

**НОВЫЕ ДАННЫЕ
ПО МИНЕРАЛОГИИ
И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ
МЕТОДАМ
ИССЛЕДОВАНИЙ**



МОСКВА-1977

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ
И КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

550.8.4549

НОВЫЕ ДАННЫЕ
ПО МИНЕРАЛОГИИ
И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ
МЕТОДАМ
ИССЛЕДОВАНИЙ



МОСКВА-1977

УДК 549.54

Новые данные по минералогии и минералогическим методам исследований. Изд. ИМГРЭ, 1977 г.

В сборнике рассмотрены редкометалльные минералы щелочных массивов (бербанкит, келдышит), методы их изучения и анализа.

Ответственный редактор

Е.И. Семенов

Р. П. Тихоненкова,
Н. Г. Думяшкая,
М. Е. Казакова

О СТРОНЦИЕВОМ БЕРБАНКИТЕ И ГРУППЕ БЕРБАНКИТА

Бербанкит — редкоземельный карбонат натрия, кальция, стронция и бария является характерным минералом карбонатитов. В последнее время в массивах нефелиновых сиенитов также сделаны его многочисленные находки [3, 8, 10].

В составе бербанкита резко варьируют содержания стронция, бария и редких земель. Наиболее значительно по количеству стронция от всех предшествующих находок отличался бербанкит из микроклинитов Ловозерского массива нефелиновых сиенитов, описанный нами в 1964 году [8]. Позднее близкий к нему по составу бербанкит встречен в Сент-Илере, Канада [10] и в Хибинах [9]. В 1976 г в Хибинском щелочном массиве нами обнаружен бербанкит с еще большим содержанием стронция (табл. I, ан. II-12), представляющий почти крайнюю стронциевую разность бербанкита, реальность образования которой предполагалась [2], исходя из структуры бербанкита. Обогащенный стронцием бербанкит встречен в среднезернистых нефелиновых сиенитах, развитых в кровле Партомчоррского и Куэльпорского апатит-нефелиновых месторождений Хибин. В участках натролитизации и расщелачивания нефелиновых сиенитов встречаются редкие тонкие (до 1 см) прожилки карбонат-флюорит-полевошпатового состава. Бербанкит приурочен к краевым частям этих жилков, где он образует неправильные скопления желтого цвета размером до 0,2-0,5 см в массе натролита, карбоната, темнофиолетового флюорита и биотита.

Сравнение новых и опубликованных химических анализов различных образцов бербанкита показывает наличие его существенно стронциевых, стронциево-бариевых и кальциевых редкоземельных разностей. Намечается выделение крайней бариевой разности бербанкита [11]. Искусственно получен кальциево-стронциевый безредкоземельный бербанкит [10]. Таким образом, намечается целая группа минералов бербанкитового структурного ряда с весьма широкими пределами колебаний содержаний в них стронция, бария, редких земель и кальция. Это предопределяется структурными особенностями бербанкита, допускающими широкие изоморфные замещения [2], которые могут приводить к максимальному обогащению бербанкита каким-

Таблица I

Химический состав минералов группы бербанкита (%)

ОКСИДЫ, КРИСТАЛЛО- ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ	Бербанкит									Стронциевый бербанкит				Кальциевый бербанкит
	I ^x	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Th ₂ O ₃	9,48	15,12	16,22	23,00	20,00	16,15	14,81	18,60	19,84	16,00	13,50	18,95	2,43	14,50
Al ₂ O ₃	0,25	1,05	-	0,03	0,41	-	0,37	-	-	-	-	-	-	0,91
Fe ₂ O ₃	0,03	0,48	0,10	0,22	0,24	0,37	0,19	0,93	-	-	-	-	-	0,23
BaO	13,56	11,62	14,60	7,14	5,49	4,10	9,97	4,76	2,38	2,40	2,41	2,33	11,02	8,39
SiO	19,42	12,86	9,96	6,17	16,60	16,65	18,25	14,10	20,54	31,45	32,68	26,35	32,35	12,43
CaO	13,46	10,86	9,81	12,85	12,38	13,91	6,76	13,60	12,00	6,99	8,05	7,09	12,03	15,12
MgO	0,14	0,35	-	не одн.	0,14	-	0,32	-	-	-	-	сл.	-	-
Na ₂ O	9,69	11,44	12,19	13,67	11,62	11,56	9,81	11,40	14,50	12,00	10,95	14,52	8,30	10,50
K ₂ O	0,15	0,99	0,74	0,22	0,03	0,60	2,35	1,73	-	-	-	сл.	-	-
SiO ₂	0,16	0,19	0,06	0,10	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	32,55	34,30	32,14	35,97	32,40	34,66	32,55	34,40	34,20	34,90	32,20	30,77	33,17	35,70
H ₂ O ⁺	0,18	0,86	2,60	0,25	0,02	1,63	3,94	-	-	-	-	-	-	1,81
Сумма	99,14 ^{xx}	100,23	98,42	99,52	99,70	-	99,32 ^{xx}	-	100,46	100,74	99,85	100,31	99,30	99,80
d	3,54	3,54	-	-	3,58- 3,60	3,39	3,50	3,43	-	3,59	3,57- 3,60	3,60	3,50	-
ne	1,627	1,632	-	-	1,629	1,627	1,629	-	1,628	1,620	1,620	1,618	1,616	1,632
no	1,615	1,620	-	-	1,617	1,616	1,621	-	1,612	1,608	1,608	1,606	1,597	1,620
ao	10,53	10,46	10,53	-	10,43	10,49	10,57	-	-	-	-	-	10,51	-
co	6,47	6,48	6,47	-	6,38	6,40	6,43	-	-	-	-	-	6,52	-
Авторы	[12]	[1]	[1]	[6]	[5]	[4]	[3]	[9]	[9]	Данные авторов				[7]

x Номера анализов;

xx Кроме того: I^x - 0,24% S; 7^x - 0,50% ThO₂.

лисо одним компонентом и появлению его отдельных разновидностей. В связи с этим возникает вопрос — при каких крайних содержаниях того или иного компонента можно выделять разновидности бербанкита? Учитывая значительные колебания различных компонентов в бербанките, наиболее правильно принимать за эти содержания 50% атомных количеств, изоморфно входящих в минерал компонентов. В структуре бербанкита [2], имеющего обобщенную кристаллохимическую формулу $A_6B_6(CO_3)_{10}$, катионы распределены по двум кристаллохимическим позициям: А — Na и Ca; В — Ca, Sr, Ba, TR. При этом кристаллохимические позиции группы А почти на 90% заполнены натрием, и лишь в группе В отмечаются самые различные изоморфные замещения между стронцием, барием, редкими землями и кальцием. В качестве основного классификационного признака при выделении возможных разновидностей среди бербанкита, очевидно, должен быть взят ведущий компонент в группе В, атомное количество которого составляет не менее 50% от суммарного содержания всех компонентов группы. На основе такого принципа, как это видно из табл. I-2, в настоящее время возможно выделить три разновидности бербанкита: стронциевый бербанкит и кальциевый бербанкит, в которых (группа В) резко преобладают над остальными компонентами соответственно стронций и кальций, и собственно бербанкит, в котором ни один из компонентов этой группы не составляет 50%. К стронциевому бербанкиту может быть отнесен (см. табл. I, ан. I0-I3) бербанкит из микроклинитов [8], пегматитов Канады [10], и бербанкит из новых находок в Хибинском щелочном массиве (см. табл. I, ан. I0-II).

Для этой разновидности бербанкита характерно резкое преобладание стронция над остальными компонентами в группе В. Величина отношения стронция к барию варьирует от 4 до 17, при резко неустойчивом и низком содержании бария — от 1,4 до 4,4. Все промежуточные разновидности бербанкита с наиболее резко неустойчивым содержанием всех компонентов (см. табл. I, ан. I-9) нами выделяются как собственно бербанкит. Он наиболее распространен в природных условиях, главным образом в карбонатах. В собственно бербанките ни один из компонентов группы В не составляет 50%, а на долю натрия в кристаллохимической структуре группы А приходится от 65 до 90%. Довольно устойчива лишь величина отношения кальция к остальным компонентам группы В, в среднем равная 0,4. Стронций сос-

Т а б л и ц а 2

Соотношение катионов в группе В в стронциевом бербанките
и бербанките (атомные количества)

Разновидность бербанкита, тип породы	Sr/Ba	Sr/Ca	Sr	Ba	TR	Ca
			Ca+Sr+Ba+TR	Ca+Sr+Ba+TR	Ca+Sr+Ba+TR	Ca+Sr+Ba+TR
Стронциевый бербанкит						
1. Микроклиниты Ловозера [8]	17,0	2,0	0,5	0,05	0,1	0,3
2. Полевшпатовые прожилки, Хибинны (Настоящая работа)	19,0	2,3	0,6	0,03	0,2	0,2
3. Пегматиты нефелиновых сиенитов [10]	4,4	1,4	0,5	0,11	0,02	0,3
4. Флюоритовые прожилки, Хибинны [9]	4,6	2,5				
Бербанкит						
5. Карбонатные прожилки, Хибинны [9]	13,2	0,9	0,4	0,02	0,2	0,4
6. Щелочные метасоматиты, Урал [3]	2,7	1,4	0,3	0,1	0,1	0,4
7. Кальцит-флюоритовые прожилки, Арбарастах [4]	5,9	0,6	0,3	0,04	0,2	0,4
8. Кальцит-доломитовые жилы в Сибири [5]	4,6	0,7	0,3	0,06	0,2	0,4
9. Кальцитовые жилы, Ковдор [1]	1,7	0,6	0,2	0,1	0,2	0,4
10. Кальцит-доломитовые жилы, Ковдор [1]	1,0	0,5	0,2	0,2	0,2	0,4
11. Карбонатизированные фойяиты, Хибинны [9]	4,4	0,5	0,2	0,02	0,2	0,4
12. Кальцит-доломитовые жилы, Ковдор [6]	1,3	0,2	0,1	0,09	0,3	0,48
13. Карбонатиты кальциевые [12]	2,1	0,7	0,3	0,1	0,1	0,4
Кальциевый бербанкит						
14. Карбонатиты в Сибири [7]	2,1	0,4	0,2	0,1	0,2	0,51

тавляет от 20 до 35% в группе В. Величина отношения стронция к барию резко неустойчива (от I до I3) и показывает наличие разностей, переходных к стронциобербанкиту.

К кальциевому бербанкиту относится бербанкит из карбонатов Вост. Сибири [7] (см. табл. I, ан. I4). К нему весьма близок бербанкит из кальцит-доломитовых жил Ковдора (см. табл. I, ан.4). По сравнению с остальными разностями бербанкита в кальциевом бербанките наиболее низкая относительная доля стронция в составе группы В и наиболее резко варьирующее содержание редких земель. Количество стронция незначительно превышает количество бария: отношение стронция к барию равно 1,3-2,1.

Судя по наблюдающейся тенденции изоморфных замещений бария и стронция и исходя из структуры бербанкита, вероятно возможность образования и бариевой разности бербанкита. Находка ее дополнит недостающий бариевый член намечающегося изоморфного ряда: стронциевый бербанкит - бербанкит - бариевый бербанкит. Возможно бариевым бербанкитом окажется бербанкит из доломитов Грин-Ривера [II], в составе которого, по предварительным данным спектрального анализа, барий выступает как главный элемент щелочного и щелочноземельного ряда, а для остальных компонентов приводятся следующие содержания (%): кальций - 1,4; стронций - 3,6; редкие земли - 5,47; натрий - 4,0; калий - 0,1. К сожалению, новые уточненные данные по бербанкиту из Грин-Ривера не публиковались.

Вхождение бария в принципе не должно нарушить структуры бербанкита, хотя можно допустить, что очень большой ионный радиус иона бария (1,34 А) может вызвать напряжения и понизить устойчивость структурного типа. В этом же направлении должно действовать и очень большое содержание Са в группе В, так как радиус Са (0,99 А) слишком мал для крупного В-полиэдра. По-видимому, количество Са здесь должно быть ограничено примерно двумя атомами на полную кристаллохимическую формулу.

Таким образом, наиболее устойчивыми являются стронциевый бербанкит и бербанкит, что и подтверждается их многочисленными находками в природных условиях.

Исходя из принятого нами классификационного принципа, невозможно выделение редкоземельной разности бербанкита. Это ограничено возможным вхождением [2] лишь двух атомов редких земель на полную кристаллохимическую формулу бербанкита $A_6B_6(CO_3)_{10}$, что составляет 33% от общего количества атомов группы В (или примерно 22% весовых в валовом составе минерала).

Как нами указывалось [8], в бербанките – минерале с переменным содержанием редких земель, бария и стронция отмечается достаточно сложный характер зависимости физических свойств бербанкита от его состава.

Т а б л и ц а 3

Параметры гексагональной ячейки бербанкитов различного состава

Кристаллохимическая формула	Параметры		Литературный источник
	a_0	c_0	
$(Na_4Ca_2)(Ca_2Sr_4)(CO_3)_{10}^X$	10,477	6,456	[10]
$(Na_{4,8}Ca_{1,2})(Ca_{0,6}Sr_{4,1}Ba_{0,2}TR_{4,0})(CO_3)_{10}$	10,52	6,44	Исследование авторов
$(Na_{5,0}Ca_{1,0})(Ca_{0,6}Sr_{4,0}Ba_{0,2}TR_{1,8})(CO_3)_{10}$	10,54	6,47	То же
$(Na_{3,6}Ca_{2,3})(Ca_{0,5}Sr_{4,1}Ba_{1,0}TR_{0,2})(CO_3)_{10}$	10,514	6,520	[10]
$(Na_{4,2}Ca_{1,8})(Ca_{1,4}Sr_{2,5}Ba_{1,2}TR_{0,2})(CO_3)_{10}$	10,53	6,47	[12]
$(Na_{5,5}Ca_{0,5})(Ca_{1,9}Sr_{1,3}Ba_{1,3}TR_{1,3})(CO_3)_{10}$	10,52	6,51	[2]

X Синтетический образец

В табл.3 имеющиеся к настоящему времени проанализированные образцы бербанкита расположены в порядке возрастания содержания бария. Приводимые данные указывают на то, что зависимость параметров ячейки бербанкита от состава не подчиняется строгой закономерности. Это связано со сложным характером изоморфных замещений, при котором в В-расположении могут статистически распределяться до четырех ведущих элементов, атомы которых достаточно резко различаются по своему ионному радиусу (от 0,99 Å у иона Ca до 1,34 у иона Ba). Разные комбинации и соотношения названных элементов могут создавать в итоге и близкие значения параметров ячейки, что исключает возможность прогноза состава по кристаллохимическим данным.

В табл.4 помещены результаты расчетов рентгенограмм порошка бербанкитов различных месторождений, а также одного синтетического образца [9]. Хорошо видно, что приводимые данные надежно сопоставляются друг с другом, несмотря на отсутствие отдельных слабых дебаевских линий в дифракционных картинах тех или иных конкретных образцов. Несколько неожиданным представ-

Таблица 4

Междоузловые расстояния минералов группы берберникита

Параметры кристаллической решетки	Наблюдения авторов		[12]	[10]	[10]					
	(см. II, табл. I)	обр. (см. 10 тыс. I)								
	РКУ-114 λ Cu, Ni - фильтр Внутр. стандарт λ Cs	Дифрактометр λ Fe, Ni - фильтр Внутр. стандарт λ Cs		Камера φ II4,6 мм λ Cu	Камера φ II4,6 (синтез) Ческий					
	Внутренний стандарт - Si									
<i>h, k, l</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)
100	2	8,80	3	9,13	2	9,10	2	9,103	2	9,086
110; 101	5	5,30	6	5,29	5	5,26	5	5,276	5	5,238
200	1,5	4,51	4	4,57	1	4,56	2	4,533	1	4,538
201	6	3,69	5	3,74	5	3,719	5	3,732	6	3,713
210	-	-	1,5	3,44	1	3,431	2	3,444	1	3,430
002	3	3,22	4,5	3,24	2	3,240	3	3,258	1	3,230
211; 300	7	3,028	8	3,045	6	3,034	8	3,041	8	3,027
112; 301	3	2,740	3	2,756	3	2,748	4	2,754	4	2,740
202	-	-	-	-	-	-	8	2,651	10	2,629
220	10	2,617	10	2,637	10	2,630	10	2,631	10	2,621
-	-	-	-	-	0,5	2,524	-	-	-	-
311	1	2,350	2	2,359	1	2,350	1	2,354	2	2,344
400	1	2,276	1	2,283	1	2,272	0,5	2,278	1	2,268
302	1	2,206	1	2,218	1	2,213	0,5	2,220	1	2,209
401	6	2,141	6	2,152	5	2,145	5	2,150	6	2,139
103	2	2,090	2	2,100	1	2,100	0,5	2,112	2	2,094
222	3	2,020	3	2,042	2	2,040	3	2,046	2	2,034
410; 321	3	1,991	3	1,989	2	1,986	2	1,989	4	1,982
203	3	1,949	3	1,952	2	1,951	2	1,960	2	1,945
-	-	-	-	-	0,5	1,896	-	-	-	-
402	2	1,860	1,5	1,864	1	1,860	2	1,867	2	1,856
213	-	-	-	-	0,5	1,827	0,5	1,837	-	-
322; 501	4	1,752	3	1,757	3	1,754	3	1,756	4	1,748
412	-	-	-	-	0,5	1,691	0,5	1,698	-	-
421	3	1,661	3	1,665	3	1,662	3	1,664	4	1,657
-	-	-	-	-	0,5	1,640	-	-	-	-
-	-	-	-	-	0,5	1,619	-	-	-	-
511	2	1,586	-	-	1	1,585	0,5	1,586	1	1,580
403	2	1,562	2	1,555	1	1,566	0,5	1,570	1	1,561
204	-	-	-	-	0,5	1,525	0,5	1,537	-	-
422; 600	1	1,521	-	-	1	1,518	0,5	1,520	2	1,513
-	-	-	-	-	0,5	1,499	-	-	-	-
431; 520	1	1,461	2	1,461	1	1,458	0,5	1,460	2	1,453
a_0 (Å)	10,52		10,54		10,53		10,514		10,477	
c_0 (Å)	6,44		6,47		6,47		6,520		6,456	

Таблица 5

Физические свойства минералов группы берберникита

Разновидность	Цвет	Кристаллы	Показатели				
			n_o	n_e	d	диаметры a_0 c_0	
Спонтанный берберникит	Желтый, светло-желтый, (бледно-розовый)	Несовершенные кристаллы ромбоэдрического вида, удлиненно-призматические	1,616	1,597	3,50	10,51	6,44
			1,618	1,606	3,60	10,52	6,52
Синтетический берберникит			1,615	1,596	3,25	-	-
Берберникит	Розовый, желтый, лимонно-желтый, зеленовато-желтый	Гексагональные призмы, призматические отщеповидные радикально-лучистые сростки	1,627	1,615	3,39	10,43	6,38
			1,635	1,623	3,56	10,52	6,51

В скобках - редко встречается.

ляется лишь расщепление наиболее сильной линии с $d \sim 2,6 \text{ \AA}$ [10]. Данный факт не отмечался ранее и не подтвержден нами на образцах стронциобербанкита. Отметим, что при индицировании дебаевских линий использованы как собственные данные, так и результаты [10]. Для линий, наблюдавшихся только в самой первой зарубежной работе по кристаллохимическому исследованию бербанкита [12] и не отмечавшихся позднее, индексы не приводятся. Можно говорить лишь о намечающейся тенденции увеличения размеров ячейки при вхождении в структуру бербанкита бария. Намечается прямая зависимость параметра C от атомного количества бария для тех образцов, у которых величина отношения стронция к барию близка к 1 или незначительно превышает ее.

Наиболее четко проявлено лишь уменьшение показателей преломления у стронциевого бербанкита по сравнению с остальными разностями (табл. 5). Для бариевого бербанкита, полученного в эксперименте [10], указывается увеличение параметра и показателей преломления, но вследствие малого размера образующегося бербанкитового комплекса, находящегося в сростках с другими минералами, точные константы для бариевого бербанкита не определены.

Весьма характерно, что стронциевый бербанкит обнаружен в наиболее поздних гидротермальных образованиях: микроклиниты среди фенитов Ловозера [8], флюоритовые [9] и полевошпатовые прожилки в Хибинском массиве, секущие нефелиновые сиениты и пегматиты, анальцим-натролитовые скопления в пегматитах нефелиновых сиенитов [10] Канады. В карбонатитовых комплексах также наиболее обогащен стронцием бербанкит из самых поздних кальцит-флюоритовых прожилков [4], секущих кальцитовые карбонатиты. Появление крайних стронциевых разностей бербанкита вероятно обязано широко развитому в природных условиях явлению очищения решетки минерала от изоморфных примесей при понижении температуры. В относительно низкотемпературных поздних щелочных метасоматитах наиболее вероятна находка и крайней бариевой разности бербанкита.

Таким образом, на поздних гидротермальных стадиях в массивах нефелиновых сиенитов образуется стронциевая разновидность бербанкита, близкая почти предельному насыщению стронцием и натрием. Возможны находки и предельно бариевой разности бербанкита.

Необходимо выделять группу минералов бербанкитового структурного типа, представленную двумя подгруппами: природного Ba-Sr

-стронциевого редкоземельного и искусственного безредкоземельного Са-стронциевого бербанкита. Намечаются изоморфные ряды: стронциевый бербанкит - бербанкит - бариевый бербанкит и бербанкит - кальциевый бербанкит.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бородин Л.С., Капустин Ю.Л., Капитонова Т. Бербанкит - первая находка в СССР, - Докл. АН СССР, 1962, т.147, № 2.

2. Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. О кристаллической структуре бербанкита. - Кристаллография, 1967, 12, № 1.

3. Еськова Е.М., Вфимов А.Ф. О находке бербанкита в щелочных метасоматитах Урала. В сб. "Новые данные о минералах СССР". - Труды Мин.музея АН СССР, 1969, вып.19.

4. Жабин А.Г., Шумяцкая Н.Г., Самсонова Н.С. Бербанкит из карбонатитового комплекса Арбарастах (Якутия). В сб. "Новые данные о минералах СССР". - Труды Мин.музея АН СССР, 1971, вып.20.

5. Здорик Т.В. Бербанкит и продукты его изменения. В сб. "Новые данные о минералах СССР". - Труды Мин.музея АН СССР, 1966, вып.16.

6. Кухаренко А.А., Орлова М.П. и др. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского п-ва и Сев.Карелии. "Недра, 1965.

7. Пожарицкая Л.К., Самойлов В.С. Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. "Наука", М., 1972.

8. Тихоненкова Р.П., Казакова М.Е. Первая находка бербанкита в массивах нефелиновых сиенитов. В сб. "Минералогия и генетические особенности щелочных пород". "Наука", М., 1964.

9. Тихоненкова Р.П. Sr-Tl-бербанкит из Хибинского массива. В сб. "Новые данные по минералогии и геохимии редких элементов", "Наука", М., 1974.

10. Chen T.T., Chao G.Y. Burbankite from Mont St. Hilaire, Quebec, - *Comad. Miner.*, 1974, v. 12, p.5.

11. Milton Ch., Ingram B., Clark J.R., Dwornic E.J. Mckelveyite, a new hydrous sodium barium rare-earth uranium carbonate mineral from Green River formation Wyoming. - *Amer. Miner.*, 1965, v.50, N516.

12. Pecora W.T., Kerr J.H. Burbankite and calkin-site, two new carbonate minerals from Montana. - *Amer. Miner.*, 1953, v. 38.

Е.И. Семенов,
Е.П. Зарубеева

СТОИМОСТНАЯ ОЦЕНКА ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Широко распространенные щелочные горные массивы с практически неограниченными запасами можно рассматривать как уникальные комплексные редкометалльные месторождения. При сравнении примерной ценности одной тонны нефелиновых сиенитов гренландского типа (луавриты, какортокиты, эвдиалитовые и мурманитовые луавриты) и щелочных гранитов Казахстана доля различных пород (долл.т) составляет: какортокиты - 1265 д., граниты - 1171, мурманиты - 1025, эвдиалитовые луавриты - 934 и луавриты - 650. Средняя "кларковская" ценность 1 т пород земной коры - 155 долл. - в 8,2-4,2 раза меньше. Для всех компонентов пород рассчитывалась минимальная ценность их наиболее распространенных промпродуктов (NaCl , CaF_2 , Na_2SO_4 , суперфосфат) при обычной степени чистоты (металлов). Природная ценность редких элементов (Li, Rb, Cs, Be, Sr, TR, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, Ga, Ti) составляет 86-95% от общей ценности щелочных пород и лишь 33% от "кларковской" ценности. Наибольший удельный вес (1%) в природной ценности 1 т щелочных пород принадлежит следующим редким элементам: Zr, Ga, Nb, Rb, Hf, TR(Ti). Приводим их распределение (%) в общей сумме редких элементов по породам.

Эвдиалитовые луавриты: Zr-65,7, Nb-5,63, Rb-5,42, Hf-4,81, Ga-4,81, Ti-2,25, TR-I,89%;

мурманитовые луавриты: Zr-67,5, Rb-5,76, Ga-5,11, Nb-4,78%, Hf-4,49, Ti-2,17, TR-I,87%;

луавриты: Zr-43,8%, Rb-15,9%, Ga-12,6%, TR-4,53, Nb-4,04%;

какортокиты: Ga-54,5, Zr-26,8, Rb-4,86, Nb-3,18, Hf-2,27%;

щелочные граниты: Zr-60,5, Rb-17,7%, Nb-5,98, TR-4,6, Hf-2,39%.

Реальную ценность эти породы (особенно по сравнению с кларковыми) могут составить на другие редкие элементы (U, Th, Ta, Mo, Li) и главные - Al, Mn, Fe учитывая их гораздо более высокие содержания). В будущем разработка пород подобных массивов на полный комплекс РЗ может представлять значительный интерес (особенно, при химической, плазменной и другой переработке без детального обогащения).

Таблица

Стоимость горных пород (долл/т)

Элементы	Бадделитовые дулариты			Урманитовые дулариты			Дулариты			Квартоциты			Щелочные граниты			Земная кора			Цена долл/кг
	содержание, %	стоимость	%	содержание	стоимость	%	содержание	стоимость	%	содержание	стоимость	%	содержание	стоимость	%	содержание	стоимость	%	
Li	0,068	1,224	0,13	0,133	2,39	0,23	0,31	5,58	0,86	0,262	4,716	0,37	0,38	6,84	0,585	0,032	0,576	0,372	18,0
Na	70,9	1,871	0,19	30,7	1,51	0,147	86,0	2,145	0,33	76,8	1,925	0,152	26,9	0,723	0,062	25,0	0,625	0,405	н
K	40,0	1,520	0,16	35,1	1,334	0,13	33,5	1,27	0,195	36,8	1,470	0,116	27,1	1,08	0,088	25,0	0,950	0,613	н
Ca	0,23	50,6	5,42	0,27	59,4	5,76	0,47	103,4	15,9	0,28	61,6	4,86	0,94	206,8	17,7	0,15	33,0	21,3	202,0
Sr	0,0021	0,462	0,05	0,0008	0,176	0,1	0,0085	1,87	0,288	0,013	2,86	0,226	-	-	-	0,0037	0,814	0,525	202,0
Be	0,0107	1,348	0,14	0,0135	1,901	0,165	0,03	3,78	0,583	0,031	3,906	0,31	0,026	3,276	0,28	0,0038	0,479	0,31	126,0
Mg	6,8	4,76	0,51	5,9	4,130	0,40	2,2	1,54	0,237	3,12	2,184	0,172	2,52	1,764	0,15	18,7	13,09	8,46	0,7
Si	12,9	0,129	0,014	9,9	0,099	0,009	7,8	0,078	0,012	15,3	0,153	0,01	23,1	0,231	0,02	29,6	0,296	0,19	0,01
Ba	1,3	0,071	0,007	1,2	0,066	0,006	0,047	0,026	0,004	0,062	0,003	-	-	-	-	0,34	0,019	0,012	н
Va	0,7	0,026	0,003	0,6	0,022	0,002	0,09	0,003	-	0,191	0,007	-	-	-	-	0,65	0,024	0,015	н
Al	82,4	61,8	6,62	86,0	49,5	4,83	93,1	69,825	10,8	76,6	97,45	4,54	60,3	45,225	3,86	80,5	60,375	38,8	0,75
Ti	2,2	17,6	1,89	2,4	19,2	1,87	3,68	29,44	4,53	1,55	12,4	0,98	6,74	53,92	4,6	0,2	1,6	1,06	8,0
Fe	8,4	21,0	2,25	8,9	22,25	2,17	2,07	5,175	0,8	1,82	4,55	0,35	2,2	5,5	0,47	4,5	11,25	7,24	2,5
Zn	10,2	612,0	65,7	11,57	694,2	87,5	4,735	284,1	43,8	5,63	337,8	26,8	11,82	709,2	60,5	0,17	10,2	6,58	60,0
Hf	0,225	45,0	4,81	0,23	46,0	4,49	0,097	19,4	2,98	0,144	28,8	2,27	0,14	28,0	2,39	0,001	0,2	0,129	200,0
Th	0,043	2,15	0,23	0,094	4,7	0,46	0,088	1,9	0,293	0,033	1,65	0,13	-	-	-	0,013	0,65	0,42	50,0
U	0,019	0,304	0,032	0,043	0,688	0,067	0,062	0,992	0,155	0,026	0,182	0,014	-	-	-	0,013	0,208	0,134	16,0
P	0,43	0,023	0,002	0,66	0,036	0,003	0,214	0,011	0,002	0,18	0,01	-	-	-	-	0,93	0,05	0,032	н
Nb	1,053	52,65	5,63	0,98	49,0	4,78	0,525	26,25	4,04	0,803	40,15	3,18	1,4	70,0	5,98	0,02	1,0	0,644	50,0
Ta	0,094	5,64	0,60	0,085	5,1	0,496	0,032	1,92	0,296	0,038	2,28	0,18	0,12	7,2	0,615	0,0025	0,15	0,0	60,0
Mo	0,0012	0,0084	-	0,0016	0,011	-	0,014	0,098	0,015	0,0026	0,0182	0,001	-	-	-	0,001	0,007	0,004	7,0
Mn	3,6	2,52	0,27	7,5	3,25	0,51	1,9	1,33	0,205	2,86	2,002	0,158	1,2	0,84	0,072	1,0	0,7	0,45	0,7
Fe	61,8	5,995	0,64	64,2	6,227	0,601	70,3	6,819	1,05	91,9	8,914	0,705	36,2	3,511	0,3	46,5	4,51	2,92	0,197
Zn	0,26	0,166	0,0178	1,0	0,640	0,062	0,87	0,557	0,085	0,47	0,306	0,024	-	-	-	0,083	0,053	0,034	0,64
Ga	0,06	45,0	4,81	0,07	52,5	5,11	0,109	81,75	12,6	0,92	890,0	54,5	0,035	26,25	2,26	0,019	14,25	9,19	750,0
Tl	0,0006	0,0102	-	0,0012	0,02	0,002	0,00305	0,0519	0,008	0,0028	0,0476	0,004	-	-	-	0,019	0,017	0,011	17,0
Pb	0,002	0,0058	-	0,0088	0,026	0,002	0,225	0,0653	0,01	0,105	0,0305	0,003	-	-	-	0,016	0,005	0,003	0,29
F	1,8	0,18	0,019	0,9	0,09	0,009	2,1	0,21	0,032	3,3	0,33	0,026	3,0	0,3	0,026	0,66	0,066	0,042	н
Pb		933,96			1025,27			649,58			1265,74			1170,61			155,164		
		833,76 (89,4%)			934,45 (91%)			559,47 (86%)			1186,21 (93,8%)			1111,49 (95%)			51,96 (33,5%)		

н Коэффициент пересчета 2,5 NaCl - 0,01 д/кг; 1,9 KCl - 0,02; 2,1 SrSO₄ - 0,026; 1,7 BaSO₄ - 0,022; 2,0 CaF₂ - 0,05; 5,4 Ca₃(PO₄)₂ - 0,01.

xx Содержание кг/т.

А. П. Хомяков, М. Е. Казакова, Т. А. Абрамова,
Р. А. Александрова, В. В. Капцов

ПОВЕДЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КЕЛДЫШИТА ПРИ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКЕ

Среди природных силикатов циркония с типовой формулой $A_2^+Zr[Si_2O_7]$ известны три натриевые фазы [4,5] — одна безводная (паракекдышит $Na_2Zr[Si_2O_7]$) и две гидратированные (келдышит $Na_3HZr_2[Si_2O_7]_2 \cdot nH_2O$ и фаза IV $NaHZr[Si_2O_7] \cdot mH_2O$), развивающиеся в виде псевдоморфоз по паракекдышиту. Соотношения между указанными фазами остаются недостаточно выясненными из-за отсутствия данных о кристаллической структуре фазы IV. Однако предполагается, что она однотипна со структурой изученных аналогов.

Согласно А. А. Воронкову с соавторами и А. Д. Халилову с соавторами [1,2], основу строения паракекдышита и келдышита составляет трехмерный каркас из изолированных Zr-октаэдров и диортогруппы Si_2O_7 , в котором все "немостиковые" атомы кислорода диортогрупп одновременно являются вершинами Zr-октаэдров. Каркас содержит два типа крупных пустот, заселенных в структуре паракекдышита атомами Na_I и Na_{II} . У келдышита, в отличие от паракекдышита, отсутствует атом Na_I , позиция последнего вакантна, и для компенсации отрицательного заряда каркаса в структуру внедряются атомы водорода. Полученная в результате структурной расшифровки формула келдышита $NaZr[Si_2O_6OH]$ отличается от формулы, рассчитанной непосредственно из данных химического анализа, более низким содержанием натрия (два атома вместо трех на ячейку). Возможной причиной указанного несоответствия является статистическое распределение 1/3 атомов Na, не фиксируемых структурным анализом.

Выяснению соотношений между минералами группы келдышита способствовало исследование их поведения в растворах кислот. Уже первые качественные опыты обнаружили резкое различие кислотостойкости минералов. Оказалось, что паракекдышит полностью разлагается на холоду 10-процентными растворами HCl, HNO₃ и H₂SO₄ с выделением геля SiO₂, в то время как фаза IV при аналогичной обработке сохраняет свою устойчивость. Что касается келдышита, то он в тех же условиях переходит в соединение, идентичное фазе IV по рентгенограмме порошка.

Устойчивость фазы IV столь высока, что даже длительная (до двух недель) обработка подогретыми 20-30-процентными кислотами не приводит к ее полному разложению. По мере обработки наблюдае-

тся значительное, но плавное снижение показателей преломления минерала (n_g от 1,72 до 1,58, n_p от 1,67 до 1,53). Однако во всем этом интервале он сохраняет высокую анизотропию оптических свойств и дает четкие дебаеграммы фазы IV. Конечным продуктом изменения является изотропное вещество с показателем преломления около 1,46 (вероятно, гидроксид кремния). Исследование зерен в иммерсионных препаратах показало, что процесс изменения распространяется одновременно на весь их объем без возникновения какой-либо зональности. При этом внешняя форма и размеры исходных зерен, особенности их внутреннего строения (расположение полисинтетических двойников и т.п.) наследуются продуктом изменения.

Для установления количественных закономерностей выполнена серия опытов, в ходе которых навеска минерала 0,95 г последовательно обрабатывалась 3% раствором HCl. В соответствии с рентгенографическими данными исходный материал представлял собой продукт неполного замещения келдышита (20–30%) фазой IV (70–80%) и содержал незначительную механическую примесь циркона, эгирина и паракелдышита. Нерастертый материал (класс – 0,25 мм) помещали в коническую колбу, добавляли 50 мл 3% раствора HCl, закрывали часовым стеклом и нагревали на электроплитке до температуры кипения, непрерывно помешивая. Продолжительность опытов составляла от 30 мин до 1 часа. По охлаждению растворимую часть минерала отфильтровывали через плотный фильтр и анализировали на содержание основных компонентов: SiO_2 и ZrO_2 определялись химическим весовым методом (М.Е.Казакова), Na_2O – методом пламенной фотометрии (Т.А.Абрамова). Часть твердой фазы, осевшей на фильтре, подвергалась оптическому и рентгенографическому исследованию (Р.А.Александрова, В.В.Капцов).

В ходе двухнедельного эксперимента выполнено 10 опытов, результаты которых отражены в табл. I и 2. К концу эксперимента навеска минерала уменьшилась до 100 мг в связи с частичным растворением, переизмельчением и потерями на фильтре. Одновременно несколько возрасла загрязненность материала цирконом, обладающим более высокой механической и химической стойкостью. Обработанный материал имел рентгенограмму порошка фазы IV, более четкую, чем у исходного материала, и отличался от исходного материала отсутствием линий келдышита.

Как следует из полученных данных, в результате кислотной обработки исходный материал подвергся существенной гидратации и

декатнионированию. Наиболее резкое изменение состава твердой фазы произошло в течение первого 30-минутного опыта, когда количество перешедшего в раствор натрия значительно превысило эквивалентное количество циркония и кремния в их наиболее богатом щелочами соединении - паракелдышите $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]$. В последующих опытах количество перешедшего в раствор натрия, циркония и кремния было существенно иным и приближалось к соотношению этих компонентов в наиболее бедном щелочами соединении - фазе IV $\text{NaNZr}[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Т а б л и ц а I

Химический состав концентрата келдышита в исходном (1) и декатионированном (2) состояниях (вес.%)

Компоненты	1	2	
ZrO ₂	42,80	45,50	40,9
SiO ₂	39,94	40,67	39,8
TiO ₂	Следы	Следы	-
Al ₂ O ₃	0,40	-	-
Fe ₂ O ₃	0,32	0,46	-
MgO	Следы	Следы	-
CaO	0,77	0,50	-
Na ₂ O	12,05	7,25	10,3
K ₂ O	0,11	-	-
H ₂ O	3,50	5,00	9,0
Сумма	99,89	99,38	100,0

Аналитик М. Е. Казакова

Приближенные формулы (при $\text{Si} + \text{Zr} = 3$):

1. $\text{Na}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{Na}_{0,7}\text{H}_{1,3}\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$.

Возможной причиной избирательного перехода компонентов в солянокислую вытяжку за время первого опыта является особое положение в структуре келдышита того самого "третьего атома" натрия (см. выше), который, будучи необходимой составной частью конституции минерала, не фиксируется структурным анализом. Слабая химическая связь 1/3 щелочных атомов со структурой келдышита объясняет его низкую устойчивость и способность легко замещаться более глубоко декатионированным соединением состава $\text{NaNZr}[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Не случайно из двух гидратированных цирконосиликатов более широ-

Т а б л и ц а 2

Состав жидкой фазы после обработки келдышита
3% HCl (вес.проценты в расчете на исходную
навеску минерала 0,95 г)

№ опыта	Время обработки, мин.	Вес. %			Атомные отношения Na:Zr:Si (Si+Zr=3)
		Na ₂ O	ZrO ₂	SiO ₂	
1	30	3,35	5,52	4,60	2,67:1,11:1,89
2	30	0,19	1,20	1,12	0,65:1,04:1,96
3	30	0,19	1,00	1,00	0,74:0,98:2,02
4	30	0,38	1,80	1,75	0,84:1,00:2,00
5	30	0,44	1,57	1,50	1,13:1,01:1,99
6	30	0,27	-	-	
7	30	0,47	-	-	
8	60	0,45	-	-	
9	60	0,41	-	-	
10	60	0,39	1,60	1,50	0,99:1,03:1,97

ким распространением в природе пользуется фаза IV. Она установлена в щелочных массивах Кольского полуострова (Хибин, Ловозеро) и в нефелин-сиенитовых пегматитах Южной Норвегии, в то время как собственно келдышит известен лишь в некоторых породах Ловозерского массива и является минералогической редкостью [3,6].

Естественная последовательность образования минералов данной группы может быть представлена эволюционным рядом паракелдышит → келдышит → фаза IV. Паракелдышит - высокотемпературный первичный минерал пород и пегматитов, кристаллизующихся из обогащенных щелочами, летучими и редкими элементами агпаитовых расплавов-растворов. Келдышит и фаза IV - продукты стадийного изменения паракелдышита в эпитермальных и гипертенных условиях.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. О кристаллической структуре новой природной модификации Na₂Zr[Si₂O₇]. - Журн. структур. химии, т. II, 1970, № 5, стр. 932.
2. Халилов А.Д., Хомяков А.П., Махмудов С.А. Кристаллическая структура келдышита NaZr[Si₂O₆OH]. - Докл. АН СССР, т. 238, № 3, 1978, стр. 69.

3. Хомяков А.П. Новые данные о минералах группы келдышита. В кн. "Новые данные о минералах СССР", вып.25, "Наука", 1976, стр.90.

4. Хомяков А.П. Паракелдышит - новый минерал. - Докл. АН СССР, т.237, 1977, № 3, стр.703.

5. Хомяков А.П., Воронков А.А., Казакова М.Е., Власова Е.В., Смольянинова Н.Н. Исследование минералов группы келдышита. В кн. "Новые данные о минералах СССР", вып.24, "Наука", 1975, стр.120.

6. Raade G., Mladeck M. H. Parakeldyshite from Norway. - *Can. Mineral.*, v. 15, N 1, 1977, p. 102.

ПРИМЕНЕНИЕ МАЛОГО КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОДА
И РЕАКЦИИ ИОДИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ТОЧНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТАХ

В связи с развитием нового направления современной геохимии — геохимии минералов — требуется широкое изучение распределения редких, рассеянных и рудных элементов не только в породах и рудах, но и в породообразующих и акцессорных минералах различных классов: силикатах, окислах, сульфидах, фосфатах, карбонатах. Детальное изучение распределения элементов-примесей в мономинеральных фракциях позволяет производить балансовую оценку пород и руд на редкие элементы; изучать корреляционные связи между элементами, а также использовать эти данные для уточнения и оценки средних содержаний редких и рассеянных элементов в минералах. Достоверные данные о распределении редких элементов в породах и минералах могут быть получены только в результате применения методов количественного анализа с коэффициентом вариации $V=5\pm 25\%$, в частности, спектрального.

Целью настоящей работы было создание методов группового количественного спектрального определения геохимически связанных групп элементов, в первую очередь тех из них, которые наиболее характерны для изучаемых минералов и вмещающих эти минералы пород и руд, например, Nb, Ta, TR в вольфрамитах [9,17], TR, Hf, Nb, Ta в цирконах; халькофильные элементы в силикатах различных подклассов и сульфидах.

Применение групповых методов количественного анализа повышает результативность и качество исследований, а следовательно, эффективность как аналитических, так и геохимических работ.

Изучение условий спектрального определения большой группы халькофильных элементов (In, Tl, Ga, Pb, Ag, Sn, Bi, Cu, Ge, Cd, Sb, Zn, As, Hg, Te) в малом камерном электроде в виде их иодидов было предпринято с целью разработки количественного ($V=10\pm 20\%$) варианта группового метода спектрального анализа. Такой метод необходим для комплексного изучения распределения халькофильных^I элементов-примесей в природных силикатах (кварце, поле-

^I Далее халькофильные элементы — х.э.

вых шпатах, амфиболах, слюдах и др. минералах).

Основанием к совместному определению х.э. из одной навески пробы явилось их природное геохимическое сродство и поведение в угольной дуге, т.е. прежде всего свойство летучести иодидов х.э. Известно, что иодиды х.э. имеют низкие температуры кипения и легко диссоциируют при температуре плазмы дуги (табл. I).

Требования к чувствительности метода основывались на кларковых (средних) содержаниях х.э. в породах, приведенных в табл. 2. В этой же таблице даны известные средние содержания х.э. для порообразующих минералов группы силикатов [15, 34].

Из таблицы видно, что для большинства редких элементов требуется предел обнаружения 10^{-5} - $10^{-4}\%$ (исключение составляют серебро и висмут - $n \cdot 10^{-6}\%$). Такую чувствительность метода при анализе порошковых проб в угольной дуге можно получить, сочетая фракционированное испарение [23] с большими навесками вещества (0,5-1,5 г).

Перевод соединений в низкокипящие, летучие формы проводят, осуществляя направленные высокотемпературные реакции в кратере электрода в присутствии химически активных реагентов. Для усиления эффекта фракционированного поступления элементов, по отношению к элементам основы, применяют носители, а для стабилизации условий испарения и возбуждения - буферные смеси. При анализе минерального сырья буферные смеси используют также для устранения влияния состава проб (матричного эффекта) на результаты анализа.

В практике спектрального анализа особо чистых и природных веществ реакцию иодирования широко применяют для повышения чувствительности определения отдельных х.э. или их небольших групп. В качестве химически активных реагентов применяют иодиды металлов: CdI_2 , PbI_2 , AgI и др. [6, 12, 18, 19, 37], или металлический иод [13, 32]. В наших исследованиях был применен иодистый метилен - CH_2I_2 - реагент, в котором отсутствует катион металла. Работать с CH_2I_2 менее опасно, чем с металлическим иодом или его спиртовым раствором. CH_2I_2 - жидкость с большим удельным весом. Это вещество диссоциирует при $181^\circ C$ с выделением фиолетовых паров иода, которые появляются только после зажигания дуги. Энергия диссоциации иодистого метилена $\chi_D = 2,16$ эВ [34]. Иодируя пробы CH_2I_2 , можно провести селективное испарение летучей части пробы в виде иодидов без наложения на ход реакции

Таблица 1

Температуры кипения металлов и оксидов определяемых элементов [15],
температуры начала реакции восстановления по [35] и энергии диссоциации оксидов [15,34]

Элемент	Реакция (начальные и конечные продукты)	Температура, К			Энергия диссоциации	
		кипения		начала ре- акции во- сстановки	$U_{д}, \text{эВ}$	
		Me	MeJ		MeO	MeJ
In	$In_2O_3 + 3CH_2J_2 = 2InJ_2 + 3CO \uparrow + 3H_2 \uparrow$	2323	773	485	4,46	3,47
Tl	$Tl_2O + CH_2J_2 = 2TlJ + CO \uparrow + H_2 \uparrow$	1743	1098	518	3,90	2,86
Ga	$Ga_2O_3 + 3CH_2J_2 = 2GaJ_3 + 3CO \uparrow + 3H_2 \uparrow$	2513	619	420	5,03	3,51
Pb	$PbO + CH_2J_2 = PbJ_2 + CO \uparrow + H_2 \uparrow$	2024	1145	626	4,12	2,17
Sn	$SnO_2 + 2CH_2J_2 = SnJ_4 + 2CO \uparrow + 2H_2 \uparrow$	2563	617	427	5,85	-
Ag	$Ag_2O + CH_2J_2 = 2AgJ + CO \uparrow + H_2 \uparrow$	2434	1273	837	2,51	2,73
Bi	$Bi_2O_3 + 3CH_2J_2 = 2BiJ_3 + 3CO \uparrow + 3H_2 \uparrow$	1833	712	352	3,73	2,73
Cu	$CuO + CH_2J_2 = CuJ_2 + CO \uparrow + H_2 \uparrow$	3153	1609	1370	5,11	3,29
Ge	$GeO_2 + 2CH_2J_2 = GeJ_4 + 2CO \uparrow + 2H_2 \uparrow$	3123	650	548	6,93	-
Cd	$CdO + CH_2J_2 = CdJ_2 + CO \uparrow + H_2 \uparrow$	1043	1014	285	3,86	1,73
Sb	$Sb_2O_3 + 3CH_2J_2 = 2SbJ_3 + 3CO \uparrow + 3H_2 \uparrow$	1900	614	315	4,46	-
Zn	$ZnO + CH_2J_2 = ZnJ_2 + CO \uparrow + H_2 \uparrow$	1179	897	281	-	1,52
As	$As_2O_3 + 2CH_2J_2 = 2AsJ_3 + 3CO \uparrow + 3H_2 \uparrow$	885	676	161	4,94	-
Hg	$HgO + CH_2J_2 = HgJ_2 + CO \uparrow + H_2 \uparrow$	630	627	107	-	-

1 Прорасчитаны на электровольты деши.

Таблица 2

Средние содержания халькофильных элементов в горных породах по А.А.Безу
и С.В.Григоряку, 1975 г [1] и в главных породообразующих минералах по В.В.Иванову и др., 1973 [25]

Образец	Содержания элементов в ($\times 10^{-4}$)%													
	As	Sb	Ge	Tl	Ga	Pb	In	Sn	Pb	Zn	Cd	Cu	Ag	Bi
Граниты	1,5	0,2	1,3	2,3	20	0,01	0,26	3,0	19	39	0,13	10	0,037	3,5
Гранодиориты	1,9	0,2	1,3	1,5	20	0,01	0,24	2,5	15	56	0,16	26	0,061	2,5
Средние породы	2,0	0,2	1,3	1,0	17	0,008	0,22	1,6	12	75	0,18	40	0,07	1,8
Сланцы	13,0	1,5	1,6	1,4	19	-	0,10	6,0	2,0	96	0,30	45	0,07	3,0
Осадочные (песчаники)	1,0	0,07	0,8	0,8	12	-	0,07	0,7	7	16	0,07	1,0	0,07	0,1
Мусковат	-	-	-	4/40 ¹	29/500	-	-	-	-	-	-	-	-	5/29
Кверц	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6/11
Роговая обманка	-	-	2	0,7	18	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-
Пироксенит	-	-	-	-	-	-	0,3	-	6,5	150	-	110	-	15
Полевые шпаты	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
а) микроклин	-	-	-	14/412	8/48	-	-	1,3/110	7/52	-	-	-	-	1,3/9
б) анортит	-	-	-	6/14	14/72	-	-	1,7/28	10/50	-	-	-	-	7
в) плагиоклазы	-	-	-	1,5/4,5	35/49	-	-	-	-	-	-	-	-	4/34
Биотит	-	-	-	6	48	-	0,5	-	-	135	-	-	-	8
Амфибол	-	-	-	-	-	-	-	-	8/600	540/2700	-	40	-	24/88

¹ В виде дроби даны сильно расходящиеся значения.

маскирующих свойств избытка металла, содержащегося в иодирующем агенте. Это наложение может происходить вследствие влияния на условия парообразования пробы. При этом меняется направленность химических реакций, может изменяться скорость и последовательность поступления образующихся в ходе реакции соединений определяемых элементов. Кроме того, избыток металла проявляет свойство "носителя", задает температуру облака дуги и меняет топографию распределения в плазме возбужденных атомов определяемых элементов.

В основу теоретических представлений о химизме процессов, протекающих в камерных электродах при проведении в них высокотемпературных реакций, положены данные Н.Ф. Захарии, А.А. Фринберг и Е.А. Пометуна с сотрудниками [7,8,21,22,27,28,30,31]; а о физике процессов - Е.С. Костяковой, Я.Ф. Райхбаума и Герасимова [2,4].

Большие навески вещества (0,5-1,5 г) требуют применения больших по объему камер. Известны различные конструкции камерных электродов [3,24] и способы их прогрева [3,4,14,29]. Как показала практика работ, большие по объему камеры, в которых достигается чувствительность 10^{-6} - $10^{-4}\%$, плохо прогреваются; точность таких методов невысока и не удовлетворяет требованиям количественного спектрального анализа. Ошибки определения достигают 50-200% и более. Поэтому для анализа минералов мы применили малый монолитный камерный электрод Пометуна Е.А., 1962 г. [20] (фиг. I, а). В процессе исследований этот электрод был заменен электродом другой конструкции (фиг. I, б). В отличие от монолитного, в таком электроде с пробкой можно не только пространственно и во времени отдалить условия испарения пробы от условий возбуждения спектра, но и влиять на последние, используя в качестве материала пробки различные по составу стабилизирующие смеси.

Экспериментальная часть

Реакцию иодирования проводили в камере, изготовленной из обычного угольного стержня диаметром 6 мм; пробку - из угольного порошка, содержащего 0,05% соли цезия, сцементированного 3%-ным раствором полистирола в бензоле. Для выхода газов в пробке имелся канал (сопло) диаметром 1,4 мм. Иодистый метилен CH_2I_2 вводился в камерный электрод по каплям с помощью микропипетки или

шприца емкостью 0,5 мл.

Исследования проводили на искусственных порошках, имитирующих природные силикаты, и на природных минералах, в которые после предварительного анализа методом добавок вводилась группа исследуемых элементов. Добавки вводились при смешивании природных и искусственных проб; их соотношения менялись от 5:1 до 1:1. Содержание определяемых элементов в искусственных смесях было в 2-3 раза выше, чем в природных пробах.

Основа искусственных порошков¹ готовилась смешиванием дозированных количеств SiO_2 , CaO ; MgO , Al_2O_3 ; Fe_2O_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Смеси затем сплавляли в муфельной печи при температуре $1200^\circ C$ до получения стекол разного валового состава. Стеклообразный сплав дробили и тонко истирали в шаровой эксцентриковой мельнице до пудры (основная масса частиц - 20 мкм). Определяемые элементы вводились в окисной форме.

В табл.3 приведены условия анализа, подобранные в результате тщательных экспериментальных исследований.

Аналитические линии и пределы их использования приведены в табл.4. Концентрационные пределы использования аналитических линий оценены при анализе проб в катодной дуге постоянного тока силой 16А. В отличие от существующей практики спектрального анализа, использующей для повышения предела обнаружения элементов большие навески вещества, приведенная чувствительность получена для исходной навески, собственно пробы, всего 24 мг (см. табл.3).

Таким образом, абсолютная чувствительность определения элементов, имеющих относительную чувствительность $1 \cdot 10^{-4}\%$ (см. табл. 4, шестую графу), составляет $2,4 \cdot 10^{-8}$ г. Это на 1-2 порядка выше абсолютной чувствительности определения этих элементов в камерных электродах из навески 1 г.

Анализ результатов

Механизм реакций, протекающих в кратере электрода, в расплаве многокомпонентных смесей, какими являются породы и минералы силикатного состава, сложен и мало изучен. Можно предполагать, что галогенирование окислов х.э. в присутствии восстановителя протекает или с предварительным восстановлением окислов элемен-

¹ Все реактивы (соли и окислы) должны быть высшей степени чистоты - "ОСЧ".

Спектральные характеристики атомов определяемых элементов и их аналитических линий и концентрационные пределы их использования при определении в силикатах

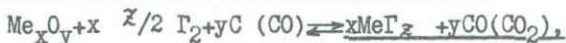
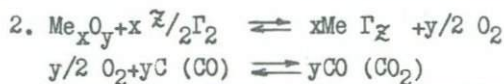
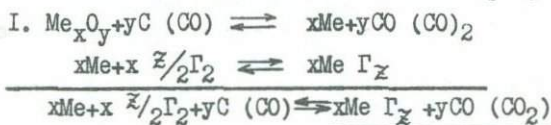
Элемент	\bar{V}_i^2 , э.в.	Длина волны аналитической линии, нм	\bar{V}_E^2 , э.в.	Пределы использования аналитических линий ($\times 10^{-4}$)%	T_{max} , К
In ^I	6,50	In ¹⁰ ₁ - 303,94	3,88	1,0-50	5295
Tl	6,57	Tl ⁹ ₁ - 276,79	4,28	1,0-30	5355
Ga ^I	6,81	Ga ¹³ ₁ - 294,36	4,11	2,0-50	5435
Pb ^I	7,33	Pb ⁸ ₁ - 266,317	5,97	2,0-80	5786
Sn ^I	7,59	Sn ¹¹ ₁ - 283,99	4,44	1,0-30	5765
As ^I	7,90	As ¹² ₁ - 328,06	3,58	0,1-2,0	5817
Bi	7,93	Bi ¹² ₁ - 306,77	3,94	0,5-2,0	5858
Cu ^I	8,12	Cu ⁸ ₁ - 282,44	5,53	30-500	6059
Ge	8,15	Ge ¹¹ ₁ - 265,12	4,65	0,8-10	6000
Cd	8,65	Cd ¹⁰ ₁ - 326,10	3,60	4,0-30	6115
Sb	8,78	Sb ¹⁰ ₁ - 259,81	5,62	4,0-100	6324
Zn ^I	9,05	Zn ⁹ ₁ - 328,28	7,58	40-800	6586
As	9,67	As ⁸ ₁ - 234,98	6,39	60-800	6732

$T_{ср. опт.} = 5920$ К

1 Чувствительность определения элементов ограничена "холостой пробой". Линия индия мешает железо.

2 Потенциалы ионизации атомов элементов \bar{V}_i и потенциалы возбуждения линии \bar{V}_E рассчитаны с учетом поправки на суммы по состояниям для интервала температур 5500-6500 К [23,35].

тов до металла и дальнейшим образованием галогенов, или с предварительным замещением кислорода галогеном при поверхностном контакте с ним окисла и последующим окислением углерода кислородом. Каждая из реакций может протекать в две стадии и приводить к образованию одних и тех же продуктов реакции [33].

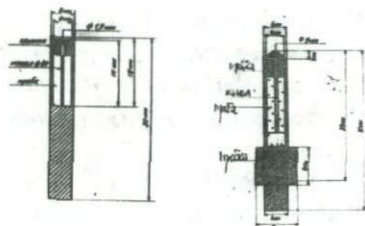


где z - валентность, x и y - стехиометрические коэффициенты.

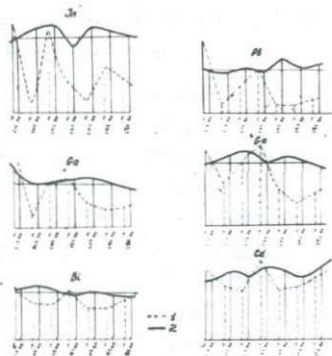
На выход продуктов реакции оказывает влияние не только концентрация самого определяемого элемента в пробе, но и концентрация всех других присутствующих элементов: примесей, основы, буферного вещества, восстановителя и активных добавок. Большую роль при этом играет температура в кратере электрода, при которой протекает восстановление и галогенирование пробы. Наиболее вероятным будет тот процесс, для которого в данных условиях изобарно-изотермический потенциал ΔG_T° будет иметь наименьшее значение [11,26].

В табл.3 приведен состав буферной смеси, снижающий влияние состава проб и обеспечивающий фракционированное поступление иодидов из силикатов, испаряемых в присутствии CH_2I_2 . Стабилизацию процесса плавления пробы и интенсивного образования продуктов реакции осуществляли введением в буферную смесь различных компонентов. Так, окись кремния SiO_2 нивелирует состав проб. LiF и B_2O_3 переводят силикатные пробы в расплав, понижая температуру плавления пробы. Угольный порошок участвует в реакции восстановления соединений элементов до металла, препятствуя образованию крупных капель расплава, увеличивая реакционную поверхность пробы. Иодистый метилен, сера и хлористый аммоний избирательно (термодинамически выгодно) участвуют в образовании летучих соединений элементов-примесей, в первую очередь иодидов.

На фиг.2 показано изменение интенсивности линий In , Pb ,

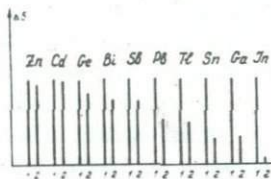


Фиг.1. Форма и размеры малого камерного электрода (показаны пробы и пробки). а - электрод Пометуну Е.А.; б - электрод с пробкой



Фиг.2. Изменение интенсивности линий Zn, Pb, Ga, Ge, Bi и Sn при испарении из проб разного солевого состава в присутствии Sn_2I_2 . 1 - в отсутствии буферной смеси; 2 - в присутствии буферной смеси.

I. - искусственный гранит; II - SiO_2 ; III - $\text{SiO}_2 + 20\% \text{NaCl}$; IV - $\text{SiO}_2 + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$; V - $\text{SiO}_2 + 20\% \text{CaO}$; VI - $\text{SiO}_2 + 20\% \text{MgO}$; VII - $\text{SiO}_2 + 15\% \text{Fe}_2\text{O}_3$. (Везде SiO_2 - маршалит).



Фиг.3. Сравнительная интенсивность линий определяемых элементов при испарении искусственного гранита с введенными в него окислами определяемых элементов. Испарение в малом камерном электроде (метод I6a).

1. - в присутствии Sn_2I_2 .
2. - в отсутствии Sn_2I_2 .

Ga, Ge, Bi и *Cd* в присутствии CH_2J_2 при испарении из проб разного валового состава (пунктирная кривая). Примененная нами буферная смесь практически полностью устраняет влияние состава проб на интенсивность линий определяемых элементов (сплошная кривая).

Можно предполагать, что иодирование восстановленных до металла окислов определяемых элементов-примесей протекает по реакциям, приведенным в табл. I. В этой же таблице приведены температуры кипения металлов и иодидов, а также ориентировочные температуры начала реакций между иодидами и металлами. Температуры вычислены по приближенной формуле Леморшаков и Якоба [36]. Формула была использована для вычисления температуры начала реакций хлорирования $T_{н.р.}$ (в К): $T_{н.р.} = 0,00027 T_{кип. Me} T_{кип. MeI}$.

Из табл. I видно, что реакции иодирования для всех элементов, кроме серебра и меди, начинаются при очень низких температурах (≤ 700 К), и следовательно, могут легко протекать в катод дуги постоянного тока силой 16 А. Это и подтверждено полученными практически данными. Кинетика поступления х.э. из расплава силикатов в присутствии CH_2J_2 изучалась на равномерно движущихся фотопластинках. Кривые испарения элементов показали, что в катод дуги силой 16 А из камерного электрода все х.э. испаряются в течение одной минуты. Полное испарение *Sn, Pb, Ge, Ga, In, Tl, Bi* при их концентрации в пробе до $5 \cdot 10^{-3}\%$; *Sb, Zn, As* до $1 \cdot 10^{-1}\%$; *Ag* до $4 \cdot 10^{-4}\%$ гарантируется в присутствии 0,4г (12 капель) CH_2J_2 и расчетного количества буферной смеси.

На фиг. 3 сопоставлена интенсивность линий определяемых элементов при испарении пробы в смеси с буфером в присутствии реагента CH_2J_2 и без него. Интенсивность линий каждого элемента при введении в пробу CH_2J_2 условно принята за 100 ед. Интенсивность без CH_2J_2 дана в процентах к 100 ед. и расположена в порядке ее понижения.

Из табл. I и фиг. 3 видна прямая зависимость интенсивности линий определяемых элементов от температур кипения металлов и иодидов. Так, например, для цинка и кадмия интенсивности линий близки по абсолютной величине, так как близки температуры кипения их металлов и иодидов. Наибольшее различие интенсивности наблюдается для линий элементов с высокими температурами кипения металлов и окислов: олова, галлия, индия. Эти данные также наглядно свидетельствуют о реально протекающем процессе образования ю-

дидов х.э. в расплаве пробы и выносе определяемых элементов в плазму дуги в виде легколетучих и легко диссоциируемых иодистых соединений.

При получении спектров легколетучих соединений элементов большое значение имеет стабилизация условий возбуждения их атомов в самые первые секунды поступления вещества пробы в плазму дуги.

Такая стабилизация была осуществлена нами при добавлении в угольную пробку электрода соли цезия, элемента с самым низким потенциалом ионизации - 3,89 эВ. Как показали исследования, для стабилизации температуры плазмы дуги могут быть использованы соли различных элементов¹. Концентрация соли в пробке оказывает влияние на интенсивность линий определяемых элементов. В равных аналитических условиях (состава пробы и буферной смеси) наибольшие колебания интенсивности наблюдаются для дуговых линий элементов с низкими потенциалами ионизации и возбуждения.

При подборе концентрации соли цезия для стабилизирующей смеси, из которой готовилась пробка для камерного электрода, было необходимо хотя бы приблизительно оценить среднюю оптимальную температуру плазмы дуги, при которой было бы возможно совместное определение группы элементов, потенциалы ионизации которых лежат в пределах 6,4-9,7 эВ ($In \rightarrow As$).

Для этих целей была применена эмпирическая формула Гольдфарба и Ильиной [5], позволяющая ориентировочно оценить оптимальную температуру плазмы дуги постоянного тока T_{max} , обеспечивающую максимальную интенсивность дуговых линий элементов. Расчетные данные приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что T_{max} возбуждения аналитических линий х.э. лежат в пределах 5300-6730К.

Средняя оптимальная температура плазмы дуги оказалась близкой к 6000 К.

$T_{ср. опт.} = \frac{\sum T_{max}}{n} = 5920$ К, где n - число определяемых элементов.

Для контроля температуры плазмы дуги в качестве "репера" были использованы линии висмута Bi_{1}^{12} - 306,77 нм и германия Ge_{1}^{11}

¹ Следует использовать соединения с малым объемом паров, имеющих небольшое число линий в рабочей области спектра и постоянную интенсивность фона, без диффузных линий и полос.

= 265,12 нм, оптимальные температуры возбуждения которых наиболее близки к средней оптимальной температуре (см. табл. 4). В соответствии с этим для стабилизирующей смеси была подобрана такая концентрация соли $CsBr$, при которой интенсивность указанных выше линий висмута и германия была максимальна, а именно 0,05%.

Возможность экспериментально отделить условия плавления пробы и парообразования соединений определяемых элементов от условий возбуждения спектра пробы позволяет при решении различных аналитических задач воздействовать в нужном направлении на условия возбуждения, а следовательно, на чувствительность и воспроизводимость результатов анализа.

Было показано, что плазма дуги поддается стабилизации очень небольшими количествами соединений не только щелочных и щелочно-земельных элементов, но и других, редко используемых в практике спектрального анализа, например ванадия и бериллия. Температурный эффект наиболее ярко проявляется при концентрации соли в пробке свыше 0,5%. Так, при одних и тех же условиях испарения пробы максимальной интенсивности линий индия и таллия можно добиться введением в стабилизирующую смесь (пробку) $NaCl$ в концентрации 0,5-1%. Для ртути, мышьяка, цинка, сурьмы наибольшая интенсивность линий наблюдается при стабилизирующей смеси, состоящей из чистого угольного порошка. Однако воспроизводимость определения малых концентраций этих элементов выше при использовании смеси угольного порошка с небольшими добавками солей (0,01-0,05%), заполняющих плазму в первые секунды горения дуги.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что применение пробки, изготовленной из стабилизирующей смеси, позволяет производить количественное определение всех элементов, находящихся в летучей фракции пробы. Отмечено, что грубые нарушения воспроизводимости результатов анализа связаны прежде всего с процессами, происходящими в расплаве пробы в кратере электрода, т.е. с необеспеченностью условий полного поступления соединений определяемых элементов в облако дуги, в расчетный интервал экспозиции пробы.

Приведенные в табл. 3 условия были применены для анализа порообразующих минералов силикатного состава. В табл. 5 в качестве примера приведены полученные результаты. Дополнительно в минералах определен бериллий, т.к. бериллий легко иодируется и поступает в плазму дуги в течение 45-60 с. Чувствительность

Таблица 5

Результаты количественного спектрального определения халькофильных элементов в породообразующих минералах

Минерал	Содержание элемента ($\times 10^{-4}$)%													
	As	Sb	Ge	Tl	Ga	Bi	In	Sn	Pb	Zn	Cd	Cu	Ag	Pt
Мусковит	-	-	5,2	2,7	100	-	-	35	23	31	-	<30	0,20	13,5
То же	-	-	5,2	3,5	80	6,6	-	64	26	50	-	не обн.	0,21	14,0
"	-	-	3,1	5,6	37	-	-	10,5	11	150	-	"	0,25	40
"	-	-	6,2	20,0	38	6,6	-	12,5	9	70	-	"	0,44	240
"	-	-	6,6	15,0	14,5	1,4	-	17,0	10	88	-	"	3,0	300
"	-	-	1,0	27	9,0	1,1	6,6	-	19	100	-	"	0,22	н/опред.
Кварц	-	-	3,4	-	2	3,4	-	-	6,2	78	-	"	1,70	42
То же	-	-	6,0	-	3	42	-	-	5,8	49	-	"	3,9	32
"	-	-	4,2	-	<2	<0,5	-	-	3,5	32	-	86	3,6	3,6
"	-	-	4,7	-	<2	1,0	-	-	4,8	42	-	30	0,26	22,0
"	-	-	5,4	-	5,2	-	-	-	5,4	46	-	на обн.	0,25	5,0
"	-	-	13,0	2,2	9,4	-	-	88	9,0	43	-	"	0,24	35,0
Микроклин	-	33	9	63	22	200	-	3,2	49	140	-	"	1,4	3,7
То же	-	-	13	140	23	-	-	3,7	11	40	-	"	0,26	13,5
Альбит	-	-	20	2,1	36	0,58	-	15	7,4	52	-	"	0,27	24,0
То же	-	-	18	10,5	68	-	-	32	8,4	46	-	"	0,25	3,5
"	-	-	10	13	26	1,7	-	2,8	10,2	40	-	"	0,25	19,5
Полевой шпат	-	-	1	1,2	9,0	-	-	5,0	2,2	39	3,8	"	0,11	н/опред.
То же	-	-	0,8	0,95	9,1	-	-	4,2	2,8	32	3,2	"	0,10	не обн.
"	-	-	0,78	1,2	13,0	-	-	130	4,5	34	3,6	"	0,16	"
Тальк	-	-	12,2	-	2,6	13,5	-	20	4,6	185	-	120	1,0	3,5
То же	-	-	2,2	-	-	-	-	-	13	66	-	<30	0,27	840
Флогопит	-	4,8	-	16	18	-	-	-	10	84	-	не обн.	0,33	3,5
То же	-	-	2,9	20	25	-	-	-	29	145	-	82	0,34	3,7
Турмалин	-	-	3,0	-	4,5	-	-	-	2	105	-	<30	1,25	12,5
Бисмит	-	8,0	2,8	2,8	20	-	-	-	17	160	-	30	0,50	2,2
То же	-	8,0	2,3	3,5	22	3,6	-	7,0	49	170	-	не обн.	0,58	1,6
Вермикулит	-	4	1,8	>500	16	0,33	3,4	9,3	28	16	-	90	0,17	не опред.
То же	-	5,4	4,7	>500	15	0,44	4,0	9,4	20	17	-	70	1,10	не обн.
"	-	5,8	4,7	>500	12	0,50	-	20	>100	>500	3,9	<30	2,2	"
Чувствительность, ($\times 10^{-4}$)%	60	4	0,8	1,0	2,0	0,5	1,0	1,0	2,0	40	4,0	30	0,10	0,5

определения бериллия $0,5 \cdot 10^{-4}\%$. При рассмотрении приведенных в табл. 5 данных видно, что получена достаточно подробная информация о распределении наиболее характерных для этих минералов х.э. Для определения *As*, *Sb*, *In* и *Cd* чувствительность метода недостаточна. Увеличение числа навесок, фотографируемых на одно место фотопластинки, до двух и более позволяет повысить чувствительность определения большинства элементов почти в два раза, если суммарное почернение аналитической линии и фона ($S_{л+ф}$) при первом фотографировании спектра пробы не превышает 0,6–0,7. При более высоких почернениях вторичное фотографирование спектров на одно место фотопластинки дает уменьшающийся эффект (фотопластинки СП-П, чувствительность 22 ед. ГОСТа).

Для целого ряда элементов (*Ga*, *Pb*, *Sn*, *Ag*, *Cu*, *Zn* и др.) дальнейшее повышение чувствительности определения ограничено высоким содержанием в холостой пробе (смеси основы калибровочных порошков с буфером и CH_2J_2). Даже при работе с реактивами марки "ОСЧ" суммарное содержание свинца в холостой пробе достигает 5,0; цинка – 30,0; серебра – 0,25; галлия – 10^I ; меди – $33 \cdot 10^{-4}\%$. Поэтому определение свинца нельзя проводить по наиболее чувствительной линии – Pb_{I}^{10} – 283,307, а меди по линии Cu_{I}^{12} – 327,982

нм, расположенным в рабочей области спектра. Их почернение в холостой пробе близко к 2,0. Определение свинца ведут по линии Pb_{I}^8 – 266,37 нм, а меди – по слабой линии Cu_{I}^8 – 282,44 нм, с чувствительностью всего $30 \cdot 10^{-4}\%$. Это делает информацию о распределении меди неполноценной.

Количественное определение индия ограничено концентрацией $1 \cdot 10^{-4}\%$, так как в спектрах многих минералов появляются линии железа и марганца (область спектра 230,0–330,0 нм).

Линию индия In_{I}^{10} 303,937 нм перекрывает линия железа Fe_{I} – 303,932 нм; линию In_{I}^{10} 325,609 нм – линия Mn_{I} 325,614 нм. Это происходит, когда концентрация железа $\geq 3\%$, а марганца $\geq 0,05\%$. Учет наложений железа и марганца проводят по контрольным линиям с помощью специальных приемов. Однако при этом снижается точность определения малых концентраций элементов.

I_{Mn} использовали окись алюминия Al_2O_3 , полученную из металлического алюминия, очищенного зонной плавкой. Суммарная концентрация Ga_2O_3 в холостой пробе понизилась до $1,0 \cdot 10^{-4}\%$.

Так как изготовление пробки для электродов - трудоемкая операция, то массовые анализы проводили в малом камерном электроде (см. фиг. I). Вместо ватного тампона в носик электрода помещали 30 мг стабилизирующей смеси, смоченной 3%-ным раствором полистирола в бензоле. Электроды подсушивали, переворачивали, набивали пробой, смешанной с буфером, и закапывали CH_2I_2 . Оставшуюся свободной полость электрода заполняли угольным порошком, смоченным раствором полистирола в бензоле. После того, как замазка, закрывающая дно электрода, высыхала, электрод вставляли в угольную чашечку-переходник с внешним диаметром 10 мм и внутренним - 6 мм. В носике электрода прокалывали канал (сопло) диаметром 1,4 мм и приступали к анализу (условия приведены в табл. 3).

В связи с отсутствием эталонных проб для контроля состава мономинеральных силикатных фракций, правильность метода была проверена по контрольным пробам и стандартным образцам пород: GM, BM, TB, CT-IA, CTD-IA, "Рыжик" и др. В табл. 6 приведены результаты контрольного анализа стандартных проб. При рассмотрении этих данных видно, что метод может быть использован как для количественной оценки малых содержаний х.э. в породообразующих минералах силикатного состава, так и для анализа силикатных пород: гранитов, гранодиоритов и сланцев. Метод позволяет получить достаточно полную информацию о распределении распространенных в породах элементов: Zn, Pb, Sn, Ga, Cu и редких: Sb, Ge, Tl, Bi, Cd, Ag.

В табл. 7 приведены статистические данные метода, характеризующие его точность [10].

В ы в о д ы

Разработан метод количественного спектрального определения группы калькофильных элементов и бериллия в силикатах (минералах и породах). Нижний предел определения из навески (2x60 мг) составляет для $\text{Ag}_2(\text{Cu})$ - 0,1; Bi, Be - 0,5; Ge - 0,8; In, Tl, Sn, Pb - (1-2); Cd, Sb - 4; Cu, Zn, As - $(30-40) \cdot 10^{-4}\%$. Точность $V = 10 \pm 20\%$. Правильность метода проверена на стандартных образцах пород: GM, BM, TB, CT-IA, "Рыжик" и др. Метод основан на фракционировании х.э. в виде иодидов. Иодирование ведут иодистым метиленом CH_2I_2 (0,40 г) в присутствии буферной смеси (в %): SiO_2 - 67; C - порошок - 15; B_2O_3 и LiF - по 6,7; S - 1,3; NH_4Cl - 3%, снимающей влияние состава проб, при со-

Таблица 6

Результаты количественного спектрального определения халькофильных элементов
в силикатных горных породах

Название образца	Содержание элемента. ($\times 10^{-4}$)%												
	As	Sb	Ge	Tl	Ga	Bi	In	Sn	Pb	Zn	Cd	Cu	Ag
Гранит GM	-	-	1,5	2,6	16,0	0,31	-	4,6	35	42	-	-	0,44
Гранит GM	-	-	1,7	3,0	14,0	0,30	-	4,2	31	45	-	-	0,46
Базальт BM	-	-	2,0	0,50	16,0	-	-	1,9	13	113	-	40	0,35
Базальт BM	-	-	2,4	0,54	19,0	-	-	1,6	15	100	-	52	0,27
Гранит IOO	-	3,7	4,2	4,4	25	0,43	-	-	10	82	-	32	0,32
Гранит IO-I5	-	4,0	2,3	1,4	1,6	0,86	-	3,9	12	80	-	30	0,68
Гранит I7/74	-	-	2,7	2,8	1,5	1,10	-	5,2	20	80	-	40	0,90
Гранит I6/75	-	-	10,2	2,2	15	3,6	-	8,6	33	76	-	145	0,25
Гранитоид I5	-	4,2	1,1	1,3	18	1,2	-	5,2	35	40	-	-	0,86
Гранитоид I7/75	-	-	1,2	0,82	13	0,33	-	3,3	25	26	-	-	0,29
Гранитоид I33	-	-	1,1	1,3	20	0,35	-	4,1	30	38	-	-	0,40
Черный сланец TS	-	-	1,9	1,65	32	0,50	-	3,2	52	56	-	200	1,1
Черный сланец TS	-	-	1,8	2,00	28	0,57	-	3,5	48	60	-	200	1,0
Сланец У-Н	-	5,8	3,1	3,8	31	0,24	-	10	12	110	113	-	0,80
Сланец В-В	-	5,2	2,5	3,2	38	0,16	-	7	16	98	96	-	0,74
Сланец I8	-	-	1,9	4,2	24	1,25	-	6	30	140	10	120	0,36
Сланец 492	-	-	2,0	3,5	27	1,00	-	4,5	20	100	4,5	70	0,23
Сланец 2/74	-	9,0	2,0	7,0	15	1,00	-	9,5	30	210	115	170	>4,1
Сланец 3/74	-	10,5	1,8	1,6	14	1,00	-	8,5	31	>500	125	180	>4,0
Сланец ПБ-I	25	12	3,0	11,0	2,5	<0,3	-	0,60	360	43	-	94	1,35
	<u>Аттестованные содержания [37]</u>												
СИ	4	0,5	1,6	d	15	(0,3)	(0,02)	4,6	30	40	-	13	d
BM	14	2,0	(1,5)	(~0,2)	15	(0,3)	(0,03)	1,7	12	107	-	45	(~0,06)
ТВ	11	3,3	2,5	(2,5)	25	(0,3)	0,07	5,7	7,0	95	-	50	(~0,06)
Чувствительность, ($\times 10^{-4}$)%	30	4	0,5	0,5	2,0	0,3	0,5	0,5	2,0	30	4	30	0,1

Таблица 7

Статистические данные, характеризующие точность метода количественного спектрального определения халькофильных элементов в силикатах [10]

Параметры	Tl	Ge	Ga	Pb	Sn	Bi	Cu	Sb	Zn
$\bar{C} \cdot 10^{-4}\%$	6,8	5,5	20	34,7	28	1,9	150	59	93
# интервала (средний)	18	18,5	18	18	17	18	16	17	16
n	30	30	30	30	30	30	30	30	30
$\sum x = C_1/C_2$	30,39	31,51	29,92	31,68	33,06	30,67	31,22	29,21	31,49
$\bar{x} = \sum \bar{x}/n$	1,013	1,05	0,997	1,062	1,102	1,022	1,04	0,973	1,049
$\sum (C_1/C_2 - 1)$	0,39	1,51	0,07	2,24	3,06	0,67	1,22	0,79	1,49
$\sum (C_1/C_2 - 1)^2$	0,4557	1,786	1,359	1,4858	2,113	0,6183	1,067	1,6387	0,7604
$S = \sqrt{\frac{\sum (C_1/C_2 - 1)^2}{2n}}$	0,087	0,172	0,15	0,1578	0,1878	0,102	1,333	0,104	0,112
$V_1 = \bar{x}/S \cdot 100$	8,6	16,4	15,0	14,8	17,0	9,98	12,7	10,3	10,67
$\varepsilon = \pm 2S/\sqrt{n}$	0,032	0,063	0,055	0,057	0,0685	0,037	0,048	0,037	0,0408
$\bar{d}_{отн}\% = \frac{\pm \sum (C_1/C_2 - 1)}{n} \cdot 100$	1,30	5,033	0,23	7,47	10,2	2,23	4,06	2,63	4,96
\bar{d} для соответ. интер-ва	60,6	69,75	60,6	83	79,8	83,0	80,4	82,4	63,2
$\bar{d}_{отн}\% = \sqrt{n}/A \leq 0,7$	0,12	0,395	0,021	0,53	0,70	0,16	0,27	0,17	0,43
$V_2 = A/2,8$	21,6	24,9	21,6	27,3	28,5	29,6	28,7	29,4	22,6
$Z = V_2/V_1$	2,51	1,52	1,43	1,84	1,67	2,74	2,25	2,9	2,11

отношении пробы и буфера 2:3. Испаряют пробы в малом камерном электроде с каналом 4x15 мм. Показано, что $T_{н.р.}$ иодирования для большинства х.э. не превышает 700 К, что позволяет проводить реакцию в катоде угольной дуги силой 16 А.

Показано, что, закрывая канал пробкой из стабилизирующей смеси (С-порошок с добавками солей), сцементированной 3%-ым раствором полистирола в бензоле, можно отделить условия парообразования пробы от условий возбуждения спектра. Меняя соединения, вводимые в С-порошок, и их концентрацию, можно влиять на температуру плазмы дуги, понижая ее при определении элементов с низкими потенциалами ионизации ($V_i = 7,5$ эВ), например: *In*, *Tl*, *Ga*, и повышая ее для элементов: *As*, *Zn*, *Hg*, *Sb* с $V_i > 8,5$ эВ. Это приводит к повышению чувствительности определения этих элементов. Установлено, что при одновременном определении в силикатах 13-ти х.э. оптимальной оказалась стабилизирующая смесь, состоящая из С-порошка с 0,05% *CsBr*, задающая температуру плазмы дуги ≈ 6000 К.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Беус А.А., Григорян С.В. Геохимический метод поисков и разведки месторождений полезных ископаемых. М., "Недра", 1975.

2. Высокочувствительная методика спектрографического определения мышьяка и сурьмы в горных породах. -Ежегодник, 1971. Иркутск, изд. Сиб.ГЕОХИ, 1972. Авт.: Е.С. Костюкова, Я.Д. Райхбаум, К.С. Герасимов и др.

3. Высокочувствительный спектральный анализ металлотрических проб на халькофильные элементы. -Б. "Обмен опытом", вып. 13. Л., БНТИ ВИТР, 1959. Авт.: Е.А. Сергеев, Л.С. Морголин, П.А. Степанов и др.

4. Герасимов К.С., Костюкова Е.С., Райхбаум Я.Д. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, "Наука", 1975.

5. Гольдфарб В.М., Ильина Е.В. О зависимости интенсивности спектральных линий от состава плазмы дуги постоянного тока. -В кн. "Прикладная спектроскопия" (Мат-лы 16 совещания, т.2). М., "Наука", 1969.

6. Захария Н.Ф. О химических процессах на электродах угольной дуги и их значении при спектральном анализе руд и горных пород. -В кн. "Спектральный анализ в геологии". Мат-лы IV семи-

нара. М., Изд. ВИМС, 1971.

7. Захария Н.Ф., Фуга Н.А. Применение химических реакций в твердом состоянии в спектральном анализе. - В кн. "Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии", т.2. Львов, изд. ЛГУ, 1958.

8. Захария Н.Ф., Стойков А.И., Назарова Т.Ф. Применение дистилляционного разделения элементов для повышения чувствительности спектрального метода анализа. Сообщение I. Определение примесей в высокочистых препаратах ниобия и тантала. - ЖАХ, 1972, 27, 12.

9. Иванова Г.Ф. Минералогия и геохимия вольфрамового оруднения Монголии. М., "Наука", 1976.

10. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов рядовых количественных анализов минерального сырья. - Метод. указания, 1975, № 9, изд. ВИМС.

11. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, М., "Химия", 1970.

12. Козак С.А., Кульская О.А. Высокочувствительная методика определения цинка с носителем. - В кн. "Прикладная спектроскопия", т. I. М., "Наука", 1969.

13. Корсун В.И., Пометун Е.А., Пачаджанов Д.Н. Спектрографическое определение кларковых концентраций висмута (индия), таллия в осадочных породах. В кн. "Спектральный анализ в геологии" (Материалы IУ семинара). Изд. ВИМС, 1971.

14. Корсун В.И., Пометун Е.А., Пачаджанов Д.Н. Прямой метод определения малых примесей ниобия и тантала в природных объектах. - Журн. прикл. спектроскопии, 1972, 17, 5.

15. Краткая химическая энциклопедия. Т. I-5. М., "Советская энциклопедия", 1961-1967.

16. Кузнецова А.И. Прямой метод спектрографического определения таллия в силикатных породах и минералах. В кн. "Спектроскопия, методы и приложения" (Труды 4-го совещания по спектроскопии). М., "Наука", 1969.

17. Логинова Л.Г., Малашкина М.М. Количественное спектральное определение в вольфрамитах группы труднолетучих элементов: Nb, Ta, Zr, Hf и Be. В кн. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

18. Нестерова А.А., Фришберг А.А., Вахобов А.В. Исследования некоторых способов повышения чувствительности определения примесей в щелочноземельных металлах. В кн. "Спектральный анализ

в геологии" (Мат-лы IV семинара). Изд. ВИМС, 1971.

19. Огнева Э.Я. Изучение процесса испарения цинка из камерного электрода. В кн. "Спектроскопия, методы и приложения". М., "Наука", 1969.

20. Пометун Е.А. Малый камерный электрод фракционной дистилляции примесей. -Изв. отд. геолого-химич. и технич.наук АН Тадж.ССР", 1962, вып.3(9), 24.

21. Пометун Е.А. О дистилляции ниобия и тантала при их спектрографическом определении. -ЖАХ, 1965, -20,3.

22. Пометун Е.А., Кошп А.Е., Ромайкина Э.П. О влиянии порообразующих компонентов пробы на хлоридную возгонку примесей редких металлов при их спектрографическом определении. -ЖАХ, 1969, 26, 4.

23. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., "Недра", 1971.

24. Сергеев Е.А., Степанов П.А. Спектральный анализ металлометрических проб на ртуть. -Б. "Обмен опытом", вып.2. Л., БНТИ ВИГР, 1957.

25. Средние содержания элементов-примесей в минералах. М., "Недра", 1973. Авт.: В.В. Иванов, В.В. Белевитин и др.

26. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I, 2. М., Изд-во АН СССР, 1962. Авт.: Л.В. Гурвич, Г.А. Хачкуразов, В.А. Медведев и др.

27. Турулина О.П., Захария Н.Ф. Спектральное определение некоторых халькофильных элементов в минеральном сырье. -" Журнал прикл. спектроскопии", 1972, 16, 4.

28. Устранение влияния состава проб на интенсивность линий примесей некоторых редких металлов. -ЖАХ, 1971, 26, 9. Авт.:Е.А. Пометун, Э.П. Ромайкина, В.И. Корсун и др.

29. Фридлендер Н.Г. Способ эмиссионного спектрального анализа порошковых проб с применением горячей подставки. -В кн."Спектральный анализ в геологии" (Мат-лы IV семинара). Изд.ВИМС, 1971.

30. Фришберг А.А. О применении устойчивых термохимических реагентов. -"Журн.прикл.спектроскопии", 1972, 16, 2.

31. Фришберг А.А. Применение параллельных топохимических реакций для подавления влияния основы пробы. -"Журн.прикл.спектроскопии", 1972, 16, 3.

32. Фришберг А.А., Недлер В.В. О возможности повышения чувствительности спектрального определения некоторых рассеянных

элементов. -В кн. "Материалы 3-го Всесоюзного совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии (1957)". Изд-во НТО цветной металлургии. М., 1959.

33. Фрумкин А.А., Рабовский Б.Г. Основы химии и технологии безводных хлоридов, М., "Химия", 1970.

34. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., "Наука", 1974. Авт.: Л.В.Гурвич, Г.В. Карачавцов и др.

Л. И. Сердобова,
Н. А. Большакова

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ
НА КВАНТОМЕТРЕ ДФС-36

Первые методические разработки по определению элементов-примесей в сульфидных минералах на квантометре ДФС-10 нами выполнены в 1965 году [1, 2, 3]. Одновременно из одной навески определялись семь элементов-примесей, характерных для галенитов и сфалеритов. Анализ галенитов и сфалеритов производился раздельно по эталонам на галенитовой и сфалеритовой основах.

В настоящей работе исследуется возможность совместного определения расширенной группы элементов-примесей в галенитах, сфалеритах, пиритах и свинцово-цинковых концентратах по единой системе эталонов.

Как известно, при вдувании порошковых проб в дугу кинетика поступления элемента из частиц пробы и химический состав матрицы оказывают существенное влияние на интенсивность спектральных линий элементов.

Для сульфидных минералов, относящихся к классу легко испаряющихся в дуговой плазме, характерно практически полное испарение частиц за время пребывания их в дуге [4]. В связи с этим определяющим фактором в формировании интенсивности спектральных линий при анализе сульфидных минералов является величина эффективного потенциала ионизации газа, зависящая от общего состава испаряемого порошка и оказывающая влияние на интенсивность спектральных линий через изменение температуры дуги, степени ионизации, электронного давления в дуговой плазме. Стабилизация всех этих условий достигается приемами буферирования [3, 6].

При рассмотрении резко отличных по потенциалу ионизации, но наиболее распространенных сульфидов свинца и цинка наблюдается значительное влияние состава матрицы на интенсивность спектральных линий элементов, особенно с невысоким потенциалом ионизации. Например, при испарении таких элементов, как галлий, ванадий, индий, таллий из матрицы PbS ($V_{i, Pb} = 7,41$ эв), в сравнении с испарением тех же элементов из матрицы ZnO ($V_{i, Zn} = 9,39$ эв), наблюдается повышение интенсивности дуговых спектральных линий в несколько раз (фиг. 1).

Необходимо отметить, что при вдувании порошковых проб в дугу создаются идеальные условия воздействия буферных смесей на дуговую плазму, так как концентрация буферирующего вещества не изменяется в течение всего времени горения дуги. Одновременное поступление в плазму дуги атомов анализируемых элементов и буферирующих приводит к образованию однородной по составу плазмы на протяжении всей экспозиции. Температурный режим дуги, задаваемый буферными смесями, оказывает влияние не только на условия возбуждения атомов элементов, но и на полноту испарения пробы непосредственно в плазме разряда, а следовательно, на интенсивность спектральных линий.

Применительно к исследуемым сульфидным минералам нами рассматривались трехкомпонентные буферные смеси состава: углекислый натрий, окись кремния и угольный порошок.

С привлечением симплекс-решетчатых планов состав-свойство [7] для групп определяемых элементов, близких по потенциалу ионизации, установлены определенные соотношения компонентов буферной смеси, при которых систематические ошибки становятся минимальными. Как видно из диаграмм состав-свойства (фиг.2), область минимальных ошибок смещается по симплексу с увеличением потенциала ионизации элемента в сторону более высокотемпературного по составу буфера.

Для расчета систематических ошибок

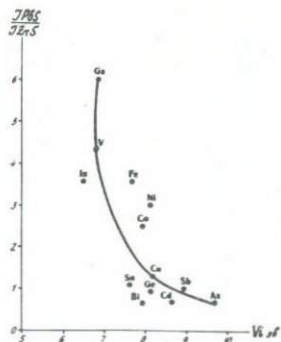
$$d_{\text{сист.}} = \frac{C_{PbS} - C_{ZnO}}{C_{ZnO}} \cdot 100\%$$

где C_{ZnO} - истинная концентрация элемента;

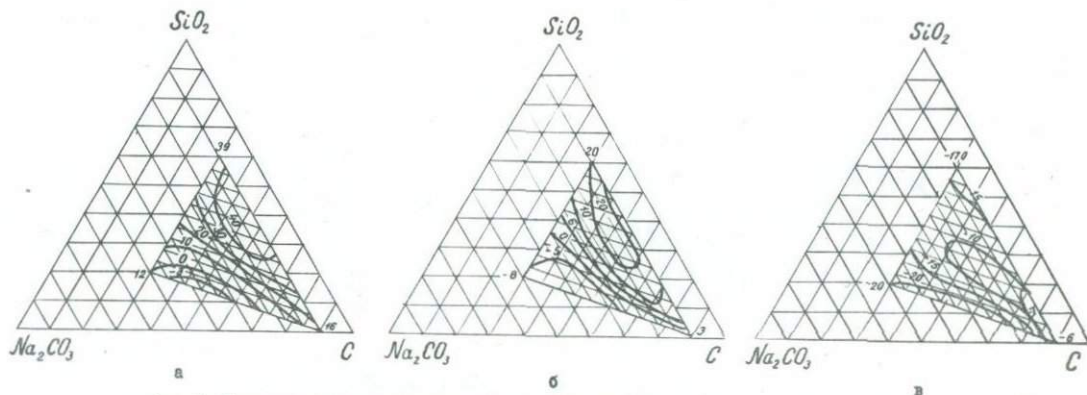
C_{PbS} - найденная концентрация элемента относительно C_{ZnO} , в две основы PbS и ZnO введены равные количества четырнадцати элементов, отличающихся по потенциалу ионизации и степени летучести: галлий, индий, ванадий, таллий, кобальт, никель, железо, медь, олово, германий, висмут, кадмий, мышьяк, сурьма.

Экспериментальная часть работы выполнялась на спектрографе СТ-1 и квантометре ДЭС-36, с генераторами дуги ДГ-1 и УГЭ-4. Пробы с буферами вводились в дугу по способу "вдувания" из аппарата УСА-5 с ленточным транспортером и искровым распылителем комочков пробы. Для сульфидных минералов сфалерита и гаденита эффективно разбавление проб буферными смесями в отношении 1:4.

К наиболее оптимальному буферу для всех исследуемых элементов следует отнести буферную смесь, содержащую 10% углекислого натрия и 90% угольного порошка. При использовании буферной смеси



Фиг. 1. Изменение относительной интенсивности спектральных линий элементов при испарении из матриц PbS и ZnO в зависимости от потенциала испаряющего элемента.



Фиг. 2. Изменение систематических ошибок в зависимости от соотношения компонентов буферной смеси $\{Na_2CO_3, SiO_2, C\}$ на примере матриц PbS-ZnO при определении:
 а - галлия по линии, б - кобальта по линии, в - кадмия по линии

такого состава аналитические графики, построенные по эталонам на основе PbS и природного сфалерита, для большинства элементов сближаются, и тем самым открывается возможность в использовании единой системы эталонов на основе PbS или ZnO для анализа сфалеритов, галенитов и сфалерит-галенитовых концентратов. Использование искусственных эталонов особенно желательно в анализе сульфидных минералов, так как по целому ряду элементов, таких как германий, серебро, сурьма, висмут, мышьяк, мало достаточно надежных методов определения. Для обоснования вышеизложенного обратимся к работе Шрёна и Рёзлера [8], в которой впервые представлены результаты анализа трех стандартных образцов из сульфидных минералов: галенит $Gf-I$, сфалерит $Sf-I$ и пирит $Pf-I$, проведенных в 17 аналитических лабораториях Советского Союза, ГДР, Польши, Чехословакии и других стран на 39 химических элементов. По таким элементам, как галлий, серебро, олово, германий, средние данные базируются лишь на нескольких определениях, значительно отличающихся по величине.

В табл. I приводятся состав искусственных эталонов, введенные в них элементы и форма соединений этих элементов.

Головной эталон содержит по 1% элементов, указанных в табл. I. Каждый последующий эталон содержит в 3 раза меньше элементов в сравнении с предыдущим. Эталоны охватывают интервал содержаний определяемых элементов: 0,0003–0,1%. Такие элементы, как железо, медь, свинец, марганец, характерные для сфалеритов, представлены эталонами на основе ZnO . В табл. I-а приведены формы соединения введенных элементов в сфалеритовую основу.

В головном эталоне содержится 15,57% Fe и 16,78% Cu , 1% Mn и 10% Pb . Комплект приготовленных эталонов позволяет одновременно из одной навески (30 мг) определять 16 элементов-примесей в сульфидных минералах сфалерит-галенитового состава и 11 элементов в пиритах.

Спектральные аналитические линии. Выбор аналитических спектральных линий в условиях квантометрического анализа значительно осложняется, что обусловлено, прежде всего, ограниченным числом спектральных линий, которые могут быть использованы для определения одного элемента, из-за помех, вносимых линиями других элементов, прилежащими к исследуемому аналитическому спектральному линиям. Для определения элементов-примесей в сульфидных минералах на квантометре ДФС-36 выставлено более двадцати спектральных ли-

Т а б л и ц а I

Состав однопроцентного головного искусственного
эталона для анализа сульфидных минералов

Состав основы	Введенные элементы	Форма соединения	Введенное количество вещества (мг)
1. Сульфид свинца кристаллический (PbS)	Ga	Ga ₂ O ₃	67
	Ge	GeO ₂	72
	Sb	Sb ₂ O ₅	83
	Co	Co	50
2. Окись цинка (ZnO)	Ni	Ni ₂ O ₃	70,5
	Ag	AgNO ₃	78,5
	In	In ₂ O ₃	60,5
	V	V ₂ O ₅	89
	As	As ₄ S ₄ (реальгар)	71,5
	Bi	Bi ₂ O ₃	55,5
	Cd	CdS	64
	Sn	SnO ₂	63,5

4 г 175 мг основы на 5 г 1% - эталона

Т а б л и ц а I-а

Состав головного эталона на основе ZnO

Основа	Введенный элемент	Форма соединения	Введенное количество вещества
Окись цинка (ZnO)	Mn	MnS	64,5
	Fe } Cu }	Халькопирит	2500
	Pb	PbS	575

I г 860,5 мг основы на 5 г эталона

ний в диапазоне спектра 240-500 нм. Длины волн изучаемых спектральных линий приводятся в табл.2, где также указаны мешающие линии "третьих" элементов и в зависимости от их концентрации в пробе ожидается понижение чувствительности определения элемента. К числу элементов, линии которых перекрывают аналитические, относятся в первую очередь железо, свинец и медь.

Анализ. Порошки проб дисперсностью 10-20 мкм разбавляют в

Таблица 2

Определяемые элементы, аналитические линии, используемые для анализа сульфидных минералов на квантометре ДФС-36, интервал определяемых концентраций, возможные помехи

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Интервал определяемой концентрации, %	Мешающий элемент, длина волны, нм	При содер- жании мешающего эле- мента	Понижа- юще чув- ствитель- ности со- ртделе- ния до
Железо	I 492,0	0,06-15,0			
Марганец	I 478,3	0,15			
Никель	I 451,1	0,0003-0,1	Sn 451,13	1,0	0,001
Ванадий	I 437,9	0,0003-0,1			
Титан	I 372,9				
Кобальт	I 345,35	0,0003-0,03	Fe 345,3	10	0,0005
				25	0,001
				50	0,002
Никель	I 341,4	0,0003-0,03	Fe 341,55	5	0,0005
				10	0,0006
				25	0,0015
			Cu фон	25	0,0005
				50	0,001
Серебро	I 338,2	0,0003-0,03	Fe 338,2		
Кадмий	I 326,1	0,005-0,3	Fe 326,1	25	0,020
			Cu полоса фон	5	0,01
				10	0,015
				25	0,05
Олово	I 317,5	0,0003-0,10	Fe 317,49	3,0	0,0008
			Fe 317,50	5,0	0,0015
				10,0	0,03
			Cu фон	25	0,002
			Fe фон	80	0,001
Висмут	I 306,77	0,0003-0,01	Fe 306,79	2,0	0,0007
				5,0	0,002
				10,0	0,003
	I 289,8	0,005-0,1	Fe 289,8	25	0,015
			Fe 289,7		
Галлий	I 294,36	0,0003-0,03	Fe 294,35	5,0	0,0005
				10,0	0,0007
				25,0	0,0015
Медь	I 282,43	0,1-10,0	Fe 282,31	50%	
	I 301,0	0,1-10	Fe 301,17	10%	
Германий	I 269,13	0,005-0,3	Fe 300,95	10,0	0,008
			Fe 289,14	25,0	0,025
Свинец	I 266,31	0,1-10,0			
Сурыма	I 259,8	0,001-1,0	Fe 259,83	1,0	0,004
				5,0	0,015
				10,0	0,02
			Fe полоса	10	0,003
				25	0,008
				50	0,02
Мышьяк	I 234,98	0,005-1,0	Cu 234,98	5	0,02
			Fe 235,03	10	0,03
				25	0,10

Таблица 3

Ошибки, характеризующие воспроизводимость определения

	Ge	Fe	Sn	Ga	Mn
Интервал концентрации, %	0,01-0,1	1-12	0,002-0,04	0,0006-0,004	0,06-0,60
Число проб,	20	20	12	20	20
Квадратичная ошибка,	0,161	0,093	0,103	0,162	0,068
Коэффициент вариации, (%)	14,0	8,8	10,5	14,2	6,7

Co	In	Cd	Ag	Au	Pb
0,0004-0,02	0,0008-0,08	0,02-0,40	0,004-0,08	0,02-1,3	0,3-4,0
20	20	20	19	17	11
0,115	0,135	0,077	0,13	0,138	0,286
10,8	13,2	8,2	12,0	12,3	21,67

Таблица 4

Содержание (%) элементов-примесей в стандартных образцах ГФ-I, СФ-I, ПС-I, установленные на квантометре ДФС-36

Сределяемые элементы	Галенит		Сфалерит		Пирит	
	С [в]	С квант.	С [в]	С квант.	С [в]	С квант.
Кадмий	0,024	0,020	0,46	0,46	0,02	0,015
Железо	0,68	0,64	12,81	12,7	40,7	39,9
Мышьяк	0,066	0,044	0,35	0,35	0,27	0,32
Ванадий	0,0003	0,0003	0,0005	0,00054	0,0001	0,00065
Индий	0,001	0,0022	0,071	0,082	0,001	0,00047
Никель	0,0007	0,00032	0,001	0,001	0,017	0,017
Кобальт	0,003	0,00039	0,005	0,005	0,0091	0,01
Марганец	0,016	0,02	0,36	0,30	0,26	0,22
Олово	0,25	0,21	0,38	0,39	0,015	0,014
Висмут	0,016	0,010	0,014	0,015	0,0001	-
Серебро	0,25	0,20	0,024	0,017	0,003	0,002
Галлий	0,0001	0,0002	0,0013	0,0010	0,001	0,001
Сурьма	0,18	0,18	0,02	0,04	0,005	-

отношении I⁴ буферной смеси. Состав буферной смеси: 10% Na₂CO₃ и 90% угольного порошка. Навески берутся на торзионных весах типа ВТ (I деление - I мг). В анализе расходуется 60 мг пробы. Навеску 30 мг пробы и 120 мг буфера помещают в фарфоровый тигель № I. Каждую навеску пробы и буфера смешивают в течение 90 сек. на механическом смесителе. Смесь пробы с буфером просушивают перед съемкой в сушильном шкафу при 80°C в течение 20 мин. Анализ выполняется из двух параллельных навесок.

Каждую порцию смеси пробы с буфером помещают на ленточный транспортер аппарата УСА-5. Порошок вводится в дугу переменного тока ($J = 28$ амп. $V = 220$ в, генератор УГЭ-4) в течение 20 сек. В плазму дуги поступает 7,5 мг/сек. порошка. В одном аналитическом цикле, после экспозиции, происходит последовательный опрос 20 каналов. За 4 часа рабочего времени аналитиком выполняется анализ 20 проб сульфидных минералов. Для построения аналитических графиков используются искусственные эталоны, приготовленные на основах PbS-ZnO. Эталоны фиксируются по одному разу каждый. Аналитические графики отражают зависимость $\ln C$ от $\eta \sim B \ln J$.

Воспроизводимость и правильность анализа. Воспроизводимость отдельных определений (коэффициент вариации) в среднем колеблется около 10-15% (табл.3).

В условиях разработанного метода квантометрического анализа сульфидных минералов проанализированы стандартные образцы сульфидных минералов (ГДР, Фрайберг): галенит ГФ-I, сфалерит СФ-I и пирит ПС-I [8]. В одних условиях со сфалеритом и галенитом возможен анализ пиритов при разбавлении пирита основой ZnO в отношении 1:9. Такое разбавление необходимо для устранения помех, вносимых в анализ линиями железа. Результаты анализа приводятся в табл.4. Полученные нами данные в большинстве случаев близки к средним статистическим данным [8] и правильно отражают общую картину содержания элементов-примесей в этих минералах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Сердобова Л.И., Исаева К.Г. В сб. "Экспериментальные работы ИМГРЭ", М., 1964.
2. Сердобова Л.И., Лизунова Н.В. В сб. "Спектральный анализ в геологии и геохимии", "Наука", 1969, с.136.
3. Русанов А.К. "Основы количественно-спектрального анализа руд и минералов". "Недра", М., 1971.

4. Русанов А.К., Сердобова Л.И. - ЖПС т.ХП, 1970, вып.4,596-601.

5. Чемлева Т.А., Новик Ф.С. Планирование эксперимента при изучении диаграмм состав-свойства и диаграмм состояния. - Информационные материалы научного совета по кибернетике АН СССР. Москва, 1969, № 10.

6. Boumans P.W. Theory of spectrochemical excitation, Plenum press, New York, 1966.

7. Scheffe H. Experiments with Mixtures.

- J. Roy, Statist, Soc. Ser. B 20, N 2, 1958, p. 344.

8. Schrön W, Rößler X. Zeitschrift für angewandte geologie., Bd 21, Heft 1, 1975.

Л.Г. Логинова, З.Т. Катаева,
М.М. Малашкина

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В ВОЛЬФРАМИТАХ МЕТОДАМИ СПЕКТРАЛЬНОГО И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Изучение состава минералов, особенно акцессорных, предполагает проведение анализа из малых навесок вещества, так как отбор мономинеральных фракций трудоемок и дорог. Вследствие этого все чаще применяют групповые методы количественного спектрального анализа, позволяющие производить одновременное определение геохимически связанных групп элементов [8, 9, 12, 17].

Обсуждаются результаты, полученные при разработке метода количественного спектрального анализа монофракций вольфрамитов на редкие земли, иттрия, торий и скандий.

До появления настоящего метода данные о распределении редкоземельной минерализации, иттрия и скандия в вольфрамитах практически отсутствовали [13]. Наши данные по определению индивидуальных редких земель, иттрия и скандия в вольфрамитах Монголии обобщены в работе [3].

В табл. I приведен химический состав минералов группы вольфрамита, их изоморфный ряд, который получается при осаждении вольфрамового ангидрида железом и марганцем. Концентрация этих элементов в вольфрамитах может изменяться в широких пределах, от нуля до 24,5%. Это может вызывать систематические ошибки, т.е. влиять на правильность результатов количественного спектрального определения редких земель, иттрия и скандия. Прямой спектральный анализ вольфрамитов на редкие земли связан со специфическим поведением в угольной дуге вольфрамового ангидрида, окислов марганца, железа и элементов-примесей: редких земель, ниобия, тантала и др. [15]. Температуры кипения окислов основных компонентов минерала (W , Mn и Fe), задающих температуру плазмы дуги, сравнимы с температурами кипения окислов редких земель [6, 14, 16] (табл. 2). Однако легкая способность к восстановлению окислов железа и вольфрама в угольной дуге до металла с последующим превращением вольфрама в трудноиспаряемый карбид [15] снижает скорость испарения основных компонентов минерала (W , Mn и Fe), а с ними и элементов-примесей. Поэтому при обычном испарении воль-

вольфрамит из кратера электрода обнаружить элементы-примеси с высокими температурами кипения (например, тантал) не удастся.

Спектр вольфрамитов перенасыщен линиями W , Mn и Fe , которые перекрывают многие линии РЗЭ, Y , Sc , Nb , Ta , Be и др. элементов. Таким образом, спектральное определение редких земель, иттрия и скандия в вольфрамитовых электродах приходится проводить на фоне очень многолинейного суммарного спектра вольфрама, марганца и железа. (на фиг. I приведена фотография участка спектра вольфрамитов, иллюстрирующая его сложность).

Изучение кинетики поступления РЗЭ, иттрия и скандия из вольфрамитов при испарении минералов в электрической угольной дуге, выбор условий анализа (испарения проб и возбуждения спектров) производили как на природных монофракциях, так и на синтетических смесях окислов, имитирующих вольфрамит. Концентрация окислов определяемых элементов в головном калибровочном порошке приведена в табл. 3. Эти окислы вводились как в искусственную смесь, имитирующую состав вольфрамитов ($FeO - 12,5$; $MnO - 12,5$; $WO_3 - 75,0\%$), так и в природные монофракции, не содержащие РЗЭ. Все исследования и, в дальнейшем, анализы вольфрамитов выполнялись с использованием холостых проб. О возможности применения той или иной линии в качестве аналитической судили также по холостой пробе, спектр которой фотографировали одновременно с калибровочными порошками [8,9]. Были подобраны аналитические линии определяемых элементов, свободные как от взаимных наложений, так и от наложений линий основных компонентов пробы. Кроме этого, с помощью холостой пробы контролировалась интенсивность линий матричного спектра и интенсивность фона спектра пробы при различных условиях испарения минералов и имитирующих их состав смесей.

Кинетические кривые поступления определяемых элементов из вольфрамитов строились по данным, полученным на движущихся фотоэлектродных трубках с интервалом времени 30 с. Было показано, что фракционная дистилляция из расплава соединений определяемых элементов (РЗЭ, Y и Sc), а также марганца, железа и вольфрама, составляющих основу пробы, вследствие близости их температур кипения практически невозможна. Некоторое влияние на поступление элементов-примесей и элементов основы оказывает геометрия электрода, восстановитель - угольный порошок, фторирующие добавки, а также буферные вещества, снижающие температуру плавления смеси окислов железа, марганца и вольфрама.

Таблица 1

Химический состав (%) минералов
группы вольфрамитов [II]

Минерал	MnO	FeO	WO ₃
Гюбнерит	24,42	-	76,58
Вольфрамит	от 8,31 до 20,29	от 5,33 до 15,75	от 74,78 до 75,45
Ферберит	-	23,65	76,35

Таблица 2

Температуры плавления и кипения соединений элементов,
входящих в состав вольфрамитов (в К) [6,14,16]

Элемент	Me		MeO		MeF	
	к - ж	ж - Г	к - ж	ж - Г	к - ж	ж - Г
Fe	1536	2770	1050	1565p	1300	2100
Mn	1244	2130	1785	3100p	1350	2300
W	3380	5370	1473	1830	278	315
Nb	2470	4840	1785	>2500	79	233
Ta	3000	5300	1470p	-	968	229
Sc	1530	2830	-	2227	1530	(1800)
La	920	3450	2317	3470	1430	2330
Ce	1077	3260	>2283	3468	1460	2300
Pr	1278	3290	-	3450	1370	2300
Nd	1024	3130	1900	3300	1647	2300
Sm	1325	1860	-	1900	1400	2300
Eu	1173	1700	-	1439	1390	2280
Gd	1523	3000	-	-	1650	2280
Tb	1638	3800	-	2800	1370	2280
Dy	1407	2873	2626	2600	1427	2230
Ho	1461	2873	-	2600	1416	2230
Er	1496	3170	-	3000	1413	2230
Tm	1545	2000	-	1727	1340	2230
Yb	824	1700	-	1427	1430	2000
Lu	1652	3600	-	3500	1290	2230
Y	1500	3340	-	2927	1387	2220
Th	1968	4500	-	4400	1373	1953

Таблица 3

Концентрация определяемых элементов
в головном калибровочном порошке (в вес.%)

Определяемый элемент	Концентрация окислов, %	Определяемый элемент	Концентрация окислов, %
Ce	3,0	Eu, Dy, Er	по 0,5
Y, Th	по 2,0	Tb, Ho, Tm, Yb, Lu	по 0,4
La, Nd, Gd	по 1,5	Sc	0,2
Pr, Sm	по 1,0	-	-

Было установлено, что в присутствии избытка угольного порошка можно добиться снижения скорости поступления основной массы вольфрама. В то же время марганец, обладающий 7-ю переменными валентностями, один из первых вступает в реакции с различными по свойствам веществами, применяемыми в качестве буферных добавок. При различных вариантах испарения вольфрамита марганец поступает в плазму дуги с первых секунд испарения пробы. Подобным же образом, но несколько менее активно ведет себя железо.

Повышение чувствительности определения труднокипящих соединений РЗЭ, Y и Sc и воспроизводимости результатов анализа было достигнуто гарантированным переводением вольфрамита в расплав непосредственно в кратере электрода. Были подобраны условия, в которых обеспечивалось вскрытие минерала, плавление пробы и восстановление окислов Fe, Mn и W до металлов. Последующее образование легкокипящего фторида вольфрама, захватывающего в первые секунды испарения пробы примеси определяемых элементов, наблюдалось в присутствии фторопласта-4 (Ф-4). Увеличение скорости и соответственно уменьшение длительности испарения пробы с 6 до 2,5 мин привело к нежелательному эффекту - усилению спектра основы. Вследствие этого интенсивность суммарного матричного спектра Fe, Mn и W была ограничена подбором оптимальной навески пробы. Для стабилизации условий возбуждения спектров в пробу вводился KCl. В табл. 4 приведены условия спектрального анализа вольфрамитов, выбранные в качестве аналитических. В этих условиях обеспечиваются устойчивое испарение навески минерала, возбуждение спектров редких земель и хорошая воспроизводимость результатов анализа - $V_{\text{средн.}} = 12,5\% [4]$. Для определения РЗЭ, Y и Sc были подобраны аналитические линии, свободные от перекрытий линиями Fe, Mn и W. Однако для ряда элементов не оказалось линий, свободных от наложений. Учет наложений производили по холостой пробе, которая позволяет избежать ошибок при определении малых концентраций элементов. Длины волн аналитических линий индивидуальных РЗЭ, Y, Sc (в нанометрах) и спектральные характеристики линий [2,7] приведены в табл. 5. Кроме этого, в таблице указаны концентрационные пределы использования аналитических линий (% в расчете на металл), полученные для логарифмических координат $[\lg \frac{1}{x_p}; \lg c]$. В указанных пределах градуировочные графики прямые и имеют наклон, близкий к наклону характеристической кривой (фотопластинки СП-2, чувствительность 16 ед. ГОСТа $[\lg \alpha =$

Т а б л и ц а 5

Аналитические линии РЗЭ, иттрия, тория и скандия, использованные для определения РЗЭ в вольфраматах и их спектральная характеристика [2, 7]

Аналитическая линия, $\mu\text{м}$	Энергия уровней, эВ		Интервал определенных концентраций, %	σ_i , эВ
	нижний	верхний		
$\text{La}^{\text{II}}_g - 324,51$	0,17	3,99	0,006-0,20	5,61
$\text{Ce}^{\text{II}}_7 - 320,17$	0,86	4,73	0,04-1,25	5,60
$\text{Pr}^{\text{II}}_8 - 422,30$	0,05	2,99	0,06-0,50	5,76
$\text{Nd}^{\text{II}}_8 - 430,36$	0,00	2,88	0,04-0,3	6,31
$\text{Sm}^{\text{II}}_9 - 336,586$			0,025-0,25	5,60
$\text{Eu}^{\text{II}}_8 - 311,143$	0,00	3,98	0,0016-0,02	5,67
$\times \text{Gd}^{\text{II}}_6 - 310,014$	0,02	4,24	0,006-0,095	6,16
$\text{Tb}^{\text{II}}_6 - 332,44$	-	-	0,012-0,05	6,74
$\times \text{Dy}^{\text{II}}_8 - 331,91$	0,00	3,73	0,006-0,20	6,82
$\times \text{Ho}^{\text{II}}_{10} - 345,60$	-	-	0,0008-0,05	-
$\text{Er}^{\text{II}}_8 - 331,24$	0,005	3,79	0,002-0,125	6,08
$\times \text{Tm}^{\text{II}}_8 - 313,13$	0,00	3,96	0,0006-0,05	6,14
$\times \text{Yb}^{\text{II}}_{12} - 328,96$	0,00	3,77	0,0002-0,006	-
$\times \text{Yb}^{\text{II}}_{11} - 289,14$	0,00	4,29	0,003-0,10	6,2
$\text{Yb}^{\text{II}}_8 - 275,05$	2,66	7,16	0,02-0,20	-
$\text{Lu}^{\text{II}}_{10} - 291,14$	1,76	6,02	0,003-0,20	6,15
$\times \text{Y}^{\text{II}}_{12} - 324,23$	0,18	4,00	0,001-0,05	6,38
$\text{Y}^{\text{II}}_{11} - 319,562$	0,10	3,98	0,003-0,05	-
$\text{Th}^{\text{II}}_8 - 287,04$	0,23	4,55	0,016-0,10	6,95
$\text{Sc}^{\text{II}}_{11} - 327,362$	0,02	3,81	0,0004-0,006	-
$\text{Sc}^{\text{II}}_9 - 301,556$	0,00	4,11	0,003-0,10	6,54

× Необходим учет по холостой пробе.

=I, I+I, 2]). Линии, для которых необходим учет наложений по хлористой пробе, в таблице помечены звездочкой.

Полученная чувствительность определения РЗЭ по сумме окислов редких земель равна: для иттриевых земель - 0,04%, для цериевых - 0,18%. При навеске минерала 5 мг (расход на одну параллельную пробу) такая чувствительность соответствует абсолютным содержаниям для $\sum TR_{\gamma}$ - 0,002 мг, для $\sum TR_{ce}$ - 0,09 мг. Несмотря на очень высокую абсолютную чувствительность определения отдельных индивидуальных РЗЭ, метод не позволяет производить прямое определение всей гаммы РЗЭ, так как концентрация редких земель в вольфрамитах очень мала [10, 13].

По данным спектрального анализа, вольфрамит - минерал, селективно накапливающий иттриевые редкие земли и скандий. Содержание иттербия в вольфрамитах близко к содержанию иттрия, в некоторых монофракциях даже превышает его концентрацию. Таким образом, вольфрамит - минерал с ярко выраженным иттербиевым максимумом [3].

В табл.6 в качестве примера приведены результаты количественного спектрального определения РЗЭ, иттрия и скандия в вольфрамитах. Следует отметить, что скандий может быть определен лишь при прямом анализе монофракций минералов, так как при химическом выделении РЗЭ из вольфрамитов скандий совместно с редкими землями не концентрируется.

Коэффициенты вариации метода V подсчитывались для каждого индивидуального редкоземельного элемента при сопоставлении результатов повторных анализов, выполненных разными аналитиками, с интервалом более года (в табл.7 приведены результаты повторных определений РЗЭ). Полученные значения коэффициентов лежат в пределах 5-20%, в зависимости от интервала содержаний РЗЭ. Наибольшие ошибки характерны для предельно малых содержаний РЗЭ.

Правильность метода была проверена при сопоставлении результатов прямого спектрального анализа с данными определения индивидуальных лантаноидов методом распределительной хроматографии на бумаге.

Как показали наши исследования, выделение микроколичеств РЗЭ в осадок связано с определенными потерями индивидуальных лантаноидов. Чем меньше содержание редких земель в пробе, тем, по-видимому, определеннее ведут себя отдельные лантаноиды, тем больше вероятность проявления их индивидуальных свойств - спо-

Таблица 6

Результаты прямого количественного спектрального
определения редких земель в вольфраматах [3]

Номер пробы п/п	Содержание в %								
	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tu ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	ΣTRDMS ₂ O ₃
1	0,0067	-	0,0039	0,0014	0,023	0,0045	0,017	0,021	0,0775
2	0,011	0,0023	0,01	0,004	0,052	0,01	0,031	0,13	0,2503
3	0,0098	0,002	0,0086	0,0038	0,047	0,0091	0,023	0,12	0,2233
4	-	0,001	0,0054	0,002	0,028	0,0057	0,016	0,097	0,1992
5	0,0072	0,00099	0,0061	0,0016	0,026	0,0057	0,02	0,063	0,1306
6	0,011	0,002	0,01	0,0038	0,050	0,0098	0,029	0,13	0,2456
7	0,010	0,0015	0,0081	0,0026	0,036	0,0081	0,024	0,09	0,1803
8	-	-	0,003	0,0008	0,0059	-	0,0075	0,014	0,0312
9	-	-	-	0,0067	0,0075	-	0,0057	0,036	0,0499
10	0,011	0,0022	0,01	0,0043	0,051	0,01	0,027	0,12	0,2355
11	0,0078	0,0014	0,0077	0,0033	0,041	0,008	0,025	0,08	0,1742
12	0,011	0,0014	0,0082	0,0028	0,036	0,0076	0,023	0,045	0,1350
13	0,006	0,0017	0,0071	0,003	0,039	0,0073	0,021	0,028	0,1151
14	0,0089	0,0018	0,0079	0,0029	0,04	0,0076	0,018	0,099	0,1861
15	0,017	0,0021	0,01	0,0018	0,017	-	0,025	0,031	0,0760
16	0,013	0,00096	0,006	0,00087	0,007	-	0,0069	0,0051	0,0398
17	0,012	0,0011	0,0061	0,001	0,008	-	0,017	0,0036	0,0488
18	0,0077	0,00081	0,0035	0,00057	0,008	-	0,012	0,013	0,0456
19	-	0,00087	0,0027	-	0,0046	-	0,0078	0,0072	0,0232
20	0,014	0,00096	0,0053	0,0012	0,0072	-	0,014	0,0034	0,0461
21	0,01	0,001	0,005	0,001	0,014	-	0,008	0,0016	0,0406
22	0,017	0,002	0,0078	0,0017	0,009	-	0,019	0,0026	0,0591
23	0,016	0,002	0,009	0,0015	0,014	-	0,02	0,002	0,0645
24	0,014	0,0017	0,0068	0,0016	0,015	-	0,014	0,0057	0,0588
25	0,0085	0,0096	0,004	0,00095	0,00086	-	0,009	0,0087	0,0330
26	0,01	0,0013	0,0065	0,0012	0,01	-	0,01	0,002	0,0410
Чувствительность, %	0,006	0,0008	0,002	0,0006	0,0002	0,003	0,0010	0,0004	

Таблица 7

Результаты повторного количественного определения РЗ в вольфраматах,
характеризующие воспроизводимость прямого метода спектрального анализа

Определя- емый окисел	1		2		3		4		5		6		7		Чувстви- тельность, %
	I опред	II опред	I опред	II опред	I опред	II опред	I опред	II опред	I опред	II опред	I опред	II опред	I опред	II опред	
Dy ₂ O ₃	0,017	0,0145	0,0087	0,0075	-	0,0054	0,0077	-	0,014	0,010	0,0074	0,0084	-	-	0,006
Ho ₂ O ₃	0,002	0,00175	-	-	-	-	0,00081	0,001	0,00096	0,00093	-	-	-	-	0,0008
Er ₂ O ₃	0,0078	0,0075	0,0026	0,0024	0,002	0,002	0,0035	0,0031	0,0053	0,0046	0,002	0,00185	-	-	0,002
Tu ₂ O ₃	0,0017	0,0022	-	0,0005	-	-	0,00057	0,0006	0,0012	0,00105	-	~0,0005	-	-	0,0006
Yb ₂ O ₃	0,009	0,015	0,0015	0,0022	0,0009	0,0014	0,008	0,0082	0,0072	0,0062	0,0002	0,00023	0,0003	0,0004	0,0002
Lu ₂ O ₃	-	0,0023	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,003
Y ₂ O ₃	0,019	0,022	~0,0006	<0,001	~0,00036	<0,001	0,012	0,01	0,014	0,014	~0,00019	<0,001	~0,00084	<0,001	0,001
Sc ₂ O ₃	0,0026	0,0026	0,0027	0,0023	0,001	0,0015	0,013	0,0125	0,0034	0,0036	0,0055	0,0073	0,012	0,0155	0,000
ΣTR ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ Sc ₂ O ₃	0,0591	0,06785	0,0161	0,0159	0,00426	0,0113	0,0456	0,0354	0,0461	0,0404	0,01529	0,0193	0,01314	0,0169	

I определение выполнялось спектроскопистом-аналитиком Малашкиной М.М.; II определение - Левашовой М.В.

способности к проявлению комплексобразования и переходу в аномальное состояние.

Исследования по определению микроколичеств РЗЭ, выполненные на примере темноцветных породообразующих минералов [5] методом добавок стандартной смеси РЗЭ, показали, что потери редкоземельных элементов в общем растут по мере увеличения их атомной массы. При этом элементы с аномальными валентностями теряются больше. График потерь РЗЭ показан на фиг. 2.

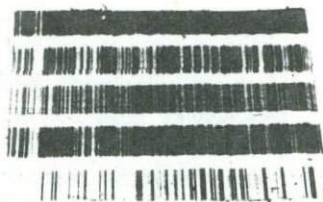
Стандартная смесь состоит из равных количеств лантаноидов, а именно содержит по 80 мкг окисла каждого элемента; следовательно, полученная зависимость может быть только результатом различного поведения индивидуальных лантаноидов в ходе химического анализа.

В настоящей работе для наиболее склонного к комплексобразованию иттербия потери определены по отдельным стадиям анализа, по его узловым операциям, непосредственно в получаемых осадках и фильтратах путем введения в анализируемый материал активного иттербия (Yb^{175}). Вольфрамит оказался наиболее удобным минералом для таких исследований, так как он содержит редкие земли иттриевого состава с ярко выраженным иттербиевым максимумом.

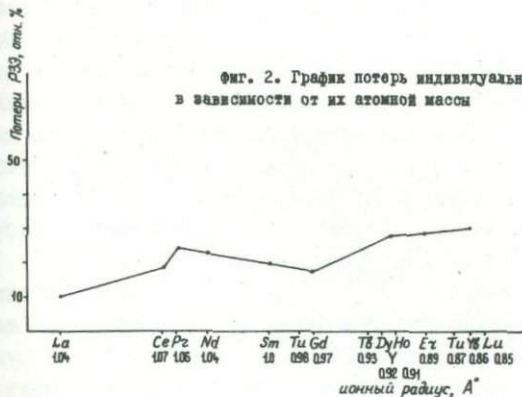
Раствор активного иттербия (Yb^{175}) определенной концентрации (всего 250 мкг) вносили в навески вольфрамита в момент разложения в HNO_3 1:1. После отделения вольфрамовой кислоты РЗЭ осаждали аммиаком в виде гидроокислов. Затем осадок гидроокислов обрабатывали плавиковой кислотой, фториды РЗЭ переводили в хлориды и в пробирках, в микрообъеме, осаждали щавелевой кислотой в виде оксалатов \sum РЗЭ.

Ход анализа.

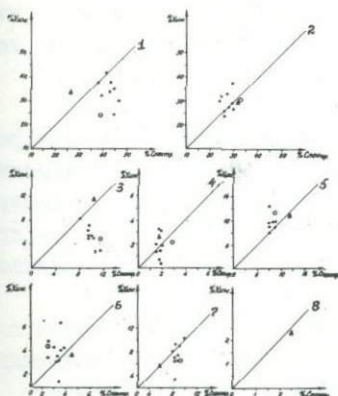
Навеску анализируемого минерала помещают в термостойкий стакан и обрабатывают 200-250 мл азотной кислоты 1:1. Прикрытый стакан часовым стеклом, пробу разлагают при слабом кипячении в течение нескольких часов. Большой избыток HNO_3 позволяет растворить навеску до того момента, когда вольфрамовая кислота начнет выпадать в осадок и тормозить растворение пробы. Раствор выпаривают до влажных солей, разбавляют водой, добавляют 1 г NH_4NO_3 и дают осадку вольфрамовой кислоты отстояться на холоду. Затем осадок отфильтровывают, промывают водой, подкисленной HNO_3 . В фильтрате осаждают гидроокислы железа, марганца и РЗЭ аммиаком,



Фиг. 1. Спектр участка вольфрамита в области 319,0-323,0 нм (ДФС-13, с решеткой 600 нм/мм, обратная дисперсия 0,4 нм/мм)



Фиг. 2. Графики потерь индивидуальных REE в зависимости от их атомной массы



Фиг. 3. Сопоставление данных прямого спектрального определения REE в вольфрамитах с данными хроматографического определения REE на бумаге после химического выделения их из минералов

1 - Yb₂O₃; 2 - Y₂O₃; 3 - Dy₂O₃;
4 - Ho₂O₃; 5 - Er₂O₃; 6 - Tm₂O₃; 7 - Lu₂O₃;
8 - Gd₂O₃.

* Фиг. 1. Интерференция - линии из вольфрама
а - Сопоставление из вольфрама - линии из вольфрама
б - Фиг. 1. Интерференция - интерференция из вольфрама

промывной холодной водой осадок смывают в платиновую чашку и растворяют во фтористоводородной кислоте. Добавляют раствор кальция - коллектора для РЗЭ (30-40 мг СаО). Раствор выпаривают до небольшого объема, охлаждают, разбавляют холодной водой и на следующий день отфильтровывают фториды РЗЭ и кальция. Полученные фториды обрабатывают в той же чашке сначала хлорной, затем соляной кислотами. Раствор хлоридов РЗЭ переносят в центрифужные пробирки на 10 мл и осаждают аммиаком гидроокислы РЗЭ и затем оксалаты РЗЭ щавелевой кислотой.

В табл.8 представлены результаты радиометрического измерения распределения активного иттербия по ходу анализа. Результаты радиометрического анализа хорошо согласуются с результатами, полученными ранее методом добавок [5]. В основной операции по определению железа и марганца - выделении фторидов редких земель - потеряно минимальное количество иттербия. Почти все потери происходят, как и следовало ожидать, при осаждении оксалатов. Ошибку можно уменьшить или совсем ее избежать, если правильно выдерживать нужные соотношения железа, марганца и редких земель в растворе, предназначенном для выделения оксалатов РЗЭ.

Из литературных данных [1,16] и результатов наших исследований можно сделать вывод, что наиболее благоприятными для осаждения оксалатов РЗЭ являются такие условия, при которых суммарное количество мешающих компонентов в растворе не превышает содержания редких земель более, чем на порядок.

Из результатов радиометрического исследования видно, что схема анализа вольфрамита на редкие земли выбрана правильно, так как главный компонент минерала - вольфрам (75%) - удаляется в первой же операции и без потерь РЗЭ.

В условиях, когда мешающие компоненты легко отделяются, решающее значение для полноты выделения РЗЭ приобретает содержание РЗЭ в анализируемой пробе (табл.9). Зависимость потерь от содержания РЗЭ в пробах вольфрамитов была определена, в частности, при сопоставлении результатов эмиссионного спектрального и химического анализа одних и тех же проб минерала.

Для вольфрамита, содержащего 1 мг РЗЭ в 1 г, результаты полумикрохимического выделения суммы РЗЭ и определения индивидуальных РЗЭ методом бумажной хроматографии полностью совпадают с результатами прямого спектрального анализа. С понижением веса выделяемого осадка РЗЭ (300 мкг в 1 г) начинают ощущаться потери тяжелых лантаноидов. При слишком низких абсолютных количествах

Т а б л и ц а 8

Распределение активного иттербия по ходу анализа -
выделения суммы окислов РЗЭ из вольфрамитов (результаты
радиометрического измерения)

Фракции пробы	Активность, относит. %
Раствор вольфрамовой кислоты	-
Фильтрат после выделения гидратов $Fe, Mn, \Sigma TR$	4
Фильтрат после выделения фторидов TR	10
Фильтрат после выделения оксалатов TR	50
Осадок оксалатов TR	30

Т а б л и ц а 9

Сопоставление результатов расщипровки состава окислов
хроматографией на бумаге с данными прямого спектрального
анализа вольфрамитов на TR_2O_3

Окисел	Масса выделенного осадка					
	1,3 мг		0,36 мг		0,1 мг	
	Хим.	Спектр. ^x	Хим.	Спектр. ^x	Хим.	Спектр. ^x
La_2O_3	0,1	-	1,7	-	4,2	-
Ce_2O_3	0,4	-	2,5	-	15,0	-
Pr_2O_3	-	-	0,3	-	1,0	-
Nd_2O_3	-	-	2,0	-	18,2	-
Sm_2O_3	0,8	-	2,1	-	4,4	-
Gd_2O_3	46	-	3,3	-	8,9	-
Y_2O_3	30,9	29,6	34,6	25,8	30,0	43,6
Dy_2O_3	5,4	10,6	6,3	9,2	4,6	-
Ho_2O_3	2,0	1,5	2,0	1,9	4,0	-
Er_2O_3	10,8	9,0	10,0	8,3	8,1	17,5
Tm_2O_3	3,6	2,4	3,4	3,3	-	4,6
Yb_2O_3	38,4	38,5	34,6	43,2	-	34,3
Lu_2O_3	5,7	8,4	6,6	8,3	-	-

^x Пересчитаны на сумму $TR_2O_3 = 100\%$

Таблица 10

Сопоставление данных прямого спектрального определения РЗЭ в вольфраматах с данными расшифровки состава осадков, выделенных из этих вольфрамовых хроматографических методов при $\sum \text{TK}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 = 100\%$

Элемент	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
	Хим.	Сп.	Хим.	Сп.	Хим.	Сп.	Хим.	Сп.	Хим.	Сп.	Хим.	Сп.	Хим.	Сп.	Хим.	Сп.	Хим.	Сп.	Хим.	Сп.
La_2O_3	0,9	-	1,7	-	-	-	0,2	-	0,8	-	1,3	-	4,2	-	0,8	-	1,3	-	2,3	-
Ce_2O_3	1,4	-	2,5	-	-	-	0,4	-	1,0	-	3,8	-	15,1	-	-	-	1,3	-	3,4	-
Pr_2O_3	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Nd_2O_3	0,6	-	2,0	-	-	-	-	-	0,2	-	1,7	-	18,2	-	0,2	-	0,2	-	1,5	-
Sm_2O_3	0,6	-	2,1	-	1,2	-	0,8	-	0,3	-	2,2	-	4,4	-	0,9	-	1,4	-	0,7	-
Eu_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd_2O_3	1,3	-	3,3	-	2,4	-	1,6	-	2,1	-	4,0	-	8,9	-	2,2	-	2,6	-	1,5	-
$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Th}_2\text{O}_3$	28,7	30,1	34,6	25,8	28,6	27,5	30,9	29,6	32,6	25,1	23,7	26,6	30,0	43,6	30,6	23,4	26,8	26,5	37,8	24,1
Dy_2O_3	3,0	11,9	6,3	9,1	7,0	-	5,4	10,7	6,9	9,5	5,3	11,1	4,6	-	5,4	9,5	7,5	8,3	4,4	9,2
Ho_2O_3	1,0	-	2,0	1,9	0,4	1,9	2,0	1,5	1,3	1,7	3,3	1,7	-	3,2	1,9	1,3	1,5	0,7	1,9	-
Er_2O_3	8,6	6,9	10,0	8,3	15,3	9,3	10,8	9,0	8,1	8,7	8,9	9,0	8,1	17,4	10,1	8,7	9,4	8,2	12,7	8,2
Tm_2O_3	5,4	2,5	3,4	3,3	0,5	3,4	3,6	2,4	3,7	3,3	5,0	2,9	-	4,7	4,5	3,7	4,3	3,5	6,4	3,4
Yb_2O_3	41,7	40,7	34,6	43,2	30,0	48,1	38,4	38,5	36,9	43,3	32,2	39,9	-	34,3	35,9	44,2	35,1	43,5	27,0	44,8
Lu_2O_3	7,3	8,0	6,6	8,3	10,3	9,8	5,7	8,4	5,7	8,5	8,1	9,8	-	7,0	8,7	8,9	8,5	2,4	8,4	-
$\sum \text{TK}_2\text{O}_3$	0,029	0,0565	0,06	0,120	0,032	0,0582	0,079	0,0676	0,053	0,1156	0,045	0,09	0,019	0,017	0,065	0,1155	0,052	0,094	0,024	0,097

осадка РЗЭ (100 мкг) иттербий может быть потерян полностью. Для того, чтобы избежать ошибки в анализе, мы использовали кальций в качестве соосадителя микроколичеств РЗЭ. Конечная операция выделения оксалатов РЗЭ в пробирках несколько видоизменена: сначала выделяют оксалаты редких земель и кальция. Для этого избыток кислоты нейтрализуют аммиаком до $pH \sim 4$ и равным объемом насыщенного раствора щавелевой кислоты осаждают оксалаты РЗЭ и кальция. После центрифугирования и прокаливания осадка его обрабатывают азотной кислотой с перекисью водорода, разрушают при нагревании последнюю и аммиаком осаждают почти чистые гидроксиды РЗЭ.

Этот способ позволяет выделять микроколичества редких земель полностью и поэтому оказывается весьма эффективным при выделении РЗЭ не только из вольфрамитов, но и вообще из минералов с низкими содержаниями РЗЭ и высокими — железа, титана, циркония, т.е. из титаномагнетита, рутила, ильменита, циркона и т.п.

Следует отметить, что определения химическим и спектральным методами проводились параллельно, но из разных проб, т.е. материала, отобранного в разное время, который, следовательно, мог быть не всегда идентичным.

В табл.10 и на фиг.3 сопоставлены данные прямого определения РЗЭ в вольфрамитах (пересчитанные на $\sum TR_2O_3 + Y_2O_3 = 100\%$) с данными определения индивидуальных лантаноидов методом распределительной хроматографии на бумаге из осадков, выделенных из тех же вольфрамитов. Как видно из табл.10 и фиг.3, указанная выше зависимость потерь РЗЭ при химическом выделении их из вольфрамитов существует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И.П., Павлоцкая Ф.И. О выделении редкоземельных элементов в виде оксалатов и фторидов в присутствии больших количеств других элементов. В кн. "Редкоземельные элементы". Изд-во АН СССР, 1958.

2. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Алма-Ата, "Наука", 1967. Авт.: С.К. Калинин, Г.М. Зямятина и др.

3. Иванова Г.Ф. Минералогия и геохимия вольфрамового оруденения Монголии. М., "Наука", 1976.

4. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов рядовых количественных анализов минерального сырья. — "Методические указания", № 9, Изд. ВИМС, 1975.

5. Катаева З.Т. Определение микроколичеств редкоземельных элементов в темноцветных породообразующих минералах методом добавок. В кн. "Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород". Изд. ИМГРЭ, 1971.

6. Киреев В.В. Методы практических расчетов в термодинамических химических реакциях. М., "Химия", 1970.

7. Корисс У., Бозман У. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов. М., "Мир", 1968.

8. Логинова Л.Г., Малашкина М.М. Спектрографическое определение индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в минеральном сырье. Инструкция IO2-C НСАМ МГ СССР. Изд. ВИМС, 1970.

9. Логинова Л.Г., Малашкина М.М. Определение редкоземельных элементов в минеральном сырье методом спектрального анализа. В кн. "Редкометалльные месторождения, их генезис и методы исследования". М., "Недра", 1972.

10. Ляхович В.В. Редкие элементы в акцессорных минералах гранитоидов. М., "Недра", 1973.

11. Максимюк И.Е. Касситериты и вольфрамиты. М., "Недра", 1973.

12. Медведев Г.Л. Количественное спектральное определение примесей в кристаллах синтетических вольфрамитов. В кн. "Спектральный анализ в геологии". Изд. ВИМС, 1971.

13. Минеев Д.И. Лантаноиды в минералах. М., "Недра", 1969.

14. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Изд. 2. М., "Химия", 1969.

15. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., "Недра", 1971.

16. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Т. II. Изд-во ТГУ, 1961.

17. Тарановская А.Н. Спектроаналитические исследования по непосредственному определению редкоземельных элементов в акцессорных минералах. Автореферат на соискание уч. степени канд. хим. наук. Ленинград, 1973.

И.С. Разина,
Н.Н. Короткова,
Л.П. Азнаш

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Для определения низких содержаний свинца в геологических и промышленных объектах предложены различные методы определения: спектрофотометрические, полярографические и др. Наибольшее распространение получили в последнее время методы атомно-абсорбционного анализа, однако чувствительность этих методов часто оказывается недостаточной для прямого определения свинца в породах [2].

В магматических породах, в которых свинец встречается в основном в виде первичного минерала галенита, содержание его составляет $1-2 \cdot 10^{-3}\%$ [7]. Для определения таких содержаний наиболее перспективными представляются комбинированные методы определения, включающие предварительное химическое концентрирование и одновременное отделение мешающих компонентов различными методами. Для концентрирования микроколичеств свинца используются методы жидкостной экстракции с применением различных органических реагентов и растворителей, а также методы ионного обмена, соосаждение с различными металлами-осадителями и т.д.

Известно, что свинец хорошо соосаждается с сульфатом бария, но последующая экстракция его из осадка сульфатов раствором ацетата аммония затруднительна, вследствие образования твердых растворов $BaSO_4$ и $PbSO_4$. В работе Синга и Рой [6] показано, что количественное отделение свинца в этом случае возможно лишь при молярном отношении $Ba:Pb \geq 4,2$.

Для отделения микроколичеств свинца от больших содержаний ниобия и тантала при анализе колумбитов Г.В. Любимиловой предложен метод соосаждения его в виде фторида с использованием в качестве коллектора CaF_2 . Такой метод концентрирования свинца оказался нам наиболее приемлемым, и мы попытались применить соосаждение свинца с кальцием при анализе горных пород различного состава. Определение свинца после его концентрирования проводилось атомно-абсорбционным методом на приборе СФПА-4 в лаборатории физико-химического анализа по методике, разработанной А.Г. Бурыниной под руководством Е.А. Фабриковой. Методика - [1, 4].

Химический анализ минерального сырья начинается со вскрытия взятого образца тем или иным способом. Принимая во внимание хо-

рошую растворимость нитрата свинца, мы использовали смесь фтористо-водородной и азотной кислот для вскрытия навески и удаления кремнекислоты и все последующие операции проводили с применением азотной кислоты. Учитывая способность сульфата свинца образовывать твердые растворы с сульфатом бария и последующие трудности выделения свинца из этого раствора, мы отказались от применения серной кислоты на какой бы то ни было стадии анализа.

Как показали исследования [5], определению свинца атомно-абсорбционным методом сильно мешает магний, содержание которого в породах значительно больше, чем свинца. Наличие магния в анализируемом растворе приводит к получению заниженных результатов по свинцу. Для отделения последнего от магния нами предпринято соосаждение микроколичеств свинца с гидроксидом железа (III) [3]. Осадок гидроксидом обрабатывали фтористоводородной кислотой, при этом основная масса полуторных окислов, содержащихся в породе, переходила в раствор, а свинец соосаждался в виде фторида вместе с добавленным в качестве коллектора кальцием. Полученные фториды свинца и кальция снова переводили в растворимые нитраты и в азотнокислом растворе определяли свинец атомно-абсорбционным методом.

Методика. Необходимые реактивы:

1) азотная кислота (концентрированная, 1:10); 2) фтористо-водородная кислота (40%, 10%); 3) кальций углекислый, хч; 4) аммиак водный, 1:1; 5) стандартные растворы азотнокислого свинца, содержащие 0,001 г/мл Pb готовятся растворением $Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Основной раствор содержит 0,5 мл HNO_3 в 25 мл раствора. Рабочий раствор готовится разбавлением основного раствора дистиллированной водой непосредственно перед употреблением.

Ход анализа. Навеску породы 1 г разлагают при умеренном нагревании в платиновой чашке смесью HF и HNO_3 до полного удаления кремнекислоты, упаривают досуха, остаток гризды обрабатывают концентрированной азотной кислотой для полного удаления ионов фтора. Сухой остаток растворяют при нагревании в небольшом количестве HNO_3 , переносят в стакан на 100 мл, разбавляют водой, кипятят для более полного растворения солей и отфильтровывают нерастворимый остаток через фильтр "белая лента", тщательно промывают на фильтре горячей водой с несколькими каплями HNO_3 . Фильтрат собирают в стакан емкостью 250-300 мл. В фильтрате осаждают аммиаком гидроксиды железа и свинца (если в пробе мало железа, необходимо

добавить его в виде $FeCl_3$), отфильтровывают осадок, тщательно промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака. При большом содержании магния в породе осаждение аммиаком повторяют. Осадок гидроокисей смывают с фильтра в платиновую чашку небольшим количеством воды, приливают 20 мл 10% HF , добавляют немного $CaCO_3$ и помещают чашку на водяную баню. Осадок гидроокисей при этом растворяется, а свинец в виде фторида остается в осадке с CaF_2 . Чашку выдерживают на бане в течение нескольких часов. Затем осадок фторидов отфильтровывают (сначала декантацией) через фильтр "синяя лента", промывают несколько раз водой с небольшим количеством HF . Отфильтрованный осадок смывают с фильтра в ту же чашку, приливают 2-3 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают на водяной бане. Обработку азотной кислотой повторяют два-три раза до полного разрушения фторидов и удаления ионов фтора. Полученные нитраты свинца и кальция растворяют в HNO_3 (1:10), раствор переносят в мерную колбу на 25 мл и проводят определение свинца атомно-абсорбционным методом.

Полноту выделения свинца в процессе концентрирования проверяли методом добавок. Для этого был отобран ряд геологических проб горных пород с определенным содержанием свинца. К навескам проб (1 г) добавляли свинец в виде азотнокислого раствора в разных количествах (от 20 до 100 мкг), пробы осторожно подсушивали и проводили через весь ход анализа по предложенной выше методике. Результаты определения приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Результаты определения микроколичеств свинца методом добавок

Содержание Pb в пробе, мкг	Добавлено Pb , мкг	Общее количество Pb , мкг	Получено Pb , мкг	Относительная ошибка, %
10	20	30	31,2	+3,3
10	40	50	62,5	+24,0
10	60	70	73,7	+5,5
11	80	91	92,5	+1,9
11	100	111	105,0	-5,4
11	40	51	47,5	-5,9
10	20	30	29,5	-3,3
30	20	50	50,0	$\pm 0,0$
11	40	51	55,0	+7,8

Как следует из табл.1, результаты определений получаются вполне удовлетворительными. Относительная ошибка определения не превышает 24%, а в среднем из 20 проб составляет $\pm 8,23\%$.

Правильность метода концентрирования проверяли на анализе стандартного образца. В табл.2 приведены результаты определения свинца комбинированным химико-атомно-абсорбционным методом в стандартном образце гранита (ГДР).

Т а б л и ц а 2

Результаты определения свинца
в стандартном образце гранита G -I (ГДР)

Содержание Pb (аттестован) %	Содержание Pb, полученное по предлагаемому методу, %		Относительная ошибка, %
0,0028	0,0030;	0,0025;	+7,14; -10,71
	0,0028;	0,0026;	$\pm 0,0$; -7,14;

Как следует из табл.2, сходимость результатов вполне удовлетворительная, что подтверждает правильность выбранного нами метода концентрирования. Нами проанализировано более 200 проб горных пород на содержание свинца по предлагаемой схеме. Содержание свинца в них составило от 0,001 до 0,008%.

Таким образом, предложенная нами схема концентрирования микроколичеств свинца методом соосаждения с фторидом кальция позволяет в 10 раз повысить чувствительность атомно-абсорбционного определения свинца (до 0,001%). Кроме того, предложенный метод концентрирования отличается малой трудоемкостью и не требует дорогостоящих дефицитных реагентов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бурнина А.Г., Фабрикова Е.А. В сб. "Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород", вып.2. Изд.ИМГРЭ, М., 1971, 65-70.
2. Джефферсон П. Химические методы анализа горных пород. "Мир", М., 1973, 277.
3. Новиков А.И., Гончарова Л.К. В сб. "Соосаждение с гидратированными оксидами", вып.1. Душанбе, 1972, 69-90.
4. Фабрикова Е.А., Бурнина А.Г., Родина С.Л. В сб. "Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород", вып.4. Изд. ИМГРЭ, М., 1973, 21-30.
5. Murphy I., Stockman H. - Atom. Absorpt Newslott, 1975, 14, N 2, 40-41. 6. Sinha B.C., Roy S.K. - Talanta, 1975, 22, N 9, 763.
7. Wedepole K.H. - Geochim. Cosmochim acta, 1956, 10, 69.

МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ХРОМАТОГРАФИИ
В АНАЛИЗЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для решения геохимических задач необходимо определение микрограммовых содержаний элементов в природном сырье. По данным А. П. Виноградова, молибден содержится в породах в количестве $2 \cdot 10^{-4}\%$, вольфрам - $9 \cdot 10^{-4}$, висмут - $2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-4}$. В настоящее время перед аналитиками часто стоят задачи определения компонентов, концентрация которых так мала, что обычные методы анализа недостаточно чувствительны и точны. В связи с этим возникает необходимость в предварительном концентрировании микрокомпонентов различными методами. Для концентрирования элементов широко используются методы соосаждения с органическими и неорганическими соосадителями [1, 2], а также упаривание и методы хроматографии. Действие многих неорганических соосадителей основано на явлении адсорбции. В качестве неорганических соосадителей часто используются трудно растворимые соединения с сильно развитой поверхностью основания: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, гидратированная двуокись марганца, сульфиды и др. Введение в анализируемый образец дополнительных элементов не всегда приводит к повышению чувствительности определения искомого компонента, так как получается большой сухой остаток.

Для концентрирования элементов широко рекомендуются методы соосаждения органическими реагентами [1, 2]. Механизм действия органических соосадителей сложен и изучен недостаточно полно. В то же время техника соосаждения микрокомпонентов довольно проста. Кроме того, органические реагенты могут быть легко удалены из осадков простым сжиганием, оставляя осажденные элементы в чистом виде. Это значительно облегчает выполнение анализа и обеспечивает возможность определения элемента любым известным методом.

Концентрирование висмута из разбавленных растворов можно проводить соосаждением сульфанилуксияном в присутствии роданида 6 X или же использовать способ соосаждения иодидного комплексного аниона висмута роданидом метилвиолета [1]. Оба реагента вместе с висмутом соосаждают до 26 других элементов. Для отделения большого числа соосажденных компонентов и дальнейшего концентрирования висмута возможно применение метода хроматографии на бумаге.

Выполнение анализа. Навеску горной породы I-2 грамма помещают в платиновую чашку и обрабатывают смесью концентрированных азотной и фтористоводородной кислот, взятых в отношении 1:1. После разложения образца удаляют фтористоводородную кислоту, а содержимое чашки растворяют в небольшом объеме азотной кислоты и смывают водой в стакан. Добавляют 10-15 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают раствор до полного растворения осадка и осаждают гидроокислы 25%-ным раствором аммиака. Осадок гидроокислов отфильтровывают, промывают на фильтре водой и растворяют в горячей соляной кислоте (1:1). Солянокислые растворы нейтрализуют по метилроту до pH=6 25%-ным раствором аммиака и при помешивании приливают 10 мл 0,8%-ного водного раствора сульфанилоксина и 20 мл 1%-ного раствора роданина 6 Ж. Раствор тщательно перемешивают и оставляют на ночь. На следующий день осадок отфильтровывают, обрабатывают промывной жидкостью, состоящей из смеси реагентов, сушат и озолят сначала на плитке, а затем в муфеле при температуре 600°C. Полученный остаток растворяют в смеси концентрированной азотной и соляной кислот, взятых в отношении 1:3, а затем раствор упаривают досуха. Осадок растворяют в 0,5-1 мл 1,5 Н.серной кислоты и добавляют небольшое количество сухой аскорбиновой кислоты для восстановления железа. Смесью тщательно перемешивают, накрывают стеклом и выдерживают около 60 мин. после чего весь раствор наносят на хроматографическую бумагу, размером 22 x 11 см, предварительно разрезав ее на 2-3 части.

Развитие хроматограмм осуществляют восходящим способом в плотно закрытой термостатируемой при температуре 32°C камере, содержащей 30 мл растворителя (96 мл ацетона и 4 мл 4%-ной азотной кислоты) в течение 12-15 минут. Хроматограмму извлекают, сушат и вырезают верхнюю зону, отступив от фронта растворителя вверх и вниз на 0,8-1 см. Полоску бумаги обрабатывают концентрированной серной кислотой, разрушают бумагу, отдымляют и сжигают оставшуюся массу на газовой горелке. Полученный осадок растворяют в небольшом объеме соляной кислоты (1:1), раствор упаривают, а полученные хлориды вновь растворяют в 2-3 каплях 1,5 Н.серной кислоты. Далее весь раствор капилляром наносят на хроматографическую бумагу размером 22 x 11 см, разрезанную на 9-10 полосок размером 1,5 x 9 см. Ширина щели между полосками 0,5 см. На 4 - 5 полос наносят исследуемые образцы, а на остальные - стандартные растворы висмута. Развитие хроматограмм выполняют в описанных

выше условиях. Зоны висмута проявляют тестированием пятен 6%-ным водноацетоновым раствором тиомочевины. Сравнивая желтую окраску пятен висмута со стандартными, полученными в тех же условиях, проводят визуальную количественную оценку. Если содержание висмута достаточно высокое, то определение элемента можно выполнять известными фотометрическими методами после первого концентрирования с органическими соосаждителями, либо после хроматографического разделения элементов. Методы определения висмута подробно описаны в монографии А.И.Бусева и в периодической литературе. Предварительное концентрирование висмута с органическими соосаждителями и последующим хроматографическим разделением позволяет определять элемент с чувствительностью $2 \cdot 10^{-5}\%$. В таблице I приведены некоторые данные наших определений.

Т а б л и ц а I

Содержание висмута в анализированных породах

Группа горных пород	Содержание висмута (%)	
	После ионообменного концентрирования	После соосаждения с органическими соосаждителями и хроматографии на бумаге
Гранитоиды	0,00005	0,00006
	0,0002	0,00025
	0,00004	0,00004
	0,00006	0,00005
	0,00005	0,00005
	0,00005	0,00005
Хлоритизированная порода	0,00006	0,00007
	0,0009	0,0009
	0,0003	0,00028
	0,0004	0,0004

Как видно из таблицы, данные, полученные из большой навески (ионообменное концентрирование), показывают хорошую сходимость с данными, полученными хроматографическим концентрированием и с органическими соосаждителями из навески 1 грамм.

Для концентрирования молибдена и вольфрама в породах было применено два способа: экстракция молибдена и вольфрама в виде их комплексов с α -бензоинноксимом; соосаждение с органическими соосаждителями - таннином с желатиной.

Экстракция молибдена и вольфрама с α -бензоиноноксिमом. α -бензоиноноксим (купрон) $C_{14}H_{13}NO_2$ образует с молибдатами и вольфраматами в кислых средах осадки неизвестного состава. При этом предполагают, что связь элементов осуществляется через атом кислорода с образованием шестичленных хелатных циклов, легко растворимых в органических растворителях — бензоле, толуоле, хлороформе [3]. Метод концентрирования молибдена и вольфрама основан на осаждении их с α -бензоиноноксимом с последующей экстракцией хлороформом [4]. При этом происходит не только концентрирование молибдена и вольфрама, но и отделение их от меди и железа, большие содержания которых затрудняют определение элементов. Полнота экстракции хлороформом комплексов молибдена и вольфрама с α -бензоиноноксимом была проверена на искусственных смесях стандартных растворов молибдена и вольфрама. Относительная ошибка извлечения не превышает 10%. Экстракция комплексных соединений проводилась из сернокислой среды хлороформом. После удаления хлороформа остатки использовались для хроматографического разделения и определения молибдена и вольфрама на бумаге.

Концентрирование молибдена и вольфрама путем соосаждения таннином с желатиной. Таннин представляет собой смесь веществ [5]. Этот реагент широко применяется в аналитической химии для отделения различных элементов, а также для концентрирования. Соосаждение молибдена и вольфрама таннином протекает в присутствии желатинизированных солянокислых растворов [6]. Метод прост в выполнении и позволяет не только соосадить микроколичества искомых компонентов, но и одновременно отделять молибден и вольфрам от многих мешающих элементов. Техника концентрирования сводится к получению осадка, фильтрованию его, прокаливанию и разделению молибдена и вольфрама методом распределительной хроматографии на бумаге. Определение молибдена и вольфрама проводится методом визуального колориметрирования на бумаге. Полнота соосаждения молибдена и вольфрама с таннином была проверена на искусственных смесях, а затем на природном сырье.

Для разделения и определения сконцентрированных элементов в зонах была использована смесь, состоящая из 90 мл ацетона, 5 мл 6M соляной кислоты и 5 мл 1M серной кислоты. В этом растворителе происходит не только полное разделение молибдена и вольфрама, но

и получение четких компактных зон элементов, позволяющих проводить визуальное колориметрирование элементов на бумаге путем сравнения со шкалой стандартов, нанесенных на хроматограмму одновременно с образцами.

Для идентификации зон элементов применялась спиртовая суспензия цинк дитиола [4]. Зоны молибдена окрашивались в зеленый цвет, вольфрам - в голубой. Открываемый минимум на бумаге составляет 0,1 мкг.

Выполнение анализа, первый способ. Навеску породы 0,1-1,0 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 1-2 мл серной кислоты, 6-8 мл фтористоводородной кислоты и проводят разложение. После того, как порода разложилась, тщательно удаляют фтористоводородную кислоту. К остатку добавляют 15-20 мл воды, нагревают до 70-80°C, растворяют соли и фильтруют в мерную колбу объемом 50 или 100 мл. В колбу вводят серную кислоту с таким расчетом, чтобы концентрация ее составляла 1-3%. В делительную воронку отбирают аликвоту 30 или 60 мл, вводят 2 мл 2%-ного спиртового раствора *o*-бензоиноксима и через 15 минут экстрагируют 5 мл хлороформа, встряхивая в течение 1 минуты. Экстракцию повторяют 2-3 раза. Экстракт собирают в стакан объемом на 50 мл, помещают на слабую плитку и осторожно удаляют хлороформ. Сухой остаток обрабатывают окисляющей смесью, состоящей из 2-3 мл концентрированной азотной кислоты, 5 капель концентрированной серной кислоты и 5 капель хлорной кислоты. Полученный раствор упаривают досуха и остаток прокалывают на открытой плитке 15-20 минут. Затем остаток дважды обрабатывают концентрированной соляной кислотой, каждый раз упаривая досуха. Сухой остаток хлоридов молибдена и вольфрама в стакане обрабатывают концентрированным раствором аммиака, упаривают до влажных солей, затем остаток растворяют в 0,5-1 мл горячего 10%-ного раствора аммиака, тщательно перемешивая содержимое стакана. Через 5 минут в тот же стакан приливают 0,5 мл - 1 мл 6M соляной кислоты (до полного растворения аммиачного осадка), тщательно перемешивают и через 5 минут наносят градуированным капилляром 0,01 мл раствора на полосы хроматографической бумаги. На 4-5 полос наносят стандартные растворы молибдена и вольфрама, на остальные - исследуемые пробы.

В качестве высаливателя применяли насыщенный раствор хлористого натрия, который наносился в виде поперечной черты под по-

лос образцов и стандартных растворов. Хроматограмму сушат на воздухе 15–20 минут, а затем выполняют процесс хроматографирования в термостатируемой камере, содержащей растворитель. После развития хроматограммы ее извлекают из камеры с растворителем и проявляют 0,4% спиртовой суспензией цинк дитиола. Окраска молибдена (VI) и вольфрама (VI) развивается при температуре 50–60°C, поэтому хроматограмму после проявления помещают на 3–5 минут в сушильный шкаф. При этом молибден проявляется в виде узких полос ярко зеленого цвета, вольфрам – в виде широких полос ярко голубого цвета. Через 30 минут содержание каждого элемента оценивают визуально, сравнивая со шкалой стандартов, полученной на том же листе бумаги. Стандартные растворы наносятся от 0,1 до 1,5 мкг в 0,01 мл.

Второй способ анализа. Навеску породы 0,1–1,0 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой и приливают 10 мл фтористоводородной кислоты, 10 мл азотной кислоты и нагревают на плитке до полного разложения пробы. Затем упаривают досуха и вновь обрабатывают 3 мл азотной кислоты до полного удаления фтористоводородной кислоты. Сухой остаток переносят водой и соляной кислотой в стакан емкостью 200 мл, упаривают при слабом нагревании на плитке досуха и еще раз обрабатывают концентрированной соляной кислотой до полного удаления азотной кислоты. Полученный остаток растворяют в 2,5 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мл воды, затем раствор нагревают до 50°C и при перемешивании приливают 10 мл 2%-ного водного раствора танина и 5 мл 1%-ного раствора желатин. При этом образуется белый хлопьевидный осадок, который быстро и хорошо коагулирует. На следующий день осадок отфильтровывают через плотный фильтр, сжигают и обрабатывают соляной кислотой. Остаток хлоридов используют далее для хроматографического разделения и определения молибдена и вольфрама таким же способом, как описано выше.

В табл. 2 приведены результаты анализа пород на молибден и вольфрам, выполненные различными методами: колориметрическим, соосаждением с танином, экстракцией α -бензойноксимных комплексов молибдена и вольфрама. Как видно из таблицы, результаты показывают хорошую сходимость между собой.

Применение органических соосаждителей позволяет быстро и просто выделять сконцентрированные элементы в чистом виде, сбрасывать мешающий солевой состав и достаточно надежно выполнять разделение элементов.

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа пород
на молибден и вольфрам, %

Определяемый компонент	Колориметрический метод	Метод б.х. с экстрак. ϕ -бензоин.	Метод б.х. с соосажден. танином
Молибден	0,0015	0,0010	0,0013
Вольфрам	0,2200	0,0200	0,0200
Молибден	0,0035	0,0030	0,0033
Вольфрам	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Молибден	0,0015	0,0012	0,0010
Вольфрам	0,0080	0,0080	0,0080
Молибден	0,0050	0,0040	0,0046
Вольфрам	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Молибден	0,0015	0,0013	0,0015
Вольфрам	0,0180	0,0150	0,0160

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кузнецов В.И.—Журнал анал.хим., 9, в.4, 1954, 199.
2. Мясоедова Г.В.—Журнал анал.хим. 21, в.5, 1966, 638.
3. Перрин Д. Органические аналитические реагенты, изд-во "Мир", М., 1967.
4. Розбианская А.А. Сб. "Методы химического анализа горных пород и минералов. М., Изд-во "Наука", 1973.
5. Органические реактивы для неорганических ионов. Краткий справочник НИИТЭХИМ, М., 1970.
6. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М., Изд-во "Недра", 1970.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Р.П. Тихоненкова, Н.Г. Шумяцкая, М.Е. Казакова. О стронциевом бербанките и группе бербанкита.	3
Е.И. Семенов, Е.П. Зарубеева. Стоимостная оценка щелочных пород	12
А.П. Хомяков, М.Е. Казакова, Т.А. Абрамова, Р.А. Александрова, В.В. Капцов. Поведение минералов группы келдышита при кислотной обработке	14
Л.Г. Логинава, Р.М. Арапова. Применение малого камерного электрода и реакции иодирования для повышения чувствительности и точности спектрального определения халькофильных элементов в силикатах	19
Л.И. Сердобова, Н.А. Большакова. Спектральный анализ сульфидных минералов на квантометре ДФС-36	40
Л.Г. Логинава, Э.Т. Катаева, М.М. Малашкина. Исследование условий определения редких земель в вольфрамитах методами спектрального и химического анализа..	49
И.С. Разина, Н.Н. Короткова, Л.П. Юнаш. Определение микроколичеств свинца в горных породах.....	65
М.Е. Викторова, К.Г. Исаева. Методы концентрирования и хроматографии в анализе редких элементов	69

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ
И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ
Утверждено к печати
Институтом минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Редакторы: Т.И. Нефелова, Э.Э. Верник
Подписано к печати 31 января 1978 г.
Т-02819. Объем 5 л. Тираж 300. Заказ 4
формат 60x90 1/16. Цена 35 коп.

Ротапринт ИМГРЭ

УДК 549.743

О стронциевом бербанките и группе бербанкита. Тихоненкова Р.П., Шумицкая Н.Г., Казакова М.Е. В сб. "Новые данные по минералогии и минералогическим методам исследования". Изд. ИМГРЭ, 1977.

В массивных нефелиновых сиенитах найдена существенно стронциевая разновидность бербанкита. Намечаются изомерные ряды стронциевый бербанкит - бербанкит - берлиевый бербанкит и бербанкит - кальциевый бербанкит.

Табл. 5, библи. 12 названий.

УДК 553.04

Стоимостная оценка щелочных пород. Семенов Е.И., Зарубеева Е.П. В сб. "Новые данные по минералогии и минералогическим методам исследования". Изд. ИМГРЭ, 1977.

По сравнению с обычными главными породами земной коры, алпаиновые нефелиновые сиениты и щелочные граниты имеют гораздо большую потенциальную стоимость (в основном, за счет редких элементов).

Табл. 1.

УДК 549

Поведение минералов группы кельдынита при кислотной обработке. Хомяков А.П., Казакова М.Е., Абрамова Т.А., Александрова Г.А., Капцов В.В. В сб. "Новые данные по минералогии и минералогическим методам исследования". Изд. ИМГРЭ, 1977.

Обработка кельдынита кислотами приводит к существенному декантонированию минерала, удалению из него натрия.

Табл. 2, библи. 6 названий.

УДК 543.42:553:549.3/5+543.42:546.65

Применение малого камерного электрода и реакции нитрирования для повышения чувствительности и точности спектрального определения халькофильных элементов в силикатах. Догнинова Л.Г., Аралова Г.М. В сб. "Новые данные по минералогии и минералогическим методам исследования". Изд. ИМГРЭ, 1977.

Разработан метод количественного спектрального определения группы халькофильных элементов для мономинеральных фракций силикатного состава (мусковиты, кварцы, флогопиты, полевые шпаты и др.)

Табл. 7, илл. 2, библи. 34 названия.

УДК 543.42:553:549.3

Спектральный анализ сульфидных минералов на квантометре ДФ0-36. Сердобова Л.И., Большакова Н.А. В сб. "Новые данные по минералогии и минералогическим методам исследования". Изд. ИМГРЭ, 1977.

Исследуется возможность совместного определения расширенной группы элементов-примесей в галенитах, сфалеритах, пиритах и свинцово-цинковых концентратах по единой системе эталонов.

Табл. 4, илл. 4, библи. 8 названий.

УДК 543.42:553:549.3/5+543.42:546.65

Исследование условий определения редких земель в вольфрамитовых методами спектрального и химического анализа. Догнинова Л.Г., Катаева З.Т., Малашкин М.И. В сб. Новые данные по минералогии и минералогическим методам исследования". Изд. ИМГРЭ, 1977.

Разработан прямой метод количественного спектрального определения редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в мономинеральных фракциях вольфрамитов. Изучены условия химического концентрирования редких земель из вольфрамитов.

Табл. 10, илл. 3, библи. 17 названий.

35 коп.

2502