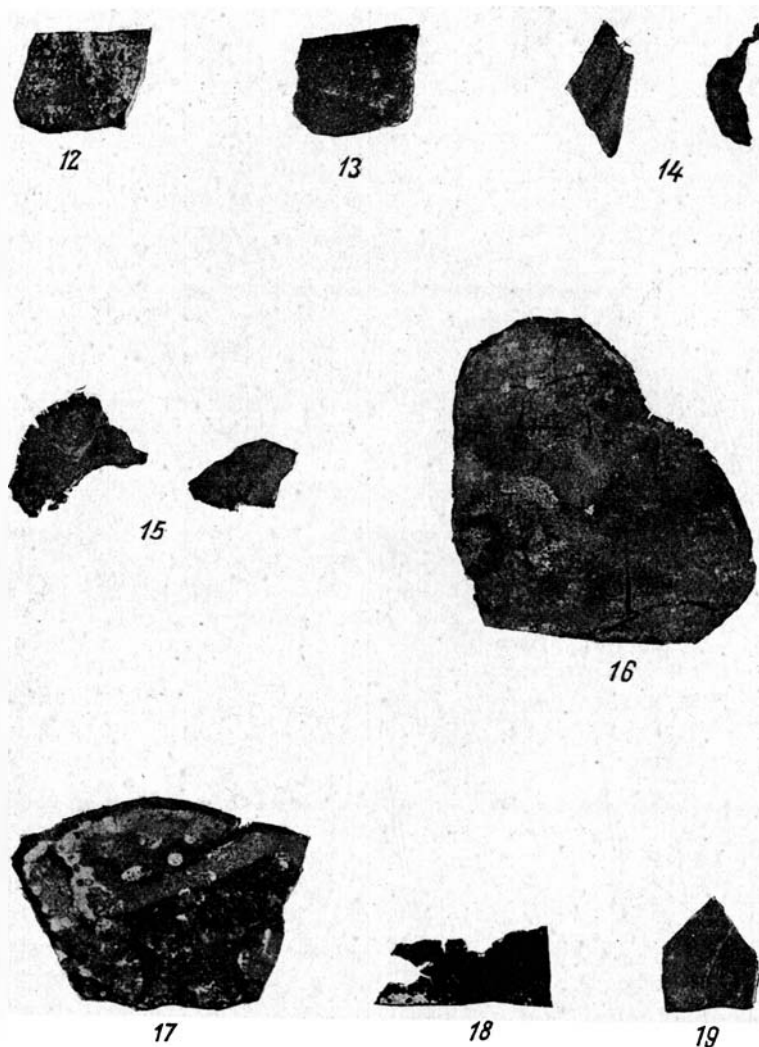
Открываемый минимум 6 %.

Предельная концентрация 1:8300.

- (2) + порошок Na_2O_2
- + испытуемый раствор
- + бензидин



1. Алабандит—отпечаток на марганец с азотнокислым серебром (отпечаток коричневого цвета).
2. Арсенопирит—отпечаток на мышьяк с азотнокислым серебром (отпечаток коричневого цвета).
Светлое — другие минералы шлифа.
3. Аурипигмент—отпечаток на мышьяк с азотнокислым серебром (отпечаток коричневого цвета).
Светлое—другие минералы шлифа.
4. Борнит и халькопирит. Структура сростания выявлена отпечатком на медь и железо с желтой кровяной солью (отпечаток на медь розово-коричневого цвета; на железо—синего цвета).
5. То же при передержанной экспозиции. Медь сползла, осталось железо (отпечаток на железо—синего цвета; на медь—белый с розовато-коричневой каймой).
6. Висмут самородный—отпечаток на висмут с иодистым калием и хинином (отпечаток оранжевого цвета). Белое—другие минералы шлифа.
7. Галенит—отпечаток на свинец с иодистым калием и хлористым оловом (отпечаток лимонно-желтого цвета).
8. Галенит—отпечаток на серу на бромосеребряной бумаге (отпечаток коричневого цвета).
9. То же при недостаточной экспозиции (отпечаток желтовато-серого цвета).
10. Кобальтин—отпечаток на кобальт с цинкистым калием (отпечаток желто-коричневого цвета).
Белое—другие минералы шлифа.
11. Кобальтин—структура сростания с никелином и халькопиритом. Отпечаток на кобальт, медь и никель с рубеоановой кислотой (отпечаток на кобальт желто-оранжевого цвета, на медь — серо-зеленого цвета; на никель розово-фиолетового цвета).



12. Никелин—отпечаток на никель с диметилглиоксимом (отпечаток розово-малинового цвета).
Белое—другие минералы шифа.
13. То же—отпечаток на никель с рубеновой кислотой (отпечаток синего цвета). Экспозиция передержана.
14. Пентландит с виалларитом. Структура выявлена отпечатком на никель с рубеновой кислотой вследствие неодинаковой скорости растворения минералов (никель виалларита синего цвета; пентландита—розово-фиолетового цвета).
15. Пирролюзит—отпечатки на марганец с бензидином (отпечаток синего цвета). Белое—другие минералы.
16. Пирротин с лимонитом и марказитом. Нитеобразная структура выявлена отпечатком на железо с желтой кровяной солью вследствие неодинаковой скорости растворения минералов (отпечаток на железо в пирротине сине-голубого цвета; на железо в лимоните и марказите — темносинего цвета).
17. Пирротин с марказитом и железосодержащим карбонатом. Структура выявлена отпечатком на железо с желтой кровяной солью (железо пирротина сине-голубого цвета; железо марказита темносинего цвета; железо карбоната светлоголубого цвета).
18. Халькопирит—отпечаток на медь с рубеновой кислотой (отпечаток серо-зеленого цвета).
Белое—сфалерит
19. Цинкит—отпечаток на цинк с ртутно-рождановой солью кобальта (отпечаток изумрудно-голубого цвета).

Образуется синее кольцо бензидиновой сини.

Примечание. В присутствии других металлов необходима предварительная обработка испытуемого раствора $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$. Хром обнаруживается бензидином на периферии капли в виде кольца.

Открываемый минимум 0.25 γ.

Предельная концентрация 1 : 200 000.

Цинк Zn

Кристаллохимическая реакция

Минерал травится HNO_3 . Капля снимается фильтровальной бумагой. На травленное место накладывается капля двойной соли родана и ртути. Выпадают белые снежинки двойной соли роданистого калия, цинка и ртути.

Мешают Cu и Fe; при наличии железа раствор краснеет, затемняя реакцию. Для обесцвечивания требуется небольшой избыток HgCl_2 ; при наличии меди осадок окрашивается в розово-фиолетовый цвет в результате образования комплексной роданистой соли Zn, Cu, и Hg.

Пленочные реакции методом отпечатка

Растворитель	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
(1) 1 ч. HNO_3 (1 : 1) + 1 ч. 20%-ного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	ртутнородановая соль	синее
(2) HNO_3 конц. + HCl конц. + 20%-ный $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в равных объемах 3—5 мин.	ртутнородановая соль	синее

Примечание. Мешает Fe. Для маскировки последнего перед проявлением промыть отпечаток свежеприготовленным раствором фтористого аммония с последующей промывкой водой.

Пленочные реакции, применяемые при определении некоторых рудных минералов

(Э. Т. — травление с электрическим током; б. с. б. — бромосеребряная бумага;
н. р. — насыщенный раствор)

№ п/п.	Название минерала	Открываемый элемент	Растворитель	Время травления	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
1	Алабандит	Mn	HNO_3 (1 : 30)	1—3 мин.	Серебряно-аммонийная соль с NH_4OH Прямой отпечаток на б. с. б.	Черное
		S	HNO_3 (1 : 1)	1—3 "		Коричневое
2	Аргентит	Ag	HNO_3 (1 : 1) или KCN (5%)	3 мин.	p-Диметиламинобензилиден-роданин Промывка водой подкислен. HNO_3 Прямой отпечаток на б. с. б.	Красно-фиолетовое
		S	HNO_3	3 "		Коричневое
3	Арсенопирит	Fe	HCl или HNO_3 (1 : 20)	30—60 сек. Э. Т. 4 V	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ AgNO_3 (2%) Прямой отпечаток на б. с. б.	Синее
		As	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (5 : 1)	30—60 сек. Э. Т. 4 V		Коричневое
		S	HCl (1 : 1)	1—2 мин. Э. Т. 4 V обратного направления		"
4	Аурипигмент	As	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (5 : 1)	30—60 сек.	AgNO_3 (2%) Прямой отпечаток на б. с. б.	Коричневое
		S	HCl (1 : 1) или NaOH (5%)	Э. Т. 4 V обратного направления		От коричневого до черного
5	Блеклые руды меди	Cu	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 2)	1—3 мин.	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Метилфлюорон	Розово-коричневое
		Sb	$\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 2)	3—5 "		Красное
		As	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (5 : 1)	1—3 "	AgNO_3 Прямой отпечаток на б. с. б.	Коричневое
		S	HNO_3 (1 : 1)	1—3 "		"
6	Блеклые руды серебра	Ag	HNO_3 (1 : 4)	1—3 мин. Э. Т. 8—12 V	p-Диметиламинобензилиден-роданин Метилфлюорон	Красное
		Sb	CH_3COOH (10%) + H_3PO_4	3—4 мин. Э. Т. 8 V		"

№ п/п.	Название минерала	Открываемый элемент	Растворитель	Время травления	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
6	Блеклые руды серебра	As S	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (5:1) HCl (1:1) или NaOH (5%)	1—3 мин. Э. Т. 8—12 V 1—3 мин. Э. Т. обратного направления	AgNO_3 Прямой отпечаток на б. с. б.	Коричневое "
7	Борнит	Cu Fe S	NH_4OH (25%) HCl (1:20) NaOH (5%) или HCl (1:1)	15—30 сек. 30—60 сек. Э. Т. 4 V 30—60 сек. Э. Т. 4 V обратного направления	Рубеановая кислота Хроматроповая кислота Прямой отпечаток на б. с. б.	Зеленое " Коричневое
8	Буланжерит	Pb Sb S	1 ч. CH_3COOH (1:20) + 1 ч. HNO_3 HNO_3 (1:1) HNO_3 (1:1)	3—5 мин. 1—3 " 1 "	$\text{KJ} \rightarrow \text{SnCl}_2$ Метилфлюорон Прямой отпечаток на б. с. б.	Лимонно-желтое Красное Коричневое
9	Бурнонит	Cu Pb Sb S	$\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1:2) $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ (1:1) $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1:2) HNO_3 (1:1)	1—3 мин. 1—3 " 3—5 " 1—3 "	Нейтрализовать NH_4OH (пары); рубенановая кислота $\text{KJ} \rightarrow \text{SnCl}_2$ Метилфлюорон Прямой отпечаток на б. с. б.	Зеленое Желтое Красное Коричневое
10	Висмутовый блеск	Bi S	HCl (1:1) NaOH (5%)	1 мин. Э. Т. 4 V 1—3 мин. Э. Т. 4 V обратного направления	$\text{KJ} \rightarrow$ цинхонин (хинин) Прямой отпечаток на б. с. б.	Оранжевое Коричневое
11	Вольфрамит	Fe Mn W	HNO_3 или HCl (1:1) HNO_3 или HCl (1:1) HCl (1:1)	3—5 мин. 3—5 " 3—5 "	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Аммиачно-серебряная соль с аммиаком 1) Прямой отпечаток 2) SnCl_2	Синее Коричневое до черного Желтое Синее

№ п/п.	Название минерала	Открываемый элемент	Растворитель	Время травления	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
12	Галенит	Pb S	HCl (1 : 20) или CH ₃ COOH (25%) HCl или HNO ₃ (1 : 20)	30—60 сек. Э. Т. 4 V 30—60 сек. Э. Т. 4 V обратного направления	KJ + SnCl ₂ Прямой отпечаток на б. с. б.	Желтое Коричневое
13	Герсдорфит	Ni As S	NH ₄ OH (25%) NH ₄ OH + H ₂ O ₂ (5 : 1) HCl (1 : 1)	30—60 сек. Э. Т. 4 V 30—60 сек. Э. Т. 4 V 30—60 сек. Э. Т. 4 V обратного направления	1) Диметилглиоксим 2) Рубеановая кислота AgNO ₃ 1) SbCl ₃ + HCl 2) Прямой отпечаток на б. с. б.	Малиновое Сине-фиолетовое Коричневое Оранжевое Коричневое
14	Глаукоdot	Co Fe As S	NH ₄ OH (25%) HCl или HNO ₃ (1 : 20) NH ₄ OH + H ₂ O ₂ (5 : 1) HCl (1 : 1) или HNO ₃ (1 : 1)	1—2 мин. Э. Т. 4 V 30—60 сек. Э. Т. 4 V 1—2 мин. Э. Т. 4 V 1—2 мин. Э. Т. 4 V обратного направления	Рубеановая кислота K ₄ Fe(CN) ₆ AgNO ₃ Прямой отпечаток на б. с. б.	Желтое Синее Коричневое "
15	Данзит (кобальтсодержащий арсениопирит)	Fe Co As	См. выше глаукоdot			
16	Джемсонит	Pb Fe Sb S	HNO ₃ (1 : 1) + CH ₃ COOH (25%) HNO ₃ (1 : 1) HNO ₃ (1 : 1) HNO ₃ (1 : 1)	3—5 мин. 3—5 " 3—5 " 3—5 "	Нейтрализация NH ₄ OH (пары) KJ + SnCl ₂ K ₄ Fe(CN) ₆ Метилфлюорон Прямой отпечаток на б. с. б.	Лимонно-желтое Синее Красное Коричневое
17	Ильменит	Fe Ti	HCl или HNO ₃ (1 : 1) H ₂ SO ₄ (1 : 20) + H ₃ PO ₄ (н. р.)	1—3 мин. 3—5 "	K ₄ Fe(CN) ₆ Хроматроповая кислота	Синее Красновато-коричневое

№ п.п.	Название минерала	Открываемый элемент	Растворитель	Время травления	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
18	Киноварь	Hg	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1:2)	3—5 мин.	SnCl_2 и анилин	Черное (медленно образуется)
		S	HNO_3 (1:1)	3—5 "	Прямой отпечаток на б. с. б.	Коричневое
19	Кобальтин	Co	NH_4OH (25%)	30—60 сек. Э. Т. 4—8 V	α -Нитрозо- β -нафтол AgNO_3	Красно- коричневое
		As S	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ HCl (1:1)	30—60 сек. Э. Т. 4—8 V 1—2 мин. Э. Т. 4—8 V обратного направления	Прямой отпечаток на б. с. б.	"
20	Ковеллин	Cu	NH_4OH (25%)	15—30 сек. Э. Т. 4 V	Рубезновая кислота $\text{SbCl}_3 + \text{HCl}$	Зеленое
		S	HNO_3 (1:1) или NaOH (5%)	1—2 мин. Э. Т. 4 V обратного направления		Оранжевое
21	Леллингит	Fe	HCl или HNO_3 (1:20)	1—2 мин. Э. Т. 4 V	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	Синее
		As	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (5:1)	1—2 мин. Э. Т. 4 V	AgNO_3	Коричневое
22	Лимонит	Fe	HCl или HNO_3 (1:4)	1—2 мин.	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	Синее
23	Линнеит	Co	KCN (5%)	1—2 мин. Э. Т. 4 V	Прямой отпечаток	Желтое
		S	NaOH (5%)	30—60 сек. Э. Т. 8 V обратного направления	Прямой отпечаток на б. с. б.	Коричневое
24	Магнетит	Fe	HCl (1:1)	1—2 мин.	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	Синее
25	Марказит	Fe	HCl или HNO_3 (1:1)	15—30 сек. Э. Т. 4 V	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	Синее
		S	HCl (1:20)	1—2 мин. Э. Т. 4 V обратного направления	Прямой отпечаток на б. с. б.	Коричневое

№ п/п.	Название минерала	Открываемый элемент	Растворитель	Время травления	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
26	Миллерит	Ni S	NH_4OH (25%) NaOH (5%) или HCl (1:20)	30—60 сек. Э. Т. 4 V 30—60 сек. Э. Т. 4 V обратного направления	Диметилгли- оксим Прямой отпечаток на б. с. б.	Малиновое Коричневое
27	Молибденит	Mo S	HNO_3 (1:1) HNO_3 (1:1)	3 мин. 3 "	Ксантогенат калия; промыть H_2O , подкис- ленной HNO_3 Прямой отпечаток на б. с. б.	Красно- фиолетовое Коричневое
28	Никелин	Ni As	NH_4OH (25%) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	30—60 сек. Э. Т. 4 V 30—60 сек. Э. Т. 4 V	Диметилгли- оксим AgNO_3	Малиновое Коричневое
29	Пенталандит	Fe Ni S	HCl или HNO_3 (1:1) NH_4OH (25%) HCl или HNO_3 (1:20)	1—2 мин. Э. Т. 4 V 1—2 мин. Э. Т. 4 V 1—2 мин. Э. Т. 4 V обратного направления	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1) Диметилгли- оксим 2) Рубеановая кислота Прямой отпечаток на б. с. б.	Синее Малиновое Сине-фиоле- товое. Коричневое
30	Пираргирит	Ag Sb S	KCN (5%) KCN (5%) NaOH (5%)	3—5 мин. 3—5 " 3—5 "	p-Диметил- аминобензили- денроданин; промывка водой подкислен. HNO_3 Метилфлюорон $\text{SbCl}_3 + \text{HCl}$	Красно- фиолетовое Красное Оранжевое
31	Пирит	Fe S	HCl или HNO_3 (1:1) или $\text{HCl} + \text{HNO}_3 +$ $+ \text{H}_2\text{O}$ (1:1:2) HCl (1:20)	15—30 сек. Э. Т. 4 V 1—2 мин. Э. Т. 4 V обратного направления	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Прямой отпечаток на б. с. б.	Синее Коричневое

№ п/п.	Название минерала	Открываемый элемент	Растворитель	Время травления	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
32	Пирролизит	Mn	HCl (1 : 4) + бензидин или бензидин + уксусная кислота	30—60 сек. Э. Т. 4 V или без тока "	Прямой отпечаток "	Сине-фиолетовое "
33	Пирротин	Fe S	} То же, что для пирита			
34	Псиломелан	Mn	То же, что для пирролизита			
35	Раммельсбергит	Ni As	NH ₄ OH (25%) NH ₄ OH + H ₂ O ₂	30—60 сек. Э. Т. 4 V 30—60 сек. Э. Т. 4 V	Диметилглиоксим AgNO ₃	Малиновое Коричневое
36	Самородный висмут	Bi	HCl (1 : 20)	15—30 сек.	KJ + цинхонин (хинин)	Оранжевое
37	Самородное серебро	Ag	KCN (50%) + + p-диметиламинобензилиденроданин	3 мин.	Прямой отпечаток; промывка водой подкисл. HNO ₃	Красно-фиолетовое
38	Станнин	Cu Sn Fe S	NH ₄ OH (25%) HgCl ₂ (20%) HNO ₃ (1 : 1) H ₂ SO ₄ (1 : 2) или HNO ₃ (1 : 1)	1—2 мин. Э. Т. 4 V 1—2 мин. Э. Т. 4 V 30—60 сек. Э. Т. 4 V 30—60 сек. Э. Т. 4 V обратного направления	Рубеановая кислота Анилин Хроматроповая кислота Прямой отпечаток на б. с. б.	Зеленое Черное (нестойкое) Зеленое Коричневое
39	Стибнит	Sb S	Винная кислота + + H ₃ PO ₄ KOH (50%)	3 мин. 3 "	Метилфлюороон Прямой отпечаток на б. с. б.	Красное Коричневое
40	Сфалерит	Zn	5 ч. (HNO ₃ + + HCl + H ₂ O) (1 : 1 : 2) + 1 ч. Co(NO ₃) ₂ (20%)	1—3 мин.	Ртутнородановая соль	Синее

№ п/п.	Название минерала	Открываемый элемент	Растворитель	Время травления	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
40	Сфалерит	S	HCl (1:1)	1—3 мин.	Прямой отпечаток на б. с. б.	Коричневое
41	Франклинит	Fe	HCl + HNO ₃ + + H ₂ O (1:1:2)	5 мин.	K ₄ Fe(CN) ₆	Синее
		Zn	5 ч. (HCl + + HNO ₃ + H ₂ O) (1:1:2)	5 "	Ртутнородановая соль	"
		Mn	+ 1 ч. Co(NO ₃) ₂ (20%) HCl + HNO ₃ + + H ₂ O (1:1:2)	5 "	Серебряно-аммонийная соль	Черное
42	Халькопирит	Cu	NH ₄ OH (25%)	1—3 мин. Э. Т. 4 V	Рубеановая кислота	Зеленое
		Fe	HNO ₃ (1:1)	1—2 мин. Э. Т. 4 V	K ₄ Fe(CN) ₆ или хроматроповая кислота	Синее
		S	HNO ₃ (1:1)	1—3 мин. Э. Т. 4 V обратного направления	Прямой отпечаток на б. с. б.	Зеленое Коричневое
43	Халькозин	Cu	NH ₄ OH (25%)	5—10 сек.	Рубеановая кислота	Зеленое
		S	HCl (1:1) или NaOH (5%)	15—30 сек. Э. Т. 4 V обратного направления	Прямой отпечаток на б. с. б.	Коричневое
44	Хлоантит	Ni	NH ₄ OH (25%)	30—60 сек. Э. Т. 4 V	Диметилглиоксим	Малиновое
		As	NH ₄ OH + H ₂ O ₂ (5:1)	30—60 сек. Э. Т. 4 V	AgNO ₃	Коричневое
45	Цинкит	Zn	HNO ₃ + + 20%-й Co(NO ₃) ₂ (5:1)	30—60 сек.	Ртутнородановая соль	Синее
46	Чальмерсит	Cu	NH ₄ OH (25%)	30—60 сек.	Рубеановая кислота	Зеленое
		Fe	HCl (1:20)	30—60 сек. Э. Т. 4 V	Хроматроповая кислота	"
		S	HCl (1:1) или NaOH (5%)	30—60 сек. Э. Т. 4 V обратного направления	Прямой отпечаток на б. с. б.	Коричневое

№ п/п.	Название минерала	Открываемый элемент	Растворитель	Время травления	Проявитель	Результат реакции (окрашивание)
47	Энаргит	Cu	NH_4OH (25%)	1—3 мин.	Рубеановая кислота	Зеленое
		As	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (5:1)	1—3 "	AgNO_3	Коричневое
		S	HNO_3 (1:1)	1—3 "	Прямой отпечаток на б. с. б.	"
48	Шмальтин	Co	NH_4OH (25%)	30—60 сек. Э. Т. 4 V	α -Нитрозо- β -нафтол	Красно-коричневое
		As	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (5:1)	30—60 сек. Э. Т. 4 V	AgNO_3	Коричневое

СПИСОК РЕАКТИВОВ ДЛЯ МИКРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. α -Нитрозо- β -нафтол. [1 г α -нитрозо- β -нафтола растворяют в 50 см³ 50%-ной уксусной кислоты и разбавляют водой до 100 см³].
2. Рубеановая кислота (1% спиртовый раствор).
3. Аммиак (25% раствор).
4. Металлическое олово.
5. KCN (5% и 20% водный раствор).
6. Металлический магний (порошок).
7. $\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$. [К насыщенному раствору AgNO_3 прибавляют аммиака до тех пор, пока полностью не растворится выделяющийся осадок. После этого прибавляют равный объем аммиака].
8. HNO_3 (1:20); (1:1).
9. 1 ч. конц. $\text{HCl} + 1$ ч. конц. $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.
10. Бензидин (3% и 20% раствор в 50% уксусной кислоте).
11. Перекись натрия Na_2O_2 (порошок).
12. NaOH (1% и 20% водный раствор).
13. Желтая кровяная соль (20% водный раствор).
14. Желтая кровяная соль (5% водный раствор).
15. Роданистый калий (насыщенный водный раствор).
16. Ксантогенат калия (в сухом виде).
17. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (насыщенный водный раствор).
18. Металлический цинк (в зернах и порошке).
19. AgNO_3 (насыщенный водный раствор).
20. AgNO_3 (1—2% водный раствор).
21. Пергидроль H_2O_2 (25% раствор).
22. Диметилглиоксим (1% и 20% спиртовый раствор).
23. $\text{NH}_4\text{Na}_2\text{PO}_4$ (насыщенный водный раствор).
24. SnCl_2 . [В конц. HCl растворяется металлическое олово до насыщения. Затем добавляется равный объем конц. HCl].
25. HgCl_2 (насыщенный водный раствор).
26. Анилин.
27. Какотелин (насыщенный водный раствор).
28. Цианистая ртуть (насыщенный водный раствор).
29. Азотнокислый таллий (насыщенный водный раствор).
30. As_2O_3 [0.5 г As_2O_3 растворяют в колбе емкостью 100 см³ в небольшом количестве насыщенного раствора NaOH ; добавляют водой до метки и нейтрализуют раствором H_2SO_4].
31. Дифенилкарбазид (1% и 20% спиртовый раствор).
32. Иодистый калий (20% водный раствор).
33. $\text{KJ} + \text{SnCl}_2 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. [Растворяют несколько зерен металлического олова в 5—10 см³ конц. HCl . К раствору прибавляют насыщенный раствор KJ до образования белого осадка. Затем по каплям прибавляют насыщенный раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ до полного растворения осадка (реактив мало стойкий)].
34. $\text{NaN}_3 + \text{J}_2$. [Растворяют 3 г NaN_3 в 100 см³ 10 N раствора J].

35. $\text{SbCl}_3 + \text{HCl}$. [Растворяют 1 г Sb_2O_3 в 25 см³ конц. HCl и добавляют 100 см³ H_2O , подкисленной HCl].
36. Гипосульфит (5% водный раствор).
37. Азотнокислый марганец $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (20% водный раствор).
38. Хромовокислый калий (20% водный раствор).
39. Уксусная кислота (50%-ная).
40. *p*-Диметиламинобензилиденроданин (насыщенный спиртовый раствор).
41. *p*-Диметиламинобензилиденроданин (насыщенный ацетонный раствор).
42. Хроматроповая кислота (в сухом виде).
43. H_2SO_4 (1:20).
44. Хлористый цезий CsCl (в сухом виде).
45. Иодистый калий (в сухом виде).
46. Фосфорномолибденовокислый аммоний. [Фосфорномолибденовый аммоний растворяется в возможно малом количестве аммиака и разбавляется водой до нужной концентрации.]
47. Метилфлюорон (насыщенный спиртовый раствор) оранжевый с зеленой флуоресценцией. Синтез. [4 г оксигидрохинона, 2 см³ паральдегида, 40 см³ этилового спирта и 0.5 см³ конц. H_2SO_4 подогревают в течение $\frac{1}{2}$ часа при 60°. Оставляют на 2—3 дня. Выпадает кристаллический осадок метилфлюорона. Последний отфильтровывают, промывают водой и высушивают.]
48. Фосфорная кислота H_3PO_4 (10% водный раствор).
49. Br (бром).
50. Дифенилкарбазид + иодистый калий и родан.
51. 5 ч. HNO_3 (1:1) + 1 ч. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (20%).
52. Цинхонин (хинин) + иодистый калий. [Растворяют в небольшом количестве концентрированной HCl , 1 г цинхонина (хинина) и разбавляют H_2O до 100 см³. После охлаждения прибавляют 2 г KJ .]
53. Ртутнородановая соль. [Растворяют 8 г HgCl_2 + 10 г NH_4CNS в 100 см³ H_2O .]
54. Антипирин с роданистым аммонием (реактив на Fe). [В 50 см³ H_2O растворяют 0.4 г NH_4CNS и 6 г антипирина.]

ОБОРУДОВАНИЕ, НЕОБХОДИМОЕ ДЛЯ МИКРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Фильтровальная бумага Шлехера и Шулля № 798 и 601, а также твердая листовая бумага или менделеевские обеззоленные фильтры с голубой лентой. Нужно применять твердую пористую бумагу (лучше фильтры), испытанную на отсутствие железа. Для ряда реакций можно заблаговременно обработать фильтровальную бумагу реактивом, для чего нарезанные полоски бумаги помещаются в соответствующие (обязательно стойкие) растворы и высушиваются. Влажная бумага затем помещается для хранения в банку с притертой пробкой.

2. Желатиновая бумага для пленочных реакций; применяется обработанная гипосульфитом фотобумага или фотопленка. Промытую после гипосульфита бумагу необходимо испытать на отсутствие железа. Можно также заблаговременно обрабатывать фотобумагу стойкими проявителями и хранить в банках с притертыми пробками. Фотобумагу можно продубить 1% раствором формалина. Для реакции на открытие серы применяется необработанная бромосеребряная фотобумага.

3. Минералогическая трубка для прокаливания.
4. Микротигельки емкостью 1 см³.
5. Микрорекристаллизаторы емкостью 1—3 см³.
6. Микроворонка с отрезанным горлышком.
7. Платиновая проволока.
8. Платиновая пластинка.
9. Спиртовка.
10. Микропромывалка для дистиллированной воды.

11. Стекланные ванночки для промывки отпечатков.
12. Часовые стекла разных диаметров.
13. Химические щипцы.
14. Стекланный или платиновый шпатель.
15. Фарфоровые чашки емкостью от 3 до 5 см³.
16. Пресс зажимной для фотоотпечатков.
17. Электрические батареи или аккумулятор на 4—8 V.
18. Полировальная доска.
19. Микроступка из агата.
20. Предметные стекла.
21. Алмазная игла.
22. Капельницы для реактивов с тонко вытянутыми капиллярами.
23. Пипетки.
24. Мензурка или измерительная пробирка.
25. Паяльная трубка.

ЛИТЕРАТУРА

- Алимарин И. П. Успехи неорганического микроанализа и применение его в изучении состава минерального сырья и технических продуктов. Успехи химии, 1935, 4, в. 6.
- Тананаев Н. А. Капельный метод. Киев, Изд. „Кокс і хемія“, 1934.
- Файгель Ф. Капельный анализ. Госхимтехиздат, 1933.
- Юшко С. А. Методы изучения руд в отраженном свете. М.—Л., Гос. н.-техн. горно-геол.-нефт. изд., 1934.
- Glazunov A. Communications au VIII-me et IX-me Congrès de chimie industrielle (1928, 1929) — A. Glazunov et I. Krivohlav. Z. f. phys. Chem., 1932, 161, H. 4/5, 373.
- Gutzeit G. et Galopin R. Différentiation chimique, par la méthode à la touche, de quelques sulfosels voisins en surface polie. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, 1934, 51, fasc. 2.
- Gutzeit G., Gysin M. et Galopin R. Essai de détermination chimique indirecte des minerais en surface polie par l'application de la méthode „à la touche“. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, 1933, 50, fasc. 2.
- Gysin M. et Hiller Th. Sur l'étude de quelques cuivres-gris par la méthode des empreintes. Schweiz. Min. Petr. Mitteil., 1935, 15, H. 2.
- Hiller Th. Contribution à l'étude des minéraux opaques par la méthode des empreintes. Perfectionnements apportés à la technique d'attaque électrolytiques. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, 1935, 52, fasc. 2.
- Sur la détermination de quelques linneites de la Rhodesie du Nord et du Katanga par la méthode de empreintes. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, 1935, 52, fasc. 2.
- L'identification de l'argent dans les minéraux opaques par la méthode des empreintes. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, 1936, 53, fasc. 1.
- Sur l'application de la méthode des empreintes à la détermination des minéraux opaques en section polie. Schweiz. Min. Petr. Mitteil., 1937, 17, H. 1. 88—145.
- Niesner M. Arch. Eisenhüttenk., 1929, 3, 157; Mikrochemie, 1930, 8, 1; Mikrochemie, 1932, 12, 1.
- Short M. N. Microscopic determination of the ore minerals, Bull. U. S. G. S., 1931, № 825.
- Wenger P., Gutzeit G. et Hiller Th. Sur un procédé d'attaque électrolytique des minéraux opaques et sur son application à la technique des „empreintes“ de surfaces polies. G. R. Séances Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, 1934, 51, fasc. 2.

С. А. ЮШКО

**ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ ДИНАМОМЕТАМОРФИЗМА
В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ****(Экспериментальные исследования)**

В настоящей статье излагаются первые результаты экспериментальных исследований в области метаморфизма сульфидных руд. Эти исследования велись и ведутся автором в лабораториях Института геологических наук Академии Наук СССР.

Исследования имеют своей задачей: 1) выяснение степени податливости нарушению кристаллической структуры отдельных рудных минералов под влиянием высокого давления (на прессах) при низких и высоких температурах; 2) получение рудных агрегатов, при этих же условиях, из свежесажженных в лаборатории сульфидов металлов; 3) достижение, при этих же условиях, перекристаллизации рудных агрегатов и установление для последних минералобластического ряда; 4) отождествление микроструктурных особенностей, полученных при экспериментах продуктов с рудными агрегатами из сильно метаморфизованных месторождений для выяснения условий метаморфизма рудных месторождений и установления критериев распознавания наличия метаморфизма в рудах.

Опыты по давлению велись на прессах: 75-тонном системы Амслера, 10- и 1-тонном системы Заславского.

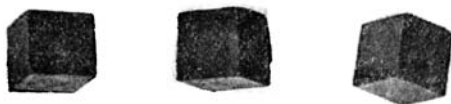
Исследованию подвергались свежесажженные сульфиды тяжелых металлов (порошки), а также чистые рудные минералы и агрегаты последних; для исследования природных продуктов изготовлялись из них кубики с отполированными плоскостями. Опыты велись в специально приготовленных из хромовой стали обоймах. Контроль результатов экспериментальных исследований велся под микроскопом (структура определялась по методу сплошных протрав в отраженном свете).

Вопросы, касающиеся динамометаморфизма кристаллов различных минералов, давно уже интересовали минералогов. Ими был поставлен ряд экспериментальных работ с кристаллами рудных и нерудных минералов.

Согласно современным представлениям рудные минералы и вообще руда под влиянием динамометаморфизма могут испытывать ряд изменений. Прежде всего на некоторых гранях могут происходить трансляционные явления (образование ряда параллельных линий скольжения), затем — при дальнейшем увеличении давления — явления двойникования и, наконец, переход вещества в пластическое состояние с полной перекристаллизацией. В последнем случае возможно образование кристаллобластов и кристаллобластических структур. Диагностика распознавания таких явлений для руд еще не изучена.

Для экспериментальных работ брались образцы руды из месторождений, подвергшихся согласно геологическим данным относительно сла-

бому динамометаморфизму. Из мономинеральных образцов изготавливались кубики в 1 см^3 (фиг. 1). Отполированные плоскости кубиков до опыта изучались под микроскопом в отраженном свете.



Фиг. 1. Кубики, изготовленные из мономинеральных рудных образцов.

пришлось остановиться на $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$, так как с помощью последнего структура минерала выявляется наиболее отчетливо (фиг. 2); для галенита была выбрана бромистоводородная кислота с последующим промыванием аммиаком (фиг. 3); для сфалерита — пары царской водки; для борнита — 20% раствор цианистого калия и т. д. Наиболее удачным автор считает травление парами, так как при этом структура выявляется отчетливо и быстро и меньше всего портится полировка образца. В настоящее время автором подбираются травители для определения внутренней структуры и других минералов с помощью травления парами.

Изученные микроскопически кубики помещались в стальную обойму (фиг. 4) и подвергались давлению на прессах. Опыты велись в воздушной среде при нормальной температуре, в воздушной среде с подогреванием до $100\text{--}120^\circ$ и в водной среде при температуре кипения воды. В последнем случае обойма с образцом помещалась в металлическую ванночку с водой,

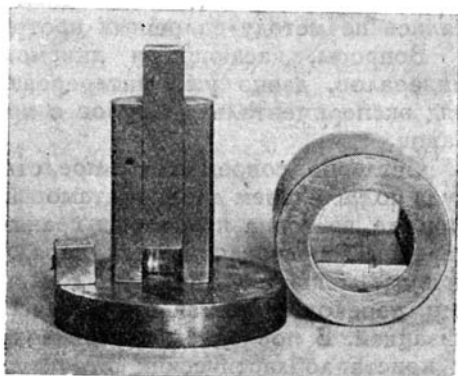
Изучалась, главным образом, внутренняя структура (с помощью сплошных протрав). Попутно велась работа по разработке методики сплошных протрав с проверкой ранее известных методов. Так, для халькопирита из всех существующих травителей автору



Фиг. 2. Структура халькопирита, выявленная травлением $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$. $\times 80$.



Фиг. 3. Структура галенита, выявленная травлением HBr . $\times 80$.



Фиг. 4. Металлическая обойма в разобранном виде.

нагревавшейся в течение всего опыта электрическими кипятильниками. Температура воды в течение всего опыта проверялась термометром. Продолжительность мокрых опытов 1—2 час.; продолжительность сухих опытов — от 20—30 мин. до нескольких часов.

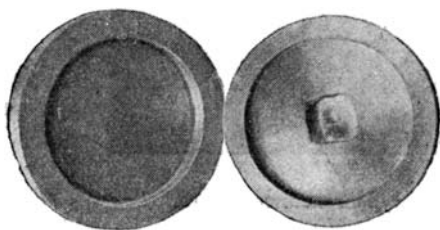
Испытанию были подвергнуты образцы мономинеральных руд галенита, сфалерита, халькопирита, пирротина, арсенопирита и пирита. Наиболее подробно велись испытания с образцами галенитовой руды из Садонского и Кармазарского месторождений. Сначала кубик галенита был подвергнут давлению в 500 атм. Под влиянием давления плоскости кубика галенита, перпендикулярные давлению, покрылись тонкими параллельными трещинами. Под микроскопом на некоторых зернах галенита отчетливо обнаружились тонкие параллельные линии трансляции (фиг. 5).



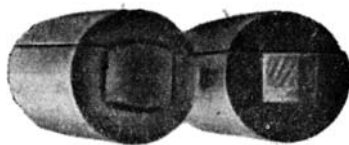
Фиг. 5. Линии трансляции в галените, вызванные давлением. $\times 80$.

Структура галенита выявлена травлением.

Дальнейшие опыты с более высокими давлениями показали, что под влиянием одностороннего давления возможен уже переход материала



Фиг. 6. Деформация дна формочки под влиянием давления.



Фиг. 7. Деформация формочки под влиянием давления.

в пластическое состояние с полной или частичной перекристаллизацией. Затем кубик галенита был подвергнут давлению в 13700 атм. Под влиянием такого давления галенит был переведен в пластическое состояние



Фиг. 8. Деформация кубика под влиянием давления (вид сверху).



Фиг. 9. Деформация кубика под влиянием давления (вид сбоку).



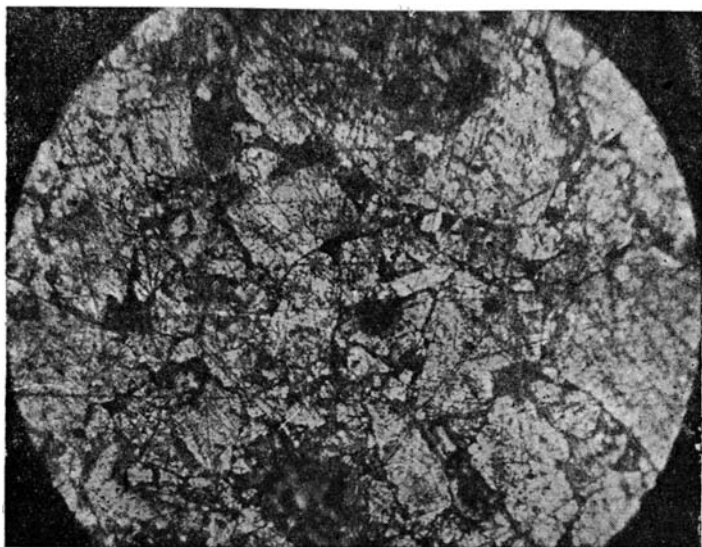
Фиг. 10. Деформация кубика под влиянием давления (вид снизу).

и материал кубика инжектировал по швам формочки; последняя при этом была сильно деформирована (фиг. 6 и 7). Кубик сильно изменил свои размеры и форму (фиг. 8—10). Структура галенита также резко измени-

лась. Макроскопически галенит по краям приобрел волокнисто-игольчатое строение; микроскопически — плотное мелкозернистое строение с мостовидной структурой.

В поляризованном свете галенит стал слабо поляризовать. Образовавшийся заново по швам формочки галенит имел волокнисто-игольчатое строение, причем иглочки были вытянуты параллельно стенкам формочки. Ряд повторных опытов дал аналогичные результаты.

При давлении до 20 000 атм объем кубиков сфалерита значительно уменьшился. Формочка была сильно деформирована, однако ни макроскопическими, ни микроскопическими наблюдениями (с применением травления) никаких изменений в структуре сфалерита, кроме небольшой рассланцованности, обнаружено не было. Но при давлении в 24 000 атм произошел частичный переход сфалерита в пластическое состояние с перекристаллизацией. Аналогично галениту материал кубика инъецировал по швам формочки и трещинам пуансона. Микроскопически сфалерит приобрел очень мелкокристаллическую структуру с зернами изометричной формы мостовидного характера.



Фиг. 11. Брекчиевидная структура галенита. $\times 115$.

Большому же давлению был подвергнут и кубик, состоящий из теннантито-борнитовой руды Карпушинского месторождения. При давлении в 24 000 атм объем кубика уменьшился в два раза и произошло резкое уплотнение вещества. При микроскопическом исследовании обнаружилось, что полированная поверхность кубика состояла из крупных зерен теннантита, сильно трещиноватых. Последние были сцементированы мелкозернистой массой борнита с мостовидной структурой (структура выявлена травлением цианистым калием в течение 1—2 мин.). Повидимому, последняя вызвана перекристаллизацией борнита, возникшей вследствие одностороннего давления.

Далее было поставлено несколько опытов с измельченным в порошок галенитом. Сначала порошок был подвергнут давлению до 20—150 атм, — в результате получилась спрессованная лепешка. В направлении, перпендикулярном давлению, эта лепешка приобрела сланцеватое строение и легко расслаивалась. Под микроскопом в отраженном свете отполированные поверхности (перпендикулярная и параллельная давлению) состояли из основной массы галенита. После травления шлифа бромистоводородной кислотой выявилась брекчиевидная структура (фиг. 11) — угловатые

обломки галенита (до 1—0.5 мм), сцементированные мелкозернистой массой раздробленного галенита. Местами последний расположен в виде прожилков.

Затем был взят порошок галенита, тщательно смешанный с равным (по весу) количеством порошка сернистого свинца, и подвергнут давлению до 20—150 атм. Материал был спрессован, как и в предыдущем опыте. Полированные поверхности полученного образца после травления бромистоводородной кислотой обнаруживали типичную брекчиевидную структуру. Обломки галенита оказались сцементированными массой, состоящей из мелких обломков галенита и сернистого свинца. Крупные зерна галенита иногда были покрыты тонкими линиями трансляций или тонкой сетью трещин, пересекающихся под прямым углом. Все зерна галенита оказались изотропными.

На ряду с работами по рудным агрегатам ставились опыты и со свежеосажденными сульфидами меди, цинка, свинца и железа. Металлы осаждались сероводородом или сернистым калием из растворов их солей. Бралась легко растворимые в воде соли этих металлов.

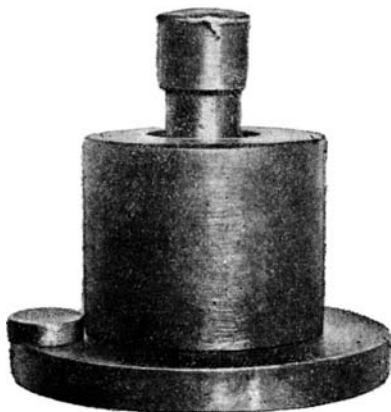
Отфильтрованные сульфиды высушивались при 100°, помещались в обойму (фиг. 12) и подвергались давлению. Подобно описанным выше экспериментам, опыты велись в воздушной и в водной средах при нормальной температуре и повышенной примерно до 100—120°.

Первые опыты были поставлены со следующими смесями сернистых металлов:

- 1) PbS , ZnS , CuS , FeS ;
- 2) PbS , CuS , FeS .

Давление применялось до 2000—3000 атм. Под влиянием давления порошки сильно уплотнялись и приобретали вид плотных лепешек сланцеватого строения. Наиболее отчетливо сланцеватость наблюдалась на участках сернистого цинка (особенно резко в образцах, где порошки закладывались в обойму послойно). Участки (слои) темно окрашенных сульфидов (CuS , PbS и FeS) были более плотными и приобретали слабый металлический блеск. При предварительном подогреве порошков до 120° получались еще более уплотненные массы, и металлический блеск у темно окрашенных сульфидов наблюдался отчетливее. Микроскопическое исследование отполированных плоскостей лепешек из смеси сульфидов PbS , CuS и FeS обнаружило наличие округлых образований серовато-розового цвета (сернистое железо) и мелкозернистой массы других сульфидов, выполняющей промежутки между ними. Среди мелкозернистой массы иногда наблюдались участки с неправильными, извилистыми очертаниями голубого цвета (халькозин?). Сланцеватость выражена слабо. В послойных образцах наблюдались синевато-серые и серо-черные полосы. Границы полос очень расплывчаты. На фоне серовато-синих участков (сернистой меди) иногда замечались прожилки сине-голубого цвета. Последние в отраженном поляризованном свете поляризовали от розовато-серого до голубовато-серого, весьма напоминая поляризацию ковеллина, но по травлению от него отличались. Подобно халькозину серо-голубой минерал вскипает от HNO_3 и HCl .

Сернистое железо под давлением до 25000 атм очень сильно спрессовывалось. Под микроскопом отполированные поверхности лепешки состояли из крупных (до 1 мм) и мелких (меньше 0.1 мм) округлых образований. Промежутки между последними были заполнены плотной мелкозернистой массой (фиг. 13). Округлые участки серовато-розового цвета



Фиг. 12. Металлическая обойма для экспериментов с порошками.

легко чертятся иглой и травятся кислотами. Минерал по свойствам сходен с троилитом.

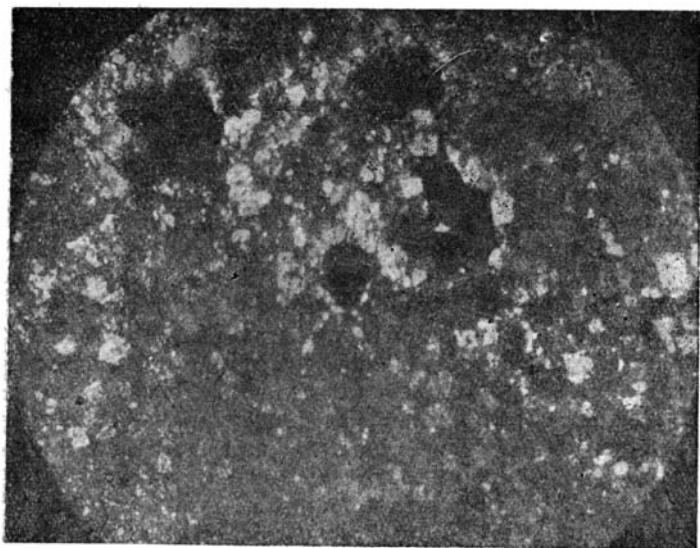
Порошок сернистого свинца подвергался давлению в 13 700 и 24 180 атм. Как в первом, так и во втором случае порошок спрессовывался в плотную лепешку с ясно выраженным металлическим блеском.



Фиг. 13. Структура сернистого железа, полученная под влиянием давления до 25 000 атм. $\times 80$.

Сланцеватость лепешки в направлении, перпендикулярном давлению, была выражена довольно хорошо. При микроскопическом изучении полированных поверхностей, перпендикулярных давлению, наблюдались крупные (1—2 мм) округлые участки, промежутки между которыми были выполнены материалом губчатого строения. При травлении округлых участков бромисто водородной кислотой обнаружилась мелкокристаллическая структура последних. Кристаллики преимущественно кубических и треугольных сечений. При травлении кристалликов HNO_3 происходит мгновенное вскипание; по снятии капли поверхность становится черной травленной, с ирризирующими каемками; от HCl поверхность

мгновенно делается коричневой; KCN не действует на кристаллики; при действии FeCl_3 появляется коричневая ирризирующая



Фиг. 14. Перекристаллизованный под давлением сернистый свинец. Белые кубики — кристаллики галенита. $\times 340$.

пленка. Все эти свойства присущи природному галениту, и, повидимому, полученные кристаллики сернистого свинца, перекристаллизованные под влиянием давления, можно назвать также галенитом (фиг. 14).

Наши экспериментальные исследования позволили выяснить наиболее благоприятные условия опытов: во-первых, нужно иметь формочку из высококачественной вольфрамовой или хромовой стали, выдерживающей давления, значительно превышающие 30 000 атм; во-вторых, опыты необходимо вести при высоких температурах, для чего формочка должна быть снабжена нагревателем. Для ряда минералов подогрев облегчит перевод их в пластическое состояние и, наверно, даст возможность добиться положительных результатов в изучении условий динамометаморфизма таких минералов, как пирит, блеклая руда, халькопирит и др., требующих очень высоких, трудно достижимых в лаборатории давлений. Экспериментальными работами устанавливается возможность получения искусственных сульфидных минералов под влиянием значительных давлений.

Таковы первые положительные результаты наших экспериментальных исследований в области динамометаморфизма руд.

Достигнутые результаты позволяют уже, хотя бы отчасти, судить о явлениях, происходящих с рудными агрегатами в зоне метаморфизма. Дальнейшая работа в этой области, повидимому, сводится к конкретизации момента перехода материала в пластическое состояние в различных условиях среды, при одностороннем давлении.

При значительных экспериментальных трудностях поставленные задачи могут быть разрешены лишь в течение длительного периода опытов. В процессе постановки последних неизбежны неудачи. Описанные в нашей работе данные — результат исследований в течение целого года.

ЛИТЕРАТУРА

- Adams F. D. An experimental investigation into the action of differential pressure on certain minerals and rocks. Employing the Process suggested by Prof. Kick. Journ. Geol., 1910, 18, 489—525.
- Bauer M. Über das Vorkommen von Gleitflächen am Bleiglanz. N. Jb. Min., 1882, 1, 138—150.
- Bunger M. J. The plastic deformation of ore minerals. Amer. Min., 1928, 13, № 2, 1—17, 35—51.
- Buerger M. J. Translation gliding in crystals. Amer. Min., 1930, 15, № 2, 45—64.
- Lindgren and Irving. The origin of the Rammelsberg ore deposit. Econ. Geol., 1911, 6, № 1, 303—311.
- Mügge. Über künstliche Zwillingsbildung durch Druck am Antimon, Wismuth und Diopsid. N. Jb. Min., 1886, 1, 183—191.
- Über die Plasticität der Eiskrystalle. N. Jb. Min., 1895, 2, 211—228.
- Über Translation und verwandte Erscheinungen in Krystallen. N. Jb. Min., 1898, 1, 1—158.
- Über Translationen am Phosgenit und Bleiglanz. N. Jb. Min., 1914, 1, 43—48.
- Über Translation am Schwefel, Periklas und Kupferkies und einfache Schiebungen am Bournonit, Pyrargirit, Kupferglanz und Silberkupferglanz. N. Jb. Min., 1920, 2, 31.
- Zur Kenntniss der optischen und Kohäsions-Eigenschaften des Manganit. Cbl. Min., 1922, 1—2.
- Veit K. Künstliche Schiebungen und Translationen in Mineralien. N. Jb. Min., 1922, 45, 121.

Институт Геологических Наук АН СССР.
1937

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
С. А. Ю ш к о. Микрохимические реакции, применяемые при изучении рудных минералов под микроскопом	1
С. А. Ю ш к о. Изучение явлений динамометаморфизма в сульфидных рудах (экспериментальные исследования)	29

Редактор издательства Е. А. Чернов

Технический редактор П. А. Савельев

Корректор Л. М. Шиловецова

Сдано в набор 27/XII 1939 г. Подп. к печ. 26/IV 1940 г. Формат 70 × 108 см. Объем 2¹/₄ печ. л. В 1 п. л. 58000 зн. Уч.-изд. л. Тираж 800 экз. А 26027 РИСО № 918.
АНИ № 1188. Заказ № 5.

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

Цена 2 руб. 50 коп.

К - 771